Министерство образования и науки РФ Российская Академия наук Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Научный совет РАН по физике конденсированных сред Санкт-Петербургский научный центр РАН Институт физики твердого тела РАН Санкт-Петербургский академический университетнаучно-образовательный центр нанотехнологий РАН при поддержке и участии Российского фонда фундаментальных исследований Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга Межрегионального Союза научных и инженерных общественных объединений

Труды

международной научно-технической конференции

Нанотехнологии функциональных материалов

(**НФМ' 2014**) 24–28 июня 2014

Proceedings

of the International Scientific and Technical Conference Nanotechnologies of Functional Materials (NFM' 2014) June 24–28, 2014



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

НАНОТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (НФМ'14)

ТРУДЫ международной научно-технической конференции

24-28 июня 2014 года

NANOTECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS (NFM'14)

PROCEEDINGS of the International Scientific and Technical Conference

Juni 24-28, 2014

Санкт-Петербург Издательство Политехнического университета 2014

Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'14): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2014. 437 с. Nanotechnologies of functional materials (NFM'14).

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

Все материалы тематически укладываются в следующие направления:

1. Физико-химические особенности наноструктурного состояния;

2. Аморфные, нанокристаллические и наноструктурные металлические материалы;

3. Наноструктурные порошки, композиционные, керамические материалы и покрытия;

4. Нанобиотехнологии функциональных материалов;

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

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

Доклады опубликованы в авторской редакции.

Организаторы конференции

Российская Академия наук Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН Научный совет РАН по физике конденсированных сред Санкт-Петербургский научный центр РАН Институт физики твердого тела РАН Санкт-Петербургский институт информатики и автоматизации РАН Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Санкт-Петербургский академический университетнаучно-образовательный центр нанотехнологий РАН

при поддержке

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

Conference Organizers

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

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

Организационный комитет	Organizing Committee						
Председатель	<u>Chairman</u> :						
члк. РАН Рудской А.И.	Corresponding Member of RAS						
	Prof. A.I. Rudskoy						
Организационный комитет	Organizing Committee members						
проф. Бетехтин В.И. (Санкт-	• V.I.Betekhtin Prof. , Saint Petersburg						
Петербург)							
д.т.н. Гордеев С.К. (Москва)	S.K.Gordeev Dr.Sc., Moscow						
проф. Золотов А.М. (Санкт-	A.M. Zolotov Prof., Saint Petersburg						
Петербург)							
проф. Вахрушев С.Б. (Санкт-	S.B. Vakhrushev Prof., Saint						
Петербург)	Petersburg						
проф. Коджаспиров Г.Е. (Санкт-	G.E. Kodzhaspirov Prof., Saint						
Петероург)	Petersburg						
проф. Родныи П.А. (Санкт-	P.A. Rodny Prof. Saint Petersburg						
Петероург)							
проф. Колоасников Н.1. (Санкт-	N.G. Kolbasnikov Prof., Saint						
rect Verefree D.D. (Court	V V Vouchley Drof Soint Detershore						
проф. Кораолев В.В. (Санкт-	B.B. (Cahkt- V.V. Korablev Prof., Saint Petersburg						
	A A Donovich Prof Saint Potorsburg						
проф. Попович А.А. (Санкт-	A.A. ropovicii rioi., Saint reteisourg						
$\Pi = \Pi =$	OV Tolochko Prof Saint Petersburg						
Петербург)	O.v. Tolociko 1101., Saint 1 etersburg						
проф Цеменко ВН (Санкт-	V N Tsemenko Prof Saint Petersburg						
Петербург)	v.iv. Isemenko i ioi., Sunt i eteisburg						
Зарубежные члены оргкомитета	Foreign members						
проф. Б А. Беренс (Германия)	Prof B - A Behrens (Germany)						
проф. Х. Даннингер (Австрия)	Prof. H. Danninger (Austria)						
проф. П. Дракатос (Греция)	Prof. P. Drakatos (Greece)						
проф. Х. Дыя (Польша)	Prof. H. Dyja (Poland)						
проф. Н. Собчак (Польша)	Prof. N.Sobchak (Poland)						
ак НАН Белоруссии Витязь П.А.	Prof. P.A. Vityaz' (Belarus)						
члк. НАН Украины Варюхин В.Н	Prof. V.N. Varyukhin (Ukraine)						
члк. НАН Украины Мильман Ю.В.	Prof. Yu.V. Milman (Ukraine)						
ак. НАН Украины Фирстов С.А.	Prof. S.A. Firstov (Ukraine)						
проф. Е. Кауппинен (Финляндия)	Prof. E. Kauppinen (Finland)						
д-р Ли Донг Вон (Юж. Корея)	Dr. Lee Dong Won (S.Korea)						

РАЗДЕЛ 1

Физико-химические особенности наноструктурного состояния

ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ Al₂O₃ ПОСЛЕ В-ОБЛУЧЕНИЯ

Д.В. Ананченко, С.В. Звонарев, В.С. Кортов

Россия, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» ananchenko.daria@mail.ru

Al₂O₃ NANOSTRUCTURED CERAMICS THERMOLUMINESCENCE AFTER B-IRRADIATION

V.S. Kortov, S.V. Zvonarev, D.V. Ananchenko

Abstract

This paper presents the study of thermoluminescence of nanostructured ceramics Al_2O_3 synthesized at different annealing parameters. The Al_2O_3 compacts were prepared by pressing aluminum oxide nanopowders with a particle size of 50-70 nm. Nanostructured ceramics were synthesized by annealing in vacuum at temperatures of 1500-1700 °C, the annealing time ranged from 30 minutes to 3 hours. The samples were irradiated by β -radiation source 90 Y/ 90 Sr. The TL glow curves show a prominent peak at around 410 K and high-temperature peak at 600 K. The peak at 410 K is found to be sensitive for high exposures of β -radiation and has linear dose response in the range of 0,032-200 Gy.

Одним из перспективных направлений развития высокодозной дозиметрии является использование в качестве детекторов ионизирующих излучений наноструктурных термолюминофоров, в частности Al_2O_3 , монокристаллический аналог которого успешно применяется в качестве термолюминесцентного детектора для индивидуальной дозиметрии. Целью работы являлось исследование термолюминесцентных и дозиметрических свойств наноструктурной керамики Al_2O_3 .

Наноструктурная керамика синтезирована при отжиге компактов в вакуумной электропечи СНВЭ-9/18 при температурах 1500-1700 °С и времени отжига от 30 мин до 3 часов. Компакты изготовлены статическим прессованием высокочистого нанопорошка α - Al_2O_3 с размером частиц 50-70 нм под давлением 8-9 H/см².

Измерение термолюминесценции (ТЛ) выполнено в интервале температур 323-673 К на экспериментальном стенде со скоростью нагрева – 2 К/с. Для определения зависимости параметров пика ТЛ от поглощенной дозы образцы предварительно облучались дозами 0,032-2000 Гр источником β-излучения ⁹⁰Y/⁹⁰Sr с мощность дозы 32 мГр/мин.

На рисунке 1 представлены кривые ТЛ наноструктурной керамики Al_2O_3 , синтезированной при T=1700 °C и времени отжига 30 мин, после β -облучения дозами 92 Гр, 178 Гр и 462 Гр. Кривые ТЛ исследуемого образца имеют дозиметрический пик при T=410 К и высокотемпературный пик ТЛ при T=600 К. С ростом дозы облучения наблюдается увеличение интенсивности дозиметрического и высокотемпературного пиков, а также смещение максимума указанных пиков в область более низких температур.

С увеличением температуры отжига нанокерамики Al_2O_3 растет интенсивность пиков ТЛ (Рисунок 2). Зависимость интенсивности дозиметрического пика от дозы β -облучения у нанокерамики Al_2O_3 , синтезированной при T=1700 °C (30 мин.), линейна в интервале доз 0,32-200 Гр, тогда как у образцов, отжиг которых проводился при более низких температурах данный диапазон составляет 2-100 Гр.



Рис. 1. Кривые ТЛ после β-облучения дозами 92 Гр (1), 178 Гр (2) и 462 Гр (3) наноструктурной керамики *Al*₂*O*₃, отожженной при T=1700 °C, 30 мин.

Высокотемпературный пик при T=600 К начинает формироваться при дозе β-облучения больше 10 Гр. Его интенсивность линейно растет в интервале доз 13-100 Гр у наноструктурной керамики, отожженной при T=1700 °C, 30 мин. У образцов, синтезированных при T=1600 °C и T=1500 °C интервал линейности дозовой зависимости: 15-100 Гр и 19-100 Гр соответственно (Рисунок 2.b). Таким образом, у высокотемпературного пика ТЛ при 600 К более узкий интервал регистрируемых доз, при этом максимальная измеряемая доза не зависит от режимов синтеза.



Рис. 2. Дозовые зависимости интенсивности пика ТЛ при T=410 К (а) и T=600 К (b) наноструктурной керамики *Al*₂*O*₃, отожженной при T=1500 °C, 3 ч (1); T=1600 °C, 1 ч (2); T=1700 °C, 30 мин. (3)

В ходе проведенных исследований установлено, что увеличение температуры при синтезе наноструктурной керамики Al_2O_3 сопровождается ростом интенсивности дозиметрического пика ТЛ при T=410 К и высокотемпературного пика при T=600 К. Для пика при T=410 К наблюдается расширение диапазона линейности дозовой зависимости. Максимальная интенсивность дозиметрического пика наблюдается у образца керамики, отожженного при T=1700 °C в течение 30 мин. Данный эффект связан с тем, что увеличение температуры синтеза наноструктурной керамики Al_2O_3 приводит к росту количества кислородных вакансий в образце, являющихся ловушками электронов и участвующих в ТЛ. Синтезированную при указанном режиме наноструктурную керамику можно отнести к функциональным материалам люминесцентной дозиметрии.

МОГУТ ЛИ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ?

Андриевский Р.А.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, <u>ara@icp.ac.ru</u>

COULD NANOMATERIALS BE USED AT EXTREMES? Andrievski R.A.

Наличие многочисленных поверхностей раздела, присутствие неравновесных фаз и сегрегаций, а также остаточных напряжений – всё это определяет неравновесное состояние наноматериалов, что также обуславливает и существенное повышение их физико-механических свойств и заставляет уделять значительное внимание сохранению их стабильности. Проблема стабильности наноматериалов представляется очень важной, имея в виду непрерывное возрастание требований к условиям работы современных и будущих устройств техники, а также медицинских и биологических объектов. Аэрокосмическая техника и энергетика могут развиваться лишь при создании новых материалов, могущих функционировать при все более высоких термических, радиационных, деформационных и коррозионных воздействиях. Однако из общих соображений очевидно, что термические, деформационные, коррозионные и радиационные воздействия, приводя к рекристаллизации, гомогенизации, релаксации и др. явлениям, могут сопровождаться большей или меньшей эволюцией наноструктуры (а иногда и её аннигиляцией) и нежелательным снижением уровня свойств наноматериалов.

В докладе проанализированы возможности использования консолидированных наноматериалов при высоких температурах, в условиях радиационного облучения, при деформационных и коррозионных воздействиях [1-6]. Рассмотрены особенности высокотемпературного поведения наноматериалов и обращено внимание на возможности теоретических оценок их термической стабильности. Применительно к созданию ядерных реакторов синтеза и деления нового поколения обобщены данные о результатах облучения металлическими и газовыми ионами на ускорителях, а также нейтронами в реакторных условиях наноматериалов на основе металлов, сталей и соединений типа оксидов, нитридов, карбидов и интерметаллидов. Обращается внимание на различное поведение под облучением консолидированных (объемных) наноматериалов и изолированных наночастиц, а также на такую особенность наноматериалов, как аномальный рост зерен.

На примере меди, титана и нержавеющей стали обобщены данные о влиянии наноструктуры на усталостную прочность. Для железохромистых сплавов и никеля рассматривается различная роль наноструктуры в процессах окисления.

В целом имеется немало примеров применения наноматериалов в экстремальных температурных и радиационных условиях, а также при деформационных и коррозионных воздействиях. Всё это создает предпосылки для расширенного использования наноматериалов в новых перспективных областях техники. Однако многие аспекты, связанные с долговременной стабильностью, предотвращением аномального роста зерен, выбором оптимальной начальной наноструктуры и др., нуждаются в дополнительных экспериментальных и теоретических исследованиях. Важную роль в создании наноматериалов, толерантных к воздействию экстремальных условий, играют такие технологические методы их получения, как интенсивная пластическая деформация и механосинтез с последующей высокотемпературной экструзией.

Литература

- 1. Андриевский Р.А. Могут ли консолидированные наноматериалы использоваться в экстремальных условиях? Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 35-41.
- 2. Андриевский Р.А. Влияние облучения на свойства наноматериалов. Физика металлов и металловедение. 2010. Т. 110. № 3. С. 243-254.
- 3. Андриевский Р.А. Радиационная стойкость наноматериалов. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 5-6. С. 34-42.
- 4. Андриевский Р.А. Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноматериалов с окружающей средой. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 491-504.

- 5. Andrievski R.A.. Review of thermal stability of nanomaterials Journal of Materials Science. 2014. V. 49. № 4. P. 1449-1460.
- 6. Андриевский Р.А. Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов. Успехи химии. 2014. Т. 83. № 4.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TLIN_{1-X} CR_XS_2 (X = 0.005)

¹Асадов М.М., ²Мустафаева С.Н. ¹Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку ²Институт физики НАН Азербайджана, Баку E-mail: mirasadov@gmail.com

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND X-RAY DOSIMETRY OF TLIN_{1-X}CR_XS₂ (X = 0.005)

¹Asadov M.M., ²Mustafaeva S.N.

¹Institute of Chemical Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku ²Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku E-mail: mirasadov@gmail.com

Abstrac. TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x = 0.005) solid solutions with a tetragonal structure were synthesized and their roentgendosimetry was studied. The X-ray sensitivity of studied crystal regularly decreases with an increase in the dose rate and the accelerating voltage in the range $(0.18-2.03)\times10^{-11}$ A·min/(V·R). The dependence of the steady-state X-ray current on the dose rate can be adequately described by a power law.

Развитие современных электронных технологий стимулирует интерес к получению эффективных полупроводниковых материалов, характеризующихся сильно чувствительными электрическими и магнитными свойствами, что может приводить к новым физическим эффектам. В этом плане большое внимание уделяется перспективным полупроводникам на основе TIBX₂ (B = Ga, In; X = S, Se, Te), свойства которых можно варьировать в широком диапазоне с помощью замещения катиона и аниона.

Соединение TIInS₂, которое образуется в системе TIS-InS (рис. 1), выделяется среди других аналогов из-за его высокой фоточувствительности, фазового упорядочения в сочетании с полупроводниковой проводимостью. Изоморфные замещения на обоих катионных и анионных участках TIInS₂ возможны в широком диапазоне концентраций.



Рис. 1. Уточненная фазовая диаграмма системы TIS-InS.

При соотношении компонентов 1:1 образуется соединение TlInS₂, которое плавится при 1038±3К конгруэнтно; максимум ликвидуса на диаграмме состояния смещен на 0.5 мол.% в обе стороны от стехиометрического 1:1. Это связано с тем, что на основе TIInS₂ образуется область гомогенности, доходящая до 8,0 мол.%. При 905 К TlInS₂ подвергается фазовому превращению. Оба исходных компонента InS и TIS системы образуются по перитектической реакции. Температуры перитектического образования и соответствующих стехиометрическим составам ликвидусов соединений составляют для TIS 503 и 573 К, а для InS – 956 и 970 К, соответственно.

Полученные на основе $TlInS_2$ твердые растворы замещения могут проявлять полупроводниковое поведение, сохраняя при этом также, например, ферромагнитные свойства. Одним из интересных и в то же время малоизученных примесей замещения является хром Cr, который может быть размещен в катионных позициях кристаллической структуры $TlInS_2$. Наши данные о способности хрома заменить позиции In в $TlInS_2$ свидетельствует о формировании твердых растворов $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$.

С целью изучения рентгенодозиметрических характеристик образцов был синтезирован твердый раствор $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x = 0.005), в котором хром замещает позици In в кристалле.

Твердые растворы были синтезированы из элементарных металлов Tl, In, Cr марки OCЧ и серы OCЧ 16-5. Образцы были взвешены и размещены в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 10^3 Па. Синтез образцов осуществляли в электропечи, где температуру повышали ступенчато. Температуры синтеза и отжига TlIn_{1-x}Cr_xS₂ выбирали исходя из фазовой диаграммы системы TlS- InS. После выдержки при температуре плавления TlInS₂ 1041 К образцы были охлаждены до 673 К и отожжены в течение 1 дня, с последующим охлаждением до комнатной температуры в печи. Полученные образцы были идентифицированы методами (ДТА и РФА).

Фазовый состав полученных поликристаллических образцов был определен с помощью РФА (ДРОН-2; Ni-фильтр; CuK_α- излучение; скорость сканирования 1 град/мин). Дифрактограммы были индицированы с использованием известных для системы Tl-In-S структурных данных по порошковой дифракции. Параметры решетки образцов были уточнены методом наименьших квадратов путем подгонки. Установлено, что полученные образцы TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.005) были однофазными и кристаллизуются в тетрагональной структуре со следующими элементарными параметрами кристаллической решетки: a = 7.672; b = 7.723; c = 30.186 Å; $\beta = 90°10'$; z = 16. Это согласуется с тем, что эффективный ионный радиус In³⁺ (0,76 Å) мало отличается от октаэдрических радиусов Cr³⁺ (0,755 Å) и Cr⁴⁺ (0,55 Å), что благоприятно для формирования твердых растворов.

Методом Бриджмена-Стокбаргера были выращены монокристаллы $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x = 0.005). Образец монокристалла для измерений готовили в виде пластины; постоянное электрическое поле (U) прилагали к образцу вдоль естественных слев кристалла, а рентгеновские лучи падали вдоль оси-С кристалла. В качестве контактного материала была использована Ag паста. Толщина кристаллов была 200 мкм. Зарегистрированный спектр энергии рентгеновских лучей составлял 25-50 кэВ; диапазон измеренной мощности дозы облучения был 0.78-78.05 Р / мин.

Изучена зависимость коэффициента рентгеночувствительности от мощности дозы для монокристалла $Tlln_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ (U = 15,3 B) при различных ускоряющих напряжениях на трубке: Va = (1) 25 (2) 30 (3) 35 (4) 40 (5) 45 (6) 50 кэВ. T = 300 К (рис. 2).



Рис.3.

Изучена также зависимость тока от дозы облучения монокристалла $TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ при различной жесткости рентгеновских лучей: (1) 25 (2) 30 (3) 35 (4) 40 (5) 45 (6) 50 кэВ (рис. 3). Анализ экспериментальных результатов показал, что рентгеночувствительность кристалла $TIIn_{0.995}Cr_{0.005}S_2$ закономерно уменьшается с увеличением мощности дозы и ускоряющего

напряжения: в диапазоне $(0.18-2.03) \times 10^{-11}$ А·мин/(В·Р). Зависимость стационарного рентгеновского тока от мощности дозы адекватно описывается степенным законом: $\Delta I_{F,0} \sim E^{1/2}$.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЁВ ДИОКСИДА ТИТАНА Барышникова М.В., Петров А.С., Филатов Л.А., Александров С.Е.

Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, baryshnikovamarina@gmail.com

Диоксид титана, являясь широкозонным полупроводником, представляет интерес как перспективный материал для создания чувствительных элементов газовых сенсоров [1–5]. Применение диоксида титана в качестве активного элемента газовых сенсоров основано на изменении поверхностного сопротивления полупроводника вследствие адсорбции молекул газа на его поверхности. Наиболее распространено использование сенсоров на основе диоксида титана для контроля содержания в атмосфере таких газов как пары этанола, аммиак, угарный газ, диоксид азота и водород. Создание газовых сенсоров этанола необходимо для точного определения содержания алкоголя в крови по анализу выдыхаемого воздуха. Поэтому актуальной задачей в данной области является создание миниатюрных сенсоров на пары этанола с низкой себестоимостью, высокой чувствительностью и селективностью.

Целью данной работы было исследование газочувствительных свойств по отношению к парам этилового спирта слоёв диоксида титана, характеризующихся различной морфологией и фазовым составом.

В данной работе слои диоксида титана получали методом химического осаждения из газовой фазы. Методика получения, а также влияние условий осаждения на строение формируемых слоёв, подробно описаны в [6]. Сенсорные свойства диоксида титана по отношению к парам этанола исследовались на трёх образцах, отличающихся морфологией и соотношением кристаллической и аморфной фаз (таблица 1). Методика оценки сенсорной активности заключалась в определение величины отклика – отношения электрической проводимости слоя ТіО₂ в воздухе, содержащем пары этилового спирта, к его проводимости в чистом воздухе. Для исследования сенсорных свойств полученных покрытий из диоксида титана был сконструирован специальный стенд, схема которого представлена на рисунке 1. В качестве образцов использовались непроводящие подложки (кварцевые пластины размером 23×12×2 мм) со слоем TiO₂ толщиной 80 нм. На поверхность диоксида титана методом магнетронного напыления были нанесены прямоугольные контактные площадки из сплава Au-Cr. Расстояние между контактами составляло 2 мм, размеры контактных дорожек были 12×2 мм. Поскольку для эффективной работы полупроводниковых газовых датчиков требуется их нагрев, образцы помещались в трубчатую печь сопротивления.

Образец	Структура
C-1	Преимущественно аморфный, с включениями кристаллической фазы со структурой анатаза
C-2	Аморфный, с включениями кристаллической фазы со структурой анатаза
C-3	Преимущественно кристаллический (анатаз)





Рисунок 1 – Схема измерительного стенда

Исследование образцов при температурах ниже 150 °С показало, что в этих условиях чувствительность к этанолу низка. Существенное изменение сигнала наблюдалось в интервале температур 175–300 °С (рисунок 2). Как видно, образцы С-1 и С-2 демонстрируют меньшие значения величины отклика и их зависимость от температуры чувствительного элемента по сравнению с образцом С-3. Образец С-2 в целом характеризуется более высоким значением отклика, чем образец С-1. Для образца С-3 температурная зависимость отклика имеет максимум в диапазоне 200–250 °С.

Поскольку образцы C-1 и C-2 имеют преимущественно аморфное строение, а образец C-3 характеризуется высоким содержанием кристаллической фазы. Можно предположить, что именно возрастание её доли в составе образца приводит к увеличению чувствительности и селективности чувствительного элемента сенсора. Типичный вид зависимости величины отклика от времени, из которой затем рассчитывались время отклика и время восстановления, показан на рисунке 3. Полученные результаты показали, что время отклика исследованных образцов составляло 6-9 с и слабо зависело от температуры эксперимента, парциального давления этилового спирта и строения слоя диоксида титана. Время восстановления зависело от температуры эксперимента, парциального давления этилового спирта и строения слоя диоксида титана. Время восстановления зависело от температуры эксперимента, парциального давления этилового спирта и строения слоя диоксида титана. Время восстановления зависело температуры эксперимента, при этом характер зависимости отличался для разных образцов. Так, для чувствительных элементов сенсоров, активный слой которых имеет преимущественно аморфное строение (образцы C-1 и C-2), время восстановления было максимальным в диапазоне температур 225–275 °C. Для сенсора на основе кристаллического TiO₂ (образец C-3) время восстановления уменьшалось с увеличением температуры.



30 **C-3** Отношение проводимостей 25 время 20 восстановления 15 C-1 10 время отклика 5 20 c 12 c 0 20 30 50 Ó 10 40 60 Время, с

Рисунок 2 – Температурная зависимость величины отклика для разных образцов и парциального давления паров этанола 20 Па

Рисунок 3 – Зависимость отклика при температуре 250°С и парциальном давлении этанола 20 Па

Высокая чувствительность образца С-3 и яркая её зависимость от температуры позволяет предположить, что полученный материал может оказаться перспективным в качестве селективного сенсорного материала на этанол.

ЛИТЕРАТУРА:

[1] Karunagaran B., Uthirakumar P., Chung S.J., Velumani S., Suh E.-K. TiO₂ thin film gas sensor for monitoring ammonia // Materials Characterization.–2007.–V.58.–P.680–684.

[2] Wang C., Yin L., Zhang L., Qi Y., Lun N., Liu N. Large scale synthesis and gas-sensing properties of anatase TiO_2 three-dimensional hierarchical nanostructures // Langmuir.-2010.-V.26.- N $^{0}15$.-P.12841-12848.

[3] Haidry A.A., Schlosser P., Durina P., Mikula M., Tomasek M., Plecenik T., Roch T., Pidik A., Stefecka M., Noskovic J., Zahoran M., Kus P., Plecenik A. Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO₂ thin films // Central European Journal of Physics.–2011.–V.9.–№5.–P.1351–1356.

[4] Yüce A., Saruhan B. Al-doped TiO_2 semiconductor gas sensor for NO_2 -detection at elevated temperatures // Proceedings of the IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors.– 2012.–P.68–71.

[5] Lin H.-M., Keng C.-H., Tung C.-Y. Gas-sensing properties of nanocrystalline TiO₂ // Nanostructured Materials.-1997.-V.9.-P.747-750.

[6] Барышникова М.В., Александров С.Е., Филатов Л.А., Берберов А.Б. Кинетические закономерности осаждения тонких пленок диоксида титана их газовой фазы, содержащей тетраизопропилат титана // Журнал общей химии. – 2013. – Т.83. – №8. – С.1367–1371.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КУПРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Антонова Н.А.

Россия, Сибирский федеральный университет, Красноярск E-mail: <u>antluba@mail.ru</u>

HIGH-TEMPERATURE HEAT CAPACITY OF LANTHANIDE CUPRATES Denisova L.T., Chumilina L.G., Antonova N.A.

The effect of temperature on the heat capacity of cuprates of Ln_2CuO_4 (La - Gd, with the exception of Pm and Ce) and $Ln_2Cu_2O_5$ (Tb-Lu) was investigated by the differential scanning calorimetry. Extrapolation equations were obtained and the thermodynamic properties weare determined. It was found that the specific heat capacity of lanthanide cuprates changed appropriately depending on the ion radii similar to the relevant oxides.

В течение длительного времени не ослабевает внимание исследователей к купратам лантаноидов. Ввиду большого количества элементов подгруппы лантана экспериментально подобрать условия синтеза таких купратов довольно сложно. Положение осложняется тем, что в системах Ln_2O_3 -CuO (Ln = La - Lu) образуются разные соединения: Ln_2CuO_4 (La - Gd), $Ln_2Cu_2O_5$ (Gd - Lu). Для оптимизации условий получения таких соединений необходимо изучение их физико-химических свойств. Термодинамическое изучение синтеза различных веществ возможно лишь при наличии баз термодинамических данных, которые часто для новых материалов отсутствуют. В ряде работ отмечено, что для сложных купратных систем достаточно остро ощущается недостаток экспериментальных данных, которые позволили бы рассчитать фазовые диаграммы. Сведения о температурной зависимости теплоемкости и других термодинамических свойств подобных фаз позволяют проводить термодинамические расчеты для оптимизации процессов их синтеза.

В работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter, NETZSCH) исследовано влияние температуры на теплоемкость купратов Ln_2CuO_4 (La – Gd, исключая Pm и Ce) и Ln₂Cu₂O₅ (Tb - Lu). Проводили по три исследования ДСК со скоростью нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин для базы, сапфира (эталон) и образца. Использовали керамические образцы Ln₂CuO₄ и Ln₂Cu₂O₅, которые были получены твердофазным синтезом, а именно, спеканием соответствующих оксидов лантаноидов с оксидом меди (II) при 1273 К. Условия синтеза для каждого соединения подобраны индивидуально. Контроль полученных образцов рентгенофазового анализа проводился с использованием (X'Pert Pro, PANAlytical). Экспериментальные данные измерения теплоемкости обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Полученные температурные зависимости молярной теплоемкости аппроксимировали при помощи лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 по уравнению [1]

$$C_{P} = a + bT + cT^{-2} + dT^{2} + eT^{-3} + fT^{3} + gT^{-0.5} + hT^{-1} + i\ln(T),$$

которое являясь унифицированным, позволило получить более точную зависимость теплоемкости от температуры. В результате применения процедуры регрессии были получены коэффициенты уравнения (таблица). Можно отметить следующее: рассчитанные коэффициенты приводят к частным случаям обобщенного уравнения. Так $C_p = f(T)$ в области исследованных температур для $Lu_2Cu_2O_5$, $Er_2Cu_2O_5$, $Tb_2Cu_2O_5$ описываются линейной зависимостью; Yb_2Cu_2O_5, Tm_2Cu_2O_5, Ho_2Cu_2O_5, Gd_2CuO_4, Sm_2CuO_4, – классическим уравнением Майера – Келли; Dy_2Cu_2O_5, Eu_2CuO_4, Nd_2CuO_4 – уравнением, представленным в [2]; Pr_2CuO_4 – уравнением Хааса – Фишера. Полученные зависимости теплоемкости от температуры по известным термодинамическим уравнениям позволили рассчитать термодинамические свойства всех соединений Ln_2CuO_4 и $Ln_2Cu_2O_5$.

Можно отметить, что зависимости $C_p = f(T)$ всех исследованных купратов лантаноидов не имеют экстремумов, кроме La₂CuO₄ и Gd₂CuO₄ (рис. 1). Видно, что на зависимостях $C_p = f(T)$ имеются четкие экстремумы при температурах 526 К (La₂CuO₄) и 590 К (Gd₂CuO₄). Непрерывное изменение теплоемкости для этих соединений в области экстремума может свидетельствовать о переходе второго рода [3, 4]. Кроме того, достаточно выраженная λ – образная форма пика теплоемкости говорит о влиянии термодинамических флуктуаций в теплоемкость в области фазового перехода. Величина скачка C_p в области этого перехода для La₂CuO₄ составляет ΔC_p (T_{max}) ~ 7 Дж/(моль·K), для Gd₂CuO₄ - 5 Дж/(моль·K), а ширина перехода $\Delta T \approx 140$ К и ≈ 170 К соответственно. Полученное значение ΔT для экстремума кривой $C_p = f(T)$ достаточно велико, что, согласно [4], свидетельствует о переходе второго рода, т.к. для переходов первого рода пик теплоемкости очень узкий с шириной порядка 10 К.

Соединение	Температур-	Коэффициенты уравнения								
	ный	а	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^5$	$e \cdot 10^{-7}$	$f \cdot 10^9$	$g \cdot 10^{-3}$	$h \cdot 10^{-3}$	i
	интервал, К						5	0		
$Lu_2Cu_2O_5$	366 - 992	188,4	62,6	-	-	-	-	-	-	-
$Yb_2Cu_2O_5$	371 – 921	213,9	29,4	-5,76	-	-	-	-	-	-
$Tm_2Cu_2O_5$	431 - 1004	210,3	33,7	-5,45	-	-	-	-	-	-
$Er_2Cu_2O_5$	359 - 974	200,5	34,5	-	-	-	-	-	-	-
$Ho_2Cu_2O_5$	359 - 751	216,7	18,4	-11,92	-	-	-	-	-	-
$Dy_2Cu_2O_5$	346 - 981	97,58	73,7	-42,91	-	-	-	2,36	-	-
$Tb_2Cu_2O_5$	379 - 924	201,4	45,4	-	-	-	-	-	-	-
Gd_2CuO_4	362 - 958	173,6	5,50	-16,45	-	-	-	-	-	-
Eu_2CuO_4	362 - 878	24,31	89,7	-44,27	-	-	-	2,95	-	-
Sm_2CuO_4	329 - 839	169,4	41,2	-21,14	-	-	-	-	-	-
Nd ₂ CuO ₄	362 - 962	$3,09.10^{-8}$	120	-45,34	-	-	-	3,09	-	-
Pr_2CuO_4	364 - 1064	6,59·10 ⁻⁸	0,54	-76,16	2,96	-	-	4,20	-	-
La_2CuO_4	400 - 950	158,7	25,6	-	-70,0	-	-	-	-	-

Таблица. Коэффициенты аппроксимационного уравнения



Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости La₂CuO₄ (*a*) и Gd₂CuO₄ (*б*): 1 - экспериментальные данные, 2 – аппроксимационная кривая

Кристаллы Ln₂CuO₄ (Ln \equiv Pr, Nd, Sm, Eu) обладают тетрагональной кристаллической структурой *T*' (пространственная группа I4/mmm – D_{4h}^{17}), которая сохраняется при всех температурах. По данным [5] в La₂CuO₄ и Gd₂CuO₄ имеются структурные фазовые переходы из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую фазу (пространственная группа D_{2h}^{18}).

На рис. 2 и 3 показано изменение стандартной теплоемкости C_p^0 оксидов Ln₂O₃ и соединений Ln₂CuO₄ и Ln₂Cu₂O₅ в зависимости от радиуса иона r^{3+} . Согласно [6], при комнатной температуре в кристаллах Ln₂CuO₄ характер структурных искажений в слоях CuO₂ и тип преобладающего в них взаимодействия определяется свойствами редкоземельных ионов, в частности, ионным радиусом и основным состоянием. В этих кристаллах особую роль играет взаимодействие Cu²⁺ – Ln³⁺. При этом, чем больше ионный радиус r^{3+} , тем большую роль при формировании структуры кристаллов играют вибронные ян-теллеровские взаимодействия ионов меди [6]. Из рис. 3 можно видеть, что в пределах третьей и четвертой групп значения C_p^0 с ростом радиуса иона закономерно увеличиваются. Заметим, что систематическое изменение параметров решетки и объема ячейки в соединениях Ln₂Cu₂O₅ при замене редкоземельных элементов отмечено авторами работы [7]. В элементарной ячейке Ln₂Cu₂O₅ атомы меди имеют квадратную пирамидальную координацию с искаженным четырехугольником в качестве основания. Наблюдается постепенное расширение октаэдров LnO₆ и систематическое удлинение апикального расстояния Cu – O в CuO₅ полиэдрах с увеличением размера иона Ln³⁺. Не исключено, что с этим связан и наблюдаемый нами эффект (рис 3).



Рис. 2. Изменение стандартной теплоемкости соединений Ln_2CuO_4 (1) и Ln_2O_3 (2) в зависимости от ионного радиуса Ln^{3+} .

Рис. 3. Изменение стандартной теплоемкости соединений $Ln_2Cu_2O_5$ (1) и Ln_2O_3 (2) в зависимости от радиуса иона Ln^{3+} .

Можно отметить, что подобные зависимости наблюдаются и для оксидов тех же лантанидов. На основании представленных результатов можно заключить, что зависимости $C_p^0(\text{Ln}_2\text{CuO}_4) = f(r^{3+})$, $C_p^0(\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5) = f(r^{3+})$ и $C_p^0(\text{Ln}_2\text{O}_3) = f(r^{3+})$ имеют подобный вид. Значения удельной теплоемкости купратов лантаноидов закономерно изменяются в зависимости от радиуса иона в пределах первой и второй тетрад (Ln₂CuO₄), третьей и четвертой тетрад (Ln₂Cu₂O₅).

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР в 2014 году.

Список литературы

1. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.

2. Holland T.J.B., Powell R. An enlarget and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainties and correlations: the system $K_2O - Na_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - C - H_2 - O_2 // J.$ Metamorph. Geol. 1990. V. 8. P. 89 – 124.

3 Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М. 1982. 382 с.

4. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. 2007. 856 с.

5. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. Наука, М. 1983. 280 с.

6. Головенчиц Е.И., Санина В.А., Левин А.А. и др. Тепловые колебания и структура квазидвумерных кристаллов R_2CuO_4 (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd) // ФТТ. 2002. № 11. С. 2035 - 2048.

7. J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Cervajal. Structural Characterization of $R_2Cu_2O_5$ (R= Yb, Tm, Er, Y, and Ho) Oxides by Neutron Diffraction // J. Solid State Chem. 1995. V. 115. P. 324 - 331.

РОЛЬ АТОМНОГО БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ФОРМИРОВАНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНОМАЛИЙ В ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н., Бобенко Н.Г. Россия, ИФПМ СО РАН, ТГУ E-mail: phdmelnikova@gmail.com

Abstract: The low-temperature anomalous behavior of specific heat in disordered carbon nanotubes was described in terms of the temperature Green functions. It was shown that the low-temperature peculiarities of specific heat may have electronic nature and may be associated with electrons involved in structure restructuring of nanotubes which takes place when temperature rises.

Теплоемкость одностенных и многостенных углеродных нанотрубок детально исследована как теоретически, так и экспериментально [1-5]. Показано, что при температуре выше 100К теплоемкость удовлетворительно описывается фононным вкладом [1]. Однако в области низких температур (ниже 100К) температурная зависимость теплоемкости С(Т) не линейна и характеризуется перегибами и скачками в нанотрубках различной структуры [2-5]. Принято считать, что обычный электронный вклад в теплоемкость нанотрубок при низких температурах на несколько порядков ниже экспериментально наблюдаемых значений теплоемкости. В то же время обнаружено, что низкотемпературное поведение теплоемкости в неупорядоченных нанотрубках сильно зависит от структуры этих материалов, а наблюдаемые скачки и перегибы в C(T) не объясняются фононным вкладом. Покажем, что аномальное низкотемпературное поведение теплоемкости неупорядоченных УНТ имеет электронную природу и связано с электронами, участвующими в структурной перестройке.

Для вычисления электронной теплоемкости воспользуемся выражением $C = T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial T^2}$, где

термодинамический потенциал имеет вид

$$\Omega = T \sum_{n} \int \frac{d\vec{p}}{\left(2\pi\right)^3} \ln G\left(i\varepsilon_n, \vec{p}\right) e^{i\varepsilon_n \gamma},\tag{1}$$

здсье $\gamma \to 0$, $\varepsilon_n = \pi T (2n+1)$, $G(i\varepsilon, \vec{p}) = \left(i\varepsilon - \varepsilon_{\vec{p}} + \frac{i}{2\tau} sign\varepsilon\right)^{-1}$ — мацубаровская функция Грина

электронов в системе с примесями и структурным ближним порядком, $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \left(1 + BT^{1/2} \right)$ —время релаксации электронов, многократно упруго рассеивающихся на примесях (τ_0^{-1}) и на структурных

образованиях типа ближнего порядка $\left(\tau_0^{-1}BT^{1/2}\right)$, $B = \frac{2\sqrt{2\pi}(1-c)m^{3/2}V}{v_{_0}N\hbar^{_3}}\alpha$, $\tau_0 = \frac{\hbar}{4\pi^2 u_0^2 c v_0}$,

 $v_0 = \frac{p_0}{\pi^2 \sqrt{3} a \gamma_0 \hbar^2} \sqrt{p_0^2 - \left(\frac{2\hbar}{3d}\right)^2}$ – плотность электронных состояний (ПЭС) на уровне Ферми в

бездефектной трубке [6], α - суммарный параметр ближнего порядка [7], c – концентрация «чужих» атомов в трубке, m – масса электрона, V-объем элементарной ячейки, N – число атомов в ближнеупорядоченной области, *i* - количество координационных сфер, u_0 - эффективный потенциал многократного упругого рассеяния электрона на дефектах [6].

Полученное выражение для электронной теплоемкости углеродных нанотрубок имеет вид:

$$C = \frac{2\pi^2 k^2 T}{3} \left(\nu_0 + \frac{8\hbar \left(1 + 1.5BT^{1/2}\right)}{d(a\gamma_0)^2 \tau_0} \sqrt{1 + \frac{\beta^2}{\tau_0^2} \left(1 + BT^{1/2}\right)^2} \right)$$
(2)

Линейный по температуре вклад, определяемый плотностью ПЭС бездефектной трубки, как и предполагалось, оказывается на 2 порядка ниже экспериментально обнаруженных значений теплоемкости. Вклад от второго слагаемого в C(T) при α=0, связанный с рассеянием электронов на примесях, оказывается тоже линейным и определяет величину теплоемкости. Отклонение от линейной зависимости, перегибы и пики теплоемкости в рамках предлагаемой теории объясняются перестройкой атомов примеси и дефектов структуры с ростом температуры, то есть изменением знака и величины параметра порядка. В случае отрицательного значения параметра ближнего порядка, данный вклад оказывается меньше нуля и понижает значение теплоемкости. Когда же параметр ближнего порядка положителен, то вклад от рассеяния электронов на ближнеупорядоченных областях тоже становится положительным и увеличивает значение теплоемкости.



Рис.1. Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости: 1.- [4], 2- [3], 3- [5]. На вставке приведены теоретические зависимости параметра ближнего порядка от

температуры.

На Рис.1 приведены экспериментальные данные по теплоемкости и рассчитанные нами зависимости параметра порядка от температуры (вставка на Рис. 1). Для получения изменяющихся с температурой значений параметра ближнего порядка в выражении для теплоемкости (2) фиксировались значения диаметра трубки (согласно данным эксперимента), концентрации примеси (согласно данным эксперимента) и ПЭС бездефектной трубки. Затем, меняя значение параметра ближнего порядка, добивались численного совпадения теоретического значения теплоемкости с экспериментальным значением при конкретной температуре.

Как видно из Рис.1, при более низкой температуре (до 30К) параметр порядка отрицательный. Это соответствует случаю упорядочения, когда в областях ближнего порядка в ближайшем окружении углерода находятся атомы другого сорта. При повышении температуры происходит перестройка атомов так, что ближайшими соседями углерода становятся атомы того же сорта. Такая перестройка соответствует положительному значению параметра порядка и связана с расслоением.

Таким образом, показано, что величина теплоемкости неупорядоченных УНТ может определяться рассеянием электронов на примесях, а низкотемпературные аномалии теплоемкости в неупорядоченных УНТ (перегибы, пики) имеет электронную природу и могут быть связаны с электронами, участвующими в структурной перестройке упорядочение-расслоение.

- 1. J.Hone: Topics Appl. Phys.—2001.—V. 80.—P. 273-286.
- 2. M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, V.V. Sumarokov: Low Temp. Phys. 2013.V. 39. P. 568-573.
- M.I. Bagatskii, M.S. Barabashko, A.V. Dolbin et al.: Low Temperature Physics. 2012. V. 38. No. 6. P. 667–673.
- 4. G.A. Jorge, V. Bekeris, M.M. Escobar.: CARBON. 2010. V. 48. P. 525 530.

- 5. C. Masarapu, L. L. Henry, B. Wei. :Nanotechnology. 2005. V. 16. P. 1490
- 6. Bobenko N.G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V. et al. Physica E. 2014. V. 60. P. 11-16.
- 7. В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. Ближний порядок в твердых растворах, «Наука», С. 256. 1977.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПОНТАННУЮ И ВЫНУЖДЕННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА 6Ж Зейниденов А.К., Ибраев Н. Х., Аймуханов А.К.

Казахстан, Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, E-mail: niazibraev@mail.ru

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON SPONTANEOUS AND STIMULATED LUMINESCENCE OF RHODAMINE 6G

Zeinidenov A.K., Ibrayev N. Kh., Aimukhanov A.K.

Kazakhstan, Institute of Molecular Nanophotonics, E.A. Buketov Karaganda State University, E-mail: niazibraev@mail.ru

Исследовано влияние наночастиц серебра на спонтанную и вынужденную люминесценцию молекул родамина 6Ж в водных растворах. Установлено что, при лазерном фотовозбуждения раствора красителя появляется спонтанная флуоресценция, которая с ростом накачки преобразуется в вынужденное лазерное излучение и суперлюминесценцию. При добавлении наночастиц серебра в раствор родамина 6Ж наблюдается усиление всех видов люминесценции и уменьшение порога генерации обоих видов вынужденного излучения. Зависимости интенсивности лазерной генерации и суперлюминесценции от концентрации наночастиц серебра коррелируют с данными по спонтанной флуоресценции.

The influence of silver nanoparticle on the spontaneous and stimulated luminescence of rhodamine 6G molecules in aqueous solution was studied. It was determined that under laser beam excitation of the dye solution appears the stimulated luminescence which with increase in laser pumping transforms in stimulated laser emission and superluminescence. In the presence of silver nanoparticle all kinds of emission amplification and the lasing threshold contraction of both types of stimulated emission have been observed. Dependence of the lasing intensity and the superluminescence intensity on nanoparticle silver concentration correlates with spontaneous fluorescence data.

Исследовано влияние наночастиц серебра на люминесцентные свойства красителя родамин 6Ж в водных растворах. Наночастицы серебра были получены методом цитратного восстановления $AgNO_3$ в водном растворе с концентрациями от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л. В процессе получения раствора наночастиц серебра использовали деионизированную воду, полученную, методом многоступенчатой фильтрации, на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см.

Измерения размеров наночастиц серебра проводилось методом динамического рассеяния света с использованием анализатора размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний размер частиц серебра равен 60 нм. Электронный спектр поглощения наночастиц серебра имеет максимум на 428 нм.

При фотовозбуждении водного раствора красителя концентрации 10⁻⁵ моль/л наблюдается спонтанная флуоресценция родамина 6Ж с максимумом спектра на 564 нм (рис.1, кривая 1). При добавлении в водный раствор родамина 6Ж наночастиц серебра концентрации 10⁻⁶ моль/л наблюдается увеличение интенсивности флуоресценции красителя. Интенсивность свечения красителя растет вплоть до концентрации наночастиц Ag 5*10⁻⁵ моль/л. При этой концентрации интенсивность флуоресценции увеличивается в 1,8 раза по сравнению с раствором красителя без наночастиц. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц серебра приводит к тушению флуоресценции красителя.

Генерационные характеристики водного раствора родамина 6Ж с концентрацией 10^{-3} моль/л были изучены при возбуждении красителя второй гармоникой Nd:YAG лазера ($\lambda_{zen} = 532$ нм, $E_{umn} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) в поперечном варианте. Спектр генерации при импульсном возбуждении был

измерен с помощью спектрометра AvaSpec-2048. Установлено что при плотности мощности источника накачки P=0,05 MBt/cm² наблюдается генерация лазерного излучения красителя родамин 6Ж в водном растворе с максимумом спектра на длине волне 561 нм (рис.1, кривая 2). При добавлении в раствор красителя наночастиц серебра наблюдается рост интенсивности излучения и сужение полосы генерации. Зависимость интенсивности генерации от концентрации наночастиц серебра коррелирует с данными по спонтанной флуоресценции. При максимальной интенсивности вынужденного излучения полуширина полосы генерации уменьшается в два раза.

При измерении спектров свечения растворов на «отражение» обнаружена суперлюминесценция Родамина 6Ж (рис. 1, кривая 3). Спектр суперлюминесценции имеет большую полуширину по сравнению со спектром генерации. Зависимость интенсивности суперлюминесценции от концентрации наночастиц серебра также коррелирует с данными по спонтанной флуоресценции.



Рисунок 1. Спектры свечения красителя родамина 6Ж в водном растворе: 1 - спонтанная флуоресценция, 2 - вынужденное излучение,

3 - суперлюминесценция. В вставки - зависимость интенсивности от концентрации наночастиц Ag.

НАНОГРАФЕНЫ И НАНОГРАФИТЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

А.М. Зиатдинов

Институт химии ДВО РАН, 690022, Россия, Владивосток, ул. 100-лет Владивостоку, 159 E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

NANOGRAPHENES AND NANOGRAPHITES - POTENTIAL SOURCES OF NEW COMPOUNDS AND MATERIALS A.M. Ziatdinov

Institute of Chemistry FEB RAS, 690022, Russia, Vladivostok, 100-let Vladivostoku str., 159 E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

The review of contemporary state of the synthesis and investigation techniques for nanographenes, nanographites, their compounds and film structures is presented. The edge π -electron states of the honeycomb carbon nets and their role in the formation of electronic and magnetic structures of nanographenes and nanographites are considered in details. The changes in the electronic structure and magnetic properties of nanographenes at chemical modification of their edges are considered. The methods of synthesis, properties and applications of the nanographite film structures are discussed. The

conclusion has been drawn that considered carbon systems are the promising materials for element base of new technology.

В последние годы наноразмерные углеродные структуры с топологически разными πэлектронными сообществами (фуллерены, нанотрубки, графен и др.), благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, стали объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1-4]. К этому семейству принадлежит и нанографен – плоская сотовидная углеродная структура нанометрического размера, обладающая двухмерной πэлектронной системой. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π-электронной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом, отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных наногрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе, обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами. В докладе представлен обзор современного состояния методов получения и исследований нанографенов, нанографитов, их соединений и пленочных структур.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФЕНОВ И НАНОГРАФИТОВ

Нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них они являются структурообразующими элементами (блоками) [4-13]. Активированные углеродные волокна (AVB) в структурном отношении представляют собой трёхмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода [4-7]. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов [5, 8, 9]. Углеродные покрытия, полученные путём активации полимерных плёнок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру [5,10]. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и B₄C, остаётся углеродный каркас, который представляет собой трёхмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографитов [5,11-13]. В вышеупомянутых углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей sp^3 -типа [5,14]. Систему несвязанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка наноалмазов [15]. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной органики, присутствуют также в углях [16] и в некоторых видах сажи [17-19].

Типичные нанографиты имеют размеры 2-8 нм в плоскости и содержат до 10-15 турбостратно-упакованных нанографенов [4-15]. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как кислород и различные кислородсодержащие функциональные группы, насыщают свободные σ -орбитали краевых атомов углерода нанографенов. Поэтому они не вносят вклад в химическую активность нанографена и нанографита. Тем не менее, наличие ограниченной краями сопряжённой наноразмерной π -электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают им специфические свойства [4, 20-22].



Рис. 1. Зонная структура энергетического спектра E(k) и плотность состояний D(E) нанографеновой ленты, состоящей из 6 зигзагообразных (*a*) и седлообразных (*b*) рядов [21]

Расчеты показывают [20-22], что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометрический размер вдоль другого направления) критически зависит от формы её краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые π-электронные состояния, порождённые особенностями топологии πэлектронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные лэлектронами зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 1*a*). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 1*b*). Плотность заряда в краевых π -электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 2). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при её ширине в несколько нанометров [21]. Однако и у ленты с шириной ≈10 нм вблизи уровня Ферми ещё присутствует непренебрежимый пик плотности краевых π -электронных состояний [21]. Примесь седлообразных участков в зигзагообразные края нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строение ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее, в нанографеновых лентах, у которых $\approx 1/3$ краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых π-электронных состояний [21].

Детальные расчёты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [4, 20, 22], выполненные с учётом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 3*a*). На зигзагообразных участках краев нанографена ограниченного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 3*b*) [23]. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они, согласно расчётам [24], возможны только при нереалистично больших его значениях.

В стопке турбостратно упакованных нанографенов с зигзагообразными краями периферийные *п*-электронные состояния сохраняются [23]. Однако при упорядоченном расположении нанографенов в стопке их электронное строение зависит как от числа слоев, так и от типа их упаковки [25-27]. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые *п*-электронные состояния присутствуют (отсутствуют) [27].



Рис. 2. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора *k*. Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда [20-22].



Рис. 3. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене. *a* – полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями [20]; *b* – наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев [23]. *J*₀ – и *J*₁ – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности л-электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [29-33]. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [29-33]. И. Ниими и др. [29] методами СТМ и СТС изучили края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. И. Кобайаши и др. [30] этими же методами изучили края нанографенов, выращенных на поверхности пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их специальной тепловой обработки. 3. Клусек и др. [31] использовали методы СТМ и СТС для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краёв изученных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности π-электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на 25±5 мэВ [29-31]. Вблизи седлообразных участков краев изученных углеродных структур подобный пик никем из исследователей не был зафиксирован [29-31].



Рис. 4. СТМ-изображение зигзагообразного участка края многоатомной вакансии в графене [32]

Исследования методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его бомбардировке Ar⁺, показали, что их края тоже имеют протяженные участки зигзагообразной формы, возле которых формируются краевые л-электронные состояния (рис. 4) [32]. CTC исследование вблизи протонированных краев дефекта выявили два пика локальной плотности л-электронных состояний, несколько выше и ниже энергии Ферми, порождённые спин-орбитальным расщеплением краевых л-электронных состояний. Эти данные согласуются с результатами исследований локальной плотности электронных состояний вблизи оксидированных зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки [33]. Однако в последнем случае расстояние от края вглубь образца, на котором "гаснет" избыточная π-электронная плотность, на порядок больше соответствующего расстояния от протонированных краев многоатомного дефекта [32, 33]. Найденное отличие наводит на

мысль, что атомы кислорода в карбонильных функциональных группах на краях углеродной сетки являются дополнительными π-центрами.

Краевые π-электронные состояния существуют и в нанографитах. Об этом, в частности, свидетельствуют данные исследований методами ЭПР и измерения статической магнитной восприимчивости АУВ [34, 35], а также результаты анализа околопороговых тонких структур рентгеновских спектров поглощения различных нанографитовых структур [36-38].

Спектр ЭПР АУВ состоит из двух сигналов, имеющих одинаковые значения *g*-фактора, но существенно разные ширины [34,35].Интенсивности широкого и узкого сигналов при понижении

температуры соответственно не изменяется и изменяется приблизительно по закону Кюри [35]. На этом основании широкий сигнал можно отнести к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП), а узкий сигнал к резонансу на локализованных магнитных моментах. Как известно [39], интегральная интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить из данных измерения статической магнитной восприимчивости АУВ при низких температурах. Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов различной природы, нетрудно оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков образца. Такого рода вычисления показали [34,35], что она более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите и хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [4, 20-23]. Возможно, этот результат связан с тем, что зигзагообразная форма краев нанографита является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальное обоснование. Например, у графенов [40] и нанографенов [41-43], выращенных на некоторых металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методом электронной микроскопии с атомным разрешением краёв многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем седлообразных участков краев к зигзагообразному виду [44].

Существование пика плотности π -электронных состояний вблизи уровня Ферми нанографитов подтверждает и вид околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения их порошков и агломератов [36-38]. Так, в спектре порошка нанографитовых лент, состоящих из 2-40 слоев с длиной 20-30 мкм и шириной 20-300 нм, на низкоэнергетическом крыле полосы, отвечающей переходам с C1s уровня на делокализованные π^* -электронные состояния, присутствует пик, энергия которого незначительно отличается от энергии Ферми графита [36]. Схожие особенности имеют соответствующие спектры нанографитов в АУВ [37] и нанографенов, полученных путем отжига углеводородного материала, осаждённого из газовой фазы на платиновую пластинку [38].

ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФЕНОВ И НАНОГРАФИТОВ



Рис. 5. Микроскопическое изображение нанографитовой пленки, выращенной выпариванием лиозоля нанографитов на кремниевой подложке [52]

Рассмотренные выше исследования нанографенов и нанографитов были инициированы интригующими результатами расчётов их электронного строения. Наряду с ними, в последние годы получили развитие и экспериментальные работы, нацеленные на поиск свойств нанографенов и нанографитов, перспективных для их практического применения, которые при этом не вытекают непосредственно из расчётов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении исследований были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [45, 46]. В частности, было обнаружено, что в таком поле пленки проявляют нелинейно-оптические свойства [45, 46]. Эти их свойства, в принципе, могут быть использованы при разработке быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона. С использованием нанографитных мезопористых пленок в качестве холодных эмиссионных катодов были изготовлены опытные образцы рентгеновских и индикаторных трубок [47], характеристики которых соответствуют лучшим параметрам светодиодных источников света. Имеются также наработки по использованию фотовольтаического эффекта в нанографитовых

плёнках для создания на их основе анализаторов поляризации лазерного излучения и датчиков углового положения поляризатора [48]. Следует, однако, заметить, что в вышеупомянутых работах [45-48] графитовые чешуйки имели нанометрические размеры только в толщину, а не в плоскости углеродных слоев. Поэтому пока нельзя утверждать, что обнаруженные особенности их физических свойств обусловлены краевыми π -электронными состояниями. Сказанное указывает на важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение свойств истинных нанографитовых плёнок, состоящих из частиц с нанометрическими размерами в базовой плоскости. На сегодняшний день наибольший успех в этом направлении достигнут в опытах, в которых в качестве исходного сырья были использованы нанографитсодержащие углеродные материалы [49-52].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанографиты являются самостоятельными углеродными системами, имеющими характерные физико-химические свойства, отличающие их как от макроскопического графита, так и ароматических молекул. Фундаментальный интерес к ним обусловлен тем, что они являются наноразмерными сопряженными π-электронными системами с открытыми краями. С этими факторами связаны отличия реакционных свойств нанографита от таковых для макроскопического графита, позволяющие синтезировать его специфические соединения с переносом заряда, а также краевые ковалентные соединения. Кроме того, в нанографитах, имеющих преимущественно зигзагообразные края, формируются периферийные π -электронные состояния, которые вносят существенный вклад в их электронное строение вблизи уровня Ферми и могут быть причиной краевого ферромагнетизма и сверхпроводимости. Благодаря указанным особенностям строения и физико-химических свойств, нанографиты стали объектами интенсивных исследований, направленных на выявление их новых качеств и особенностей поведения уже известных свойств в той или иной ситуации. В частности, большой интерес вызывают сегодня вопросы выращивания нанографитов с определенной геометрией краев, формирования и изучения свойств нанографитов с химически неэквивалентными состояниями краев, синтеза соединений внедрения и краевых соединений нанографита с литием, получения и изучения свойств краевых цепочечных структур, выращивания и изучения свойств пленок нанографитов и т.д. Сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные показатели, нелинейно-оптические характеристики и необычная магнитая структура уже сегодня позволяют надеяться, что в недалеком будущем нанографиты найдут применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press. 1996. 368 p.
- Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S. et al. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. №1. P. 109.
- 3. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH. 2010. 475 p.
- 4. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Pan Stanford Publishing Pte Ltd. Singapore / Singapore. 2013. 476 p.
- 5. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. 2006. 536 p.
- 6. Fujimoto H. Carbon. 2003. V. 41. №8. P. 1585.
- 7. Саенко Н.С., Зиатдинов А.М. // Изв. ВУЗов: хим. и хим. технология. 2013. Т. 56. №. 7. С. 46.
- 8. Kaneko K., Ishii C., Ruike M. et al. // Carbon. 1992. V. 30. №7. P. 1075.
- 9. Ishii C., Matsumura Y., Kaneko K. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 16. P. 5743.
- 10. Sato M., Isobe H., Yamamoto K. et al. // Carbon. 1995. V. 33. № 9. P. 1347.
- 11. Welz S., McNallan M.J., Gogotsi Y. // J. Mater. Process. Tech. 2006. V. 179. № 1-3. P. 11.
- 12. Kravchenko A.E., Kukushkina Yu.A., Sokolov V.V. et al. // Russian J. Appl. Chem. 2008. V. 81. № 10. P. 1733.
- 13. Aleshina L.A., Loginov D.V., Fofanov A.D. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. № 8. P. 1739.
- 14. Nakayama A., Suzuki K., Enoki T. et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. // 1996. V. 69. № 2. P. 333.
- 15. Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K. et al. // Carbon. 2006. V. 44. № 7. P. 1225.
- 16. Qiu J., Li Y., Wang Y., Liang C. et al. // Carbon. 2003. V. 41. № 4. P. 767.
- 17. Akhter M.S., Chunghtai A.R., Smith D.M. // Appl. Spectrosc. 1985. V. 39. № 1. P. 143.
- 18. Fernandez-Alos V., Watson J.K., vander Wal R.L. et al. // Comb. & Flame. 2011. V. 158. № 9. P. 1807.

- 19. Kubicki J.D. // Geochem. Trans. 2000. V. 7. № 1. P. 41.
- 20. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. № 7. P. 1920.
- 21. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 24. P. 17954.
- 22. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H. et al. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 12. 8271.
- 23. Enoki T. // Phys. Scr. 2012. V. T146. № 014008 (14 p).
- 24. Fujita M., Igami M., Nakada K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. V. 66. № 7. P. 1864.
- 25. Chung C.P., Lu C.L., Shyu F.L. et al. // Carbon. 2005. V. 43. № 7. P. 1424.
- 26. Harigaya K., Enoki T. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 351. № 2. P. 129.
- 27. Shyu F.L., Lin M.F. // Physica E. 2003. V. 16. № 2. P. 214.
- 28. US Pat. 20130108839 (02/05/2013); Chem. Abstrs. 2013. V. 158. № 623038.
- 29. Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. № 1. P. 43.
- 30. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. № 193406 (4 p.).
- 31. Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. № 5. P. 1221.
- 32. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 115427 (7 p.).
- 33. Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T. // ACSNano. 2013. V. 7. № 8. P. 6868.
- 34. Зиатдинов А.М. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. № 5. С. 5.
- 35. Ziatdinov A.M. In: Nanostructures: Physics and Technology. Ed. Alferov Zh. and Esaki L. St. Petersburg: Academic University. 2010. P. 168.
- 36. Joly V.L.J., Kiguchi M., Si-Jia Hao et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. № 245428 (6 p.).
- 37. Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. № 045421 (6 p.).
- 38. Entani S., Ikeda S., Kiguchi M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. № 153126 (3 p.).
- 39. Weil J., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
- 40. Jifa Tian, Helin Cao, Wei Wu et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 9. P. 3663.
- 41. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. № 10-11. P. 1637.
- 42. Sabramanian D., Libisch F., Y. Li et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108, № 046801 (5 p.).
- 43. Hamalainen S.K., Sun Z., Boneschanscher M.P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. №236803 (5 p.).
- 44. Girit C.O., Meyer J.C., Erni R. et al. // Science. 2009. V. 323. № 5922. P. 1705.
- 45. Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2005. V. 48. № 3. P. 349.
- 46. Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al. // Tech. Phys. Lett. 2004, V. 30. № 9. P. 750.
- 47. Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidov Al.A. et al. // Appl. Surf. Science. 2003. V. 215. № 1-4. P. 214.
- 48. Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N. et al. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. № 11. P. 467.
- 49. US Pat. 8226801 (24/07/2012). Chem. Abstrs. 2011. V. 154, № 172031.
- 50. Mitani S., Sathish M., Rangappa D. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V. 68. P. 146.
- 51. Зиатдинов А.М. // Известия ВУЗов: химия и химическая технология, 2013, 56, 3.
- 52. Зиатдинов А.М. В кн. *Переспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН*, под ред. Ю. М. Кульчина. Владивосток: Дальнаука. 2013. 54.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СDSE КОНЬЮГИРОВАНЫХ ПЕПТИДОМ (ПАПАИН) МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА Иштеев А.Р., Мандал А.Р., Волчематьев С.А.

Россия, Москва, НИТУ «МИСиС», misis.ru

В данной работе подробно описан механизм, представляющий интерес для создания биосенсоров для медицины и мало описанный ранее. Проведен синтез наноразмерных частиц CdSe и модификация их поверхности тиогликолевой кислотой для коньюгировая с пептидом (папаин). Приводится сравнение результатов исследования наночастиц CdSe до и после модифицирования поверхности молекулами пептида, методом динамического рассеяния света (ДРС) (рис. 1). Форма и размер частиц были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).



Рис. 1. Корреляционный коэффициент и распределение по размерам частиц CdSe до (а) и после модицикации поверхности (b)



Рис.3. Спектры поглощения и излучения для частиц CdSe до и после коньюгации

Спектры поглощения и излучения демонстрируют минимум потенциальной энергии ; на спектрах фотолюминисценции наблюдалось желтое излучение экситонного перехода. Оптические характеристики показали, что сопряжение с папаином приводит к красному смещению максимумов пиков поглощения и испускания. Результат можно интерпретировать как электростатическое диполь-дипольное взаимодействие между наночастицей и папаином.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖАРОСТОЙКИХ FE-CR-NI-C-SI-NB-СПЛАВОВ

С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади

Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет; <u>PETROPROM2013@YANDEX.RU</u>

HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF HEAT-RESISTANT FE-CR-NI-C-SI-NB-ALLOYS S.Yu. Kondrat`ev, G.P. Anastasiadi

Russia, Saint-Petersburg State Polytechnic University; petroprom2013@yandex.ru

The process of oxidation of Fe-Cr-Ni-C-Si-Nb-alloys is investigated at temperatures up to 1150 C. Selective nature of process of the oxidation, connected with different chemical composition of phases in their structure, is revealed. High resistance of this alloys to the oxidation is established.

Высокотемпературное окисление жаростойких сплавов системы Fe-Cr-Ni-C-Si-Nb является неизбежным процессом, происходящим в них при длительной эксплуатации и, в значительной степени, определяющим работоспособность машин и оборудования в агрессивной среде. Особенности окисления этих сплавов связаны с их многофазной структурой, формирующейся в исходном литом состоянии и включающей: стабильную матричную γ-фазу на железо-хром-

никелевой основе (до 90%, об.); эвтектику, расположенную по границам дендритных ячеек и состоящую из карбида на основе хрома (M_7C_3 или $M_{23}C_6$) и матричной фазы; равномерно распределенный в матрице карбид ниобия (NbC). При длительной выдержке в интервале рабочих температур 700-1200°С карбидные фазы в структуре непрерывно взаимодействуют с матрицей, образуя промежуточные интерметаллидные фазы переменного состава, содержащие в разных соотношениях никель, хром, железо, ниобий, кремний, азот и другие химические элементы, входящие в состав сплава.

Поведение различных исходных и промежуточных фаз в структуре сплавов рассматриваемой системы компонентов при длительной высокотемпературной выдержке в среде, содержащей окислители (O₂, CO, CO₂ и др.), кардинальным образом различается [1-3]. По уровню сопротивления окислению фазы в сплавах данной системы можно ранжировать от большего к меньшему в следующий ряд: карбиды на основе хрома, матрица, промежуточные фазы, карбиды на основе ниобия [4]. Возможным также является протекание процесса внутреннего окисления активных элементов состава – кремния, титана, алюминия, хрома и др. при диффузии анионов кислорода через пленку окалины в сплав. Одновременно элементы, имеющие высокую летучесть – хром, марганец и др., при высокой температуре интенсивно испаряются в окружающую среду, существенно нарушая исходное оптимальное соотношение химических компонентов в сплаве и снижая, за счет этого, его сопротивление окислению. В ряде случаев это может приводить к катастрофическому окислению с уносом части массы сплава в окружающую среду [1-3].

МсІптуге N., Chan N., Chen C. [5], вероятно, были первыми исследователями, изучившими ранние стадии окисления при относительно низкой температуре 500-600 °C и кратковременной выдержке 10 мин в контролируемой среде кислорода $10^{-4}-10^{-2}$ Па ($10^{-9}-10^{-7}$ атм.) на примере сплава Ni-18Cr. Авторы [5] показали, что на ранних стадиях окисления на поверхности образуются сферические включения оксида («nodules») на основе никеля, в которых позднее никель замещается хромом. Диаметр таких частиц составляет около 300 нм. Оценка подвижности атомов по глубине пробега (δ) при 600 °C ($D \approx 10^{-15}$ см²/с, $\tau = 1$ час) дает величину $\delta = \sqrt{D\tau} \approx 2*10^{-6}$ см = 20 нм. Это означает, что на начальном этапе окисления подвижность атомов не влияет на процесс образования оксидов, происходящий, по-видимому, в тонком слое поверхности, представляющей собой рельеф вершин и впадин, образовавшихся на этапе механической обработки образцов (в том числе при полировке образцов), с перепадом уровней $R_z \approx 0,1$ мкм = 100 нм. Структура окалины состоит из многочисленных случайным образом ориентированных зерен, образовавшихся из отдельных центров. Регулярная малодефектная кристаллическая структура оксидов образуется только при непосредственном управлении процессами их образования и роста.

Основным требованием к жаростойким сплавам является обеспечение работоспособности изготовленных их них деталей в условиях интенсивного взаимодействия с окружающей и рабочей средой различного состава и химической активности. Для этого жаростойкие сплавы при разработке и освоении производства подвергают коррозионным испытаниям при высокой температуре, в наиболее распространенном случае – на воздухе. Эти результаты приводятся в нормативно-технических документах. При изменении условий эксплуатации принято проводить оценку их влияния на работоспособность сплавов. Вследствие этого, стремление к повышению допустимой температуры пиролиза углеводородного сырья, связанное с возможными местными перегревами рабочих зон высокопроизводительных установок, вызывает необходимость изучения процессов окисления применяемых сплавов.

В связи с этим в работе качественно и количественно исследован процесс окисления при температурах до 1100-1200 °С модифицированных ниобием сплавов системы X25H35. На примере сплава 45X26H33C2Б2 экспериментально показано, что скорость его окисления при температурах 1000-1200 °С в ~ 2 раза ниже, чем сплавов группы 40X20H25C2–40X25H20C2 [6], широко применяемым в нефтехимической промышленности. Режим окисления сплава 45X26H33C2Б2 до 1200 °С параболический. Возможно, переход к линейному режиму окисления этого сплава наступает при более высокой температуре, аналогично сплаву 10X16H45Ю3, в котором переход к линейному режиму окисления проиходит при 1300-1350 °С [6].

^{1.} Биркс Н., Майер Д. Введение в высокотемпературное окисление металлов. Пер. с англ. под ред. Ульянина Е.А. – М.: Металлургия, 1987, 184 с.

- 2. Asteman H., Svensson J., Johansson L. Oxidation of 310 (25/20) steel in H₂O/O₂ mixture at 600 °C. Effect of water-vapor-enhanced chromium evaporation. Corrosion Science, 44, (2002), p. 2635-2649.
- 3. Ostwald C., Grabke H. Initial oxidation and chromium diffusion. Effects of surface working on 9-20% Cr steels. Corrosion Science, 46, (2004), p. 1113-1127.
- Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д. Высокотемпературное окисление жаропрочного сплава 45Х26Н33С2Б2 [Текст]/ Научно-технические ведомости СПбГПУ, 2013, 4-1 (183), с. 199-209.
- 5. McIntyre N., Chan N., Chen C. Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy During Low Pressure Oxidation at 500-600 °C. Oxidation of Metals, v. 33. Nos. 5, 6, 1990, p. 458-479.
- 6. Масленков С.Б., Масленкова Е.А. Стали и сплавы для высоких температур. Справочник в двух книгах. Книга 1. М.: Металлургия, 1991, 384 с.

ПРИМЕНЕНИЕ СКУТТЕРУДИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ТЭГ. Корольков Т.А.

Кафедра Функциональных Наносистем и Высокотемпературных Материалов Институт новых материалов и нанотехнологий timkorolkov@gmail.com

Today, science has faced many challenges, and one of the most important is the problem of conservation of energy. Using of alternative energy sources such as solar and wind, helps to solve this problem. The thermoelectricity effect - direct conversion of temperature differences to electric voltage, is another type of alternative energy. In this report we investigated skutterduties, as thermoelectric materials, and their benefits of replacing materials based on telluride, which are now used in thermoelectricity. In addition, we've made a research to study the influence of nanostructuring and doping on transport properties and thermoelectrical effectiveness of skutterduties.

В настоящее время наблюдается тенденция к использованию альтернативных источников энергии. Широкое применение получили термоэлектрические генераторы (ТЭГ), которые устанавливаются автономно на судах, космических аппаратах и автомобилях и способны значительно повысить эффективность тепловых машин. Принцип действия ТЭГ основан на эффекте Зеебека - явление возникновения термо-ЭДС в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединённых разнородных проводников, контакты между которыми находятся при различных температурах.

Эффективность термоэлектрического материала напрямую зависит от теплопроводности и электропроводности материала. Повысить эту эффективность позволяет использование материалов в виде порошка, с размером частиц около 100нм, легирование материалов и различная термообработка.

Сложная структура скуттерудитов позволяет внедрять в поры кристаллической решетки различные атомы-наполнители, что может кардинально изменить свойства полученного материала.



Зависимость ZT от температуры (T/K) для скуттерудитов: a) Yb_{0.19}Co₄Sb₁₂ b)Ca_{0.18} Ni_{0.03} Co_{3.97} Sb_{12.4} c) Ba_{0.3} Ni_{0.05}Co_{3.95} Sb₁₂ d)Ce_{0.9} Fe₃ CoSb₁₂ И значение ZT для чистого Co₄ Sb₁₂ (е)для сравнения

Так же, влияние на эффективность термоэлектрического элемента, оказывает наноструктурирование. Уменьшение размера частиц до 100нм и меньше значительно снижает теплопроводность, так как усиливается процесс рассеяния фононов на границах зерен, при этом электропроводность уменьшается незначительно, за счет эффекта туннелирования электронов. Вклад наноструктурирования можно увидеть на графике:



График зависимости ZT от температуры для наноразмерного (пустые точки) и крупного (полые точки) материала.

В результате проведенных экспериментов, были получены материалы на основе системы Si-Ge в виде порошка с размером частиц от 100нм до 1мкм, показывающие максимум эффективности в интервале температур от 700К до 1000К. При более низких температурах целесообразно использование других классов материалов. Одним из таких являются скуттерудиты. Скуттерудиты – это природные минералы химического состава CoAs₃. Преимуществом скуттерудитов является то, что даже их монокристаллы показывают довольно высокие электрические и тепловые свойства, что делает их применение в ТЭГ перспективным.

По итогам выполнения работы ожидается, что при более тщательном изучении и оптимизации состава скуттерудитов удастся значительно увеличить термоэлектрическую эффективность в интервале температур от 300К до 1000К.

По данным расчётов РБК существует огромная разница между потенциальным и текущим спросом на ТЭМ. Потенциально огромный рынок сбыта термоэлектрических модулей в первую очередь ограничен материалами, используемыми при их изготовлении.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Мемнонов В.П..

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, pokusa@star.math,spbu.ru Molecular Interaction with the Nanosize Surface Roughness.

Memnonov V.P.

With the help of statistical distributions for surface elements based on experimental AFM measurements it was obtained mathematical expectations for molecular scattering effects on the rough surfaces.

Постоянное уменьшение размеров микроэлектромеханических устройств, а также канала между магнитной головкой и жестким диском винчестеров концентрирует теперь усилия исследователей в наномасштабную область [1]-[4]. В нашей предыдущей работе [5], основанной на измерениях профиля поверхности жесткого диска с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), было введено представление шероховатой поверхности как набора плоских микроплощадок, соединяющихся краями друг с другом и имеющими нормали, отличающимися на некоторые углы β_i от нормали \mathbf{n}_0 к среднему уровню поверхности. Были получены распределения для углов наклона а вдоль скана АСМ и для некоторых геометрических элементов микроплощадки с параметрами, которые зависят от этих углов. В последующей статье [6] была разработана аналитическая техника преобразования параметров эмпирического гауссова статистического распределения углов а по скану АСМ в параметры также гауссова статистического распределения $W(\beta, \phi_0)$ для углов **\beta** нормалей микроплощадок с азимутальным углом Фо ориентации микроплощадки.

Поскольку соударения молекул с граничными поверхностями непрерывно происходят в каналах рассматриваемых устройств и влияют на характеристики их работы, то необходима достаточно подробная информация об этих процессах. При этом удобно использовать статистические распределения. В частности, применяя, например, диффузную модель, получаем вероятность молекуле с углом падения θ_0 вылететь под углом θ и скоростью V₁ после соударения с микроплощадкой с углом наклона β, см. Рис.1. Она равна:

 $W(\theta, \varphi) = \cos\theta_{1 \text{ out}} V_1 F(V_1) W_c(\beta, \theta_0, \varphi_0),$

где F(V₁)=(V₁²/V_T³ $\pi^{3/2}$)\exp(-V₁²/V_T²), V_T = $\sqrt{2kT/m}$, а W_c(β , θ_0 , φ_0) - вероятность реализации соударения с микроплощадкой с параметрами β, θ₀, φ₀ и при концентрации налетающих молекул n_{mol}. Она представляется выражением:

 $W_{c}(\beta, \theta_{o}, \phi_{o}) = n_{mol} (\cos \theta_{o} \cos \beta + \sin \theta_{o} \sin \beta \cos \phi_{o}) V_{0} W(\beta, \phi_{o}).$

При таком соударении средний по ориентациям микроплощадки передаваемый ей импульс $\langle P_{iY}(\theta_0) \rangle$ вдоль оси Y равен:

 $< P_{iY}(\theta_o) > = n_{mol} m V_0^2 \cos \theta_o \sin \theta_o (1-2,5 < \beta^2 >),$

А средний передаваемый нормальный импульс $< P_{ino}(\theta_o) >$ будет $< P_{ino}(\theta_o) > = -n_{mol} m V_0^{-2} (\cos^2 \theta_o (1-2,5<\beta^2>) - \sin^2 \theta_o <\beta^2>)$

Для интервала углов 0 < $\phi - \phi_0 < \pi$ край микроплощадки, соединяясь с соседними, не показанными на Рис. 1, возвышается над средним уровнем на угол $\delta\theta$

 $\cos \delta\theta = \cos \beta/d$, $\sin \delta\theta = \sin\beta \sin(\phi - \phi_o)/d$, $d^2 = 1 - \sin^2 \beta \cos^2 (\phi - \phi_o)$

А для интервала углов $\pi < \varphi - \varphi_0 < 2\pi$ другой край микроплощадки, наоборот, оказывается ниже среднего уровня. При этом возможно второе столкновение молекулы теперь уже с соседней микроплощадкой, см. Рис. 2. Действительно, молекула, вылетевшая со скоростью V₁ после первого соударения с углом θ_{1out} , удовлетворяющим условию $\theta_{1out} \ge \theta_{1outm}$, в котором граничный угол θ_{100tm} с учетом малости углов определяется из соотношения:

$$\sin(\pi/2 - \theta_{1\text{outm}}) = (\beta + \beta_1) l_1 \sin \omega / (l_1 + q \cos \varphi_0)$$

где $\omega = \varphi_{1out} - \pi$, а остальные параметры показаны на Рис. 2, сталкивается с соседней микроплощадкой. Причем для угла ω должно выполняться неравенство $\omega_1 < \omega < \omega_2$ со значениями ω_i

 $ω_1 = \operatorname{arctg}(Q/(l_0 - p)),$ $ω_2 = \pi - ω_1$ и $Q = l_1 \cos(\beta + \beta_1) + q \sin \varphi_1$

В настоящей работе после дополнительной обработки результатов измерений работы [5] были получены экспоненциальные плотности распределений непосредственно для линейных размеров микроплощадок l_i , а также распределения в зависимости от угла α для его параметров t(α) и l_0

W(l)=exp((l-l_0)/t(
$$\alpha$$
))/ t(α)



Рис. 1.

Рис. 2.

Такие параметры на Рис. 2 как точка соударения О с первой микроплощадкой и длина отрезка q распределены равномерно. Они вместе с интегрированием по углам θ_{1out} и ω для получения математического ожидания соударения молекулы с соседней микроплощадкой F (θ_0 , ϕ_0) sin $\theta_0 d\theta_0 d\phi_0$ приводят к сравнительно простым четырехкратным интегралам. Однако три последующих интегрирования с выше представленными экспоненциальными распределениями при осреднении линейных размеров l_1 , L и L₀ заканчиваются громоздкими выражениями, которые сокращенно можно представить в виде:

$$F(\theta_{o}, \phi_{o}) = (\beta + \beta_{1})^{2} C(\theta_{o}, \phi_{o})$$

Следует отметить, что в условиях наличия адсорбционного слоя на поверхности и, следовательно, справедливости приближения диффузного рассеяния, вылетающая с нее молекула имеет равномерное распределение по азимутальному углу. Это приводит к тому, что уносимый ею тангенциальный импульс в среднем равен нулю. Но в случае, когда в процессе образования поверхности имеется выделенное направление, и распределение ориентаций микроплощадок неравномерно, тангенциальный коэффициент аккомодации будет меньше единицы. А появляющийся отличный от нуля коэффициент зеркальности имеет своей причиной собственно неровность поверхности.

- 1. Cowborn, R.P. Phil. Trans. R. Soc. Lond. 2000. Vol.A 358, P.281-301.
- 2. Li, D., Yip, W.Ch., Freire, F.L. J. Vac. Sci. Technol. 2003. Vol. A 21, P. L 19 L 21.
- 3. Uchov A.I., Porodnov B.T., Borisov S.F. (In Russian) Prikl. Mech. and Techn. Phys. 2009. V.50. P.20-27.
- 4. Yang H. et al Tribol Lett 2011, V.43, P.247-256.
- 5. Memnonov V.P., Ulyanov P.G. Technical Physics 2011. V.56, P. 1802-1806.
- 6. Метпопоv V.P. Вестник Санкт-Петербургского университета. с. 1, 2012. P.111-119.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ *P*-BI_{0.5}SB_{1.5}TE₃ Немов С.А.*, Попович А.А.*, Максимов М.Ю.*, Житинская М.К.*, Иванова Л.Д.**

* Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

nemov_s@mail.ru

** Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

В настоящее время значительно возрос интерес к альтернативным источникам электроэнергии, в частности, к термоэлектрическим генераторам, осуществляющим прямое преобразование тепловой энергии в электрическую.

Относительно низкий КПД (порядка 8%) термоэлектрических преобразователей сдерживает их широкое применение. В связи с развитием технологии их изготовления, в настояшее время. широко исследуется влияние дисперсности материала на его термоэлектрические свойства и КПД термоэлектрических устройств. Имеющиеся в литературе данные по термоэлектрическим свойствам и эффективности диспергированных материалов противоречивы. В связи с этим возникает необходимость проведения комплексных исследований свойств образцов, полученных разными методами, и сопоставление их с данными для монокристаллов. Вблизи комнатной температуры наиболее эффективными термоэлектрическими материалами в настоящее время являются твердые растворы теллуридов висмута и сурьмы. Отметим, что *p*-ветви термоэлектрических преобразователей имеют более низкие технические характеристики, поэтому в настоящей работе исследованы образцы теллурида висмута-сурьмы с дырочным типом проводимости. С точки зрения максимального КПД оптимальная рабочая концентрация дырок $p \approx 1*10^{-19}$ см⁻³. Столь высокая концентрация носителей тока накладывает существенные ограничения на выбор физических методов исследования материалов. Наиболее доступным и информативным методом исследования физических свойств подобных материалов является изучение температурных зависимостей кинетических коэффициентов. Как показано в [1], необходимым для получения достоверной и достаточной для анализа электронных свойств кристаллов является метод исследования четырех основных кинетических коэффициентов: электропроводности – σ , термоЭДС – α , Холла - R и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена – Q.

В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования явления переноса электрофизических свойств мелкодисперсных и монокристаллических образцов *p*-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃.

Образцы были изготовлены методом горячего прессования из порошков твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Измельчение слитков проводилось следующими способами: быстрой закалкой жидкого состояния методом спиннингования и путем напыления на холодную подложку. Размер зерен порошков варьировался в пределах от 0,05 до 5 мкм. Анализ рентгенограмм показал, что кристаллическая структура порошка сохранялась. Состав соответствовал формуле $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Далее проводилось горячее прессование. Термическая обработка некоторых образцов проходила в парах теллура, с последующим горячим прессованием. Технология изготовления компактных образцов и монокристаллов подробно описана в [2, 3]. Несмотря на различия в параметрах технологии изготовления образцов по электрофизическим свойствам их можно разделить на два типа с близкими значениями кинетических коэффициентов и одинаковым характером температурных зависимостей: 1 – мелкодисперсные образцы, полученные спиннингованием с последующим горячим и 2 – горячепрессованные с термообработкой порошка в парах теллура. Свойства поликристаллических образцов сравнивались с данными для монокристаллов, выращенных методом Чохральского.

Кратко остановимся на основных особенностях полученных экспериментальных данных. Анализ показал, что образцы первого типа при комнатной и более высоких температурах имеют близкие к монокристаллам значения электропроводности, коэффициентов термоЭДС, Холла и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена. Характер температурных зависимостей подобен, но имеются численные различия. Лучшие образцы имеют немного большую (на несколько процентов) термоэлектрическую эффективность по сравнению с монокристаллом.

Образцы второго типа имеют активационный характер проводимости при низких температурах, а при комнатной и более высокой характер проводимости меняется. Зависимость $\sigma(T)$ имеет обычный (как образцы первого типа и монокристаллы) убывающий по степенному закону с ростом температуры вид. Обработка зависимостей $\sigma(T)$ в полулогарифмических

координатах в области активационной проводимости дает энергию активации $E_{akr} \approx 0,01$ эВ. Коэффициент термоЭДС при низких температурах близок к его значению в образцах первого типа, при комнатной и более высоких температурах он превосходит величину α лучших поликристаллов. Существенно, что рост термоЭДС продолжается при дальнейшем повышении температуры, вплоть до T \approx 550 K. В то время как термоЭДС первого типа насыщается при $T \ge 400$ K (см. рис. 1).



Рис. 1. Коэффициента термоЭДС а: 1 – мелкодисперсные образцы, полученные спиннингованием с последующим горячим прессованием и 2 – горячепрессованные с термообработкой порошка в парах теллура.

Благодаря отмеченным особенностям экспериментальных данных образцы второго типа имеют существенно более высокую термоэлектрическую эффективность. Оценки показывают, что параметр ZT может достигать значений 1,4.

Список литературы:

- 1. Гольцман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Коломоец Н.В. Пленочные термоэлементы: физика и применение / Под ред. Н.С. Лидоренко. М.: Наука, 1985. 232 с.
- 2. Немов С.А., Попович А.А., Благих Н.М., Житинская М.К., Иванова Л.Д. Влияние технологии получения мелкодисперсного материала на термоэлектрическую эффективность Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃//СПбГПУ: СММТ'13, СПб, тез.док., июнь 2013.
- Житинская М.К., Немов С.А., Благих Н.М., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. Эффект Нернста-Эттингсгаузена в мелкодисперсных образцах Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ // ФТИ им. А.Ф. Иоффе: Термоэлектрики и их применения, С-Пб, докл. XIII Меж. гос. семинара, (ноябрь 2012 г.), с. 156-161.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ СПИНИНГОВАНИЯ, ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ Новицкий А.П. Россия, ФГАОУ ВПО НИТУ «МИСиС»

anovitzkij@gmail.com

Утилизация бросового тепла становится все более востребованной в сфере технологического развития тепловых машин и автономного электроснабжения удаленных объектов. Для решения задач повышения эффективности получения и преобразования энергии все активнее применяются термоэлектрические материалы. В основе их работы лежат эффекты прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Устройства на основе этих материалов устанавливаются на выхлопные системы автомобилей и используются для создания автономных источников энергии от различных источников тепла, например, открытого огня.

Среди известных способов увеличения термоэлектрической эффективности наиболее распространено наноструктурирование. При наноструктурировании происходит снижение теплопроводности, так как усиливается процесс рассеяния фононов на границах зерен, при этом электропроводность уменьшается незначительно, за счет эффекта туннелирования носителей заряда. Наноструктурирование, проводимое, в большинстве случаев, методами механического диспергирования при помощи шаровых мельниц позволяет получать порошки с размером частиц от 100 до 1000 нм, что ограничивает возможность повышения добротности термоэлектрических материалов.

Данная работа посвящена получению и исследованию объемных нанокристаллических материалов на основе твердого раствора системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ р-типа проводимости из порошка, приготовленного спиннингованием расплава. Термоэлектрические свойства материалов: коэффициент термо-ЭДС, электропроводность и теплопроводность были измерены в интервале температур 293 – 453 К. Схема процесса спинингования представлена на рисунке 1. Спинингование – закалка плоской струи расплава на вращающемся барабане-холодильнике. В зависимости от режима и параметров процесса можно получать как аморфную ленту из исходного материала, так и материал в наноструктурном состоянии.



Рисунок 1 – Схема процесса спинингования расплава

Термоэлектрическая энергетическая эффективность (или добротность) материалов оценивается по формуле полученной и введенной Е. Альтенкирхом:

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{k} \tag{1}$$

где Z – добротность, 1/К;

α – коэффициент термоЭДС (коэффициент Зеебека), В/К;

 σ – электропроводность, См/м;

k – теплопроводность, Вт/(м·К).

Величину Z не используют как показатель термоэлектрической эффективности, для этого вводится безразмерная величина ZT (читается «зэт тэ»), которая по сути является произведением Z и абсолютной температуры. По ней легко сравнивать добротности термоэлектрических материалов (ТЭМ).

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{k} \cdot T \tag{3}$$

где ZT – безразмерная величина добротности ТЭМ (далее просто добротность или термоэлектрическая эффективность);

Т – абсолютная температура, К.

Для образцов, полученных методом искрового плазменного спекания (SPS) из материала, полученного спиннингованием расплава, максимальное значение термоэлектрической эффективности ZT может достигать значения 1.2 – 1.4, в то время как для материалов, изготовленных другими методами ZT не превышает 1.1. Зависимости добротности TЭM на основе твердого раствора системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ р-типа проводимости представлены на рисунке 2. Повышение ZT достигается за счет значительного уменьшения решеточной составляющей теплопроводности.



 ЗПЛ – Материалы, полученные методом зонной плавки без последующего наноструктурирования
ЗПЛ-ИПС – Материалы, которые после получения методом ЗПЛ подвергались искровому плазменному спеканию
СП-ИПС – Материалы, полученные методом спинингования, после подвергавшиеся искровому плазменному спеканию
Рисунок 2 – График зависимости добротности ТЭМ от температуры¹

¹ Wenjie Xie, Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys // Applied Physics Letters 94, 2009
DIRECTIONAL SURFACE OF ELASTIC-INELASTIC CHARACTERISTICS OF ALLOYS AND AUTOMATED SYSTEM OF VISUALIZATION OF ANISOTROPY Onanko A.P., Kulish M.P., Prodayvoda G.T., Onanko Y.A., Shabatura A.V., Onischenko A.N., Rozhkovskiy A.N.

Kyiv national university, Ukraine

onanko@univ.kiev.ua

The results of examinations of the relaxation processes in a crystalline lattice at thermal, ultrasound, hydrogen processing, changing of defect nanostructure on the temperature spectrum of elastic module E(T) and internal friction (IF) $Q^{-1}(T)$ (directional surface of elastic-inelastic body) of Ti₃Al are presented.

The temperature dependence IF $Q^{-1}(T)$ and elastic module E(T) (directional surface of elastic-inelastic body) of Ti₃Al after hydrogen H during $t_H \approx 7200$ sec and during $t_{2H} \approx 14400$ sec are represented on fig. 1, and fig. 2 accordantly. There was the maximum IF $Q^{-1}{}_{M1}$ in Ti₃Al at $T_{M1} \approx 400$ K with activation energy $H_1 = 0.77 \pm 0.1 \text{ eV}$, time relaxation constant of this maximum IF $\tau_{01} \approx 1.9^{\circ}10^{-14}$ sec, relaxation frequency factor $f_{01} \approx 5.3^{\circ}10^{13}$ Hz, probably conditioned by the relaxation mechanism caused by reorientation interstitial hydrogen H - H atoms in dumbbell configurations at the ultrasonic alternative deformation ϵ [1,2]. The maximum IF $Q^{-1}{}_{M2}$ in Ti₃Al at the temperature $T_{M2} \approx 440$ K is discovered with the value of activation energy $H_2 = 0.85 \pm 0.1$ eV, time relaxation constant of this maximum IF $\tau_{02} \approx 1.8 \cdot 10^{-14}$ sec, relaxation frequency factor $f_{02} \approx 5.5 \cdot 10^{13}$ Hz. There was a small value of IF background in quartz SiO₂ $Q_{oq}^{-1} \approx 2.10^{-6}$ to T ≈ 385 K.



Fig.1. Temperature dependence of elasticity module E(T) and internal friction $Q^{-1}(T)$ (directional surface of elasticity-inelasticity body) Ti₃Al alloy after hydrogen H during t_H \approx 7200 sec.

The maximum IF in Ti₃Al at the temperature $T_{M3} \approx 530$ K is discovered with the value of activation energy $H_3 = 1,0 \pm 0,1$ eV, time relaxation constant $\tau_{03} \approx 3,1^{-10^{-14}}$ sec, relaxation frequency factor $f_{03} \approx 3,2^{\cdot}10^{13}$ Hz.



Fig.2. Temperature dependence of elastic module E(T) and internal friction $Q^{-1}(T)$ (directional surface of elasticityinelasticity body) alloy after hydrogen H during $t_{2H} \approx 14400$ sec and microstructure Ti_3Al .

Thus, the growth of IF maximums $Q^{-1}{}_{M}$ heights testifies the increasing of structural defects concentration, and the spread of IF maximums $\Delta Q^{-1}{}_{M}$ here represents the relaxation process of structural defects new types.

References

- [1] L. N. Aleksandrov, M. I. Zotov, Internal friction and defects in semiconductors, Novosibirsk: Nauka, 1979.
- [2] A. P. Onanko, "Influence of hydrogen on directional surface of inelastic-elastic body Ti_{0.5}Al_{0.5} alloy", Metalphysics and new technology, vol. 33, № 2. pp. 253 – 261, 2011.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В МИКРО- И НАНО-ОБЪЕКТАХ

Руднев И.А., Осипов М.А., Подливаев А.И., Покровский С.В.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», IARudnev@mephi.ru

THE VIZUALISATION OF ELECTRICAL CURRENT FLOW IN MICRO- AND NANO- OBJECTS Rudnev I.A., Osipov M.A., Podlivaev A.I., Pokrovskiy S.V.

The results of visualization of electric current paths in the various test planar structures like meander, ring, triangle, arrow, stripe with an artificial defect are presented. The experimental studies were performed for gold conductive layer with a thickness of 300 ± 10 nm and $\sim 1 \mu$ m width. The two-dimensional (2D) images were obtained by use of magnetic force microscopy (MFM) as a sensor to measure a magnetic response of current flow. The 2D current maps were reconstructed from MFM phase images by numerical inversion of Biot–Savart law. By using such a method we obtained the parallel and perpendicular components of the current as well as module of total current with the spatial resolution better than 100 nm. We clearly observed the changes of X and Y components of current density related to changes in the cross section or form of the structures. Developed magneto-transport techniques can be used for detection and control of the current flow in real nano-electronic devices, for studying of defects of current paths in nano-stripes due to, for example, electromigration processes and in other applications.

На современном этапе развития нанотехнологий все более значимыми становятся различные методы измерений физических величин в нано диапазонах. Так, интерес представляет определение токовых путей и распределения плотности тока в микро- и наносистемах. Такие измерения необходимы, например, при исследовании процессов электромиграции, эрозии и последующего разрушения токовых каналов при больших плотностях тока, определении дефектов токовых путей и т.п. В силу сложности проведения непосредственного контактного измерения распределения плотности тока в таких системах, производится измерение локального распределения магнитного поля вблизи поверхности образца, после чего решается обратная задача Био-Савара-Лапласа. Среди различных методик локального измерения магнитного поля наилучшим разрешением обладает магнито-силовая микроскопия (МСМ). В настоящей работе представлены новые результаты восстановления распределения тока в микрометровом диапазоне на примере исследования проводящих металлических структурах: меандре и кольце.

В качестве исследуемого образца в данной работе были выбраны токопроводящие структуры, изготовленные из золота толщиной 200±10 нм с подслоем титана (~10 нм) на подложке из кремния с удельным сопротивлением 10 Ом•см покрытого слоем PECVD-SiO2 толщиной 300 нм. Структуры были сформированы в виде токопроводящего меандра и кольца. Изображения структур, полученные при помощи атомно-силового микроскопа представлены на рисунке 1. Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе NTEGRA, модифицированном для проведения токовых исследований. Скорость измерения была выбрана 0.1 Гц (10 секунд/линию). Применялся коммерчески доступный магнитный кантилевер MFMR-50 с Со-покрытием. Радиус закругления кончика кантилевера порядка 50 нм. Кантилевер имеет резонансную частоту колебаний 66 кГц. Измерения проводятся в два этапа. На первом этапе в отсутствие тока через образец измеряется ток и в колебательном режиме измеряется сдвиг фазы колебаний кантилевера, который обусловлен взаимодействием ферромагнитной иглы с магнитным полем тока. Анализ сдвига фазы колебаний кантилевера, на основе решения обратной задачи Био — Савара — Лапласа, позволяет рассчитать распределения плотности тока в исследуемом образце.

Эксперимент проводился в соответствии с описанной выше методикой. Измерения сдвига фазы проводились на высоте 150 нм. На рис.2. приведена разница сигналов сдвига фазы при протекании тока 5 мА через структуру и фонового значения. Распределение плотности тока, протекающего через структуры, представлено на рис.3.

Таким образом, в работе представлены результаты нового направления применения магнитосиловой микроскопии - визуализация распределения тока в микроструктурах. Для меандра и кольца найдено распределение модуля плотности тока, а также представлены различные компоненты тока и линии токовых путей. В дальнейшем планируется применить методику для исследования более сложных топологических структур.



Рисунок 1. АСМ изображения исследуемых структур – меандра и кольца соответственно.





Рисунок 2. Картина сигнала фазы для меандра (а) и кольца (b) соответственно. Получена при вычитании из сигнала фазы от структуры с протекающим по ней током 5 мА сигнала фазы, измеренного без тока.

Рисунок 3. Рассчитанные распределения плотности тока для меандра (левый столбец) и кольца(правый столбец). Для каждой структуры представлены (сверху в низ) распределение модуля плотности тока, распределение плотности тока вдоль оси Y, распределение плотности тока вдоль оси X, линии тока, текущего через структуру. Измерения проводились при токе через структуру 5 мA.

ВЛИЯНИЕ НАНОАМФОТЕРНЫХ ОКИСЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНГИДРАТА

Сафаров М.М., Назруллоев А.С., Зоиров Х.А., Давлатов Н.Б.

Филиал Национального исследовательского университета (МЭИ) в г.Душанбе, Таджикистан Таджикский государственный педагогический университет им.С. Айни, Таджикистан Таджикский технический университет им.академика М.С. Осими, Таджикистан mahmad1@list.ru

Разработка высокоэффективной новой техники, технологии и мате-риалов с заранее заданными свойствами для различных отраслей народного хозяйства, как и в целом для ускорения научно-технического прогресса, невозможно без знания свойств веществ и материалов.

Уровень развития промышленности характеризуется не только объемом производства и ассортиментом выпускаемой продукции, но и показателями ее качества. Одним из основных направлений повышения эффективности является улучшение качества используемых материалов и изделий. Исследования физико-химических и теплофизических свойств (теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, плотность) веществ имеют давнюю историю. Однако в последние годы эти иссле-дования приобрели качественно новый характер. Для совершенствования и оптимизации технологических процессов необходимы научно обосно-

ванные инженерные расчеты, которые нуждаются в информации о теплофизических и термодинамических свойствах рабочего вещества в широкой области изменения параметров состояния. К числу амфотерных окисей относятся твердые оксиды как Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO, PbO_2 , TiO₂,MnO₂. Вышеперечисленные оксиды при умеренных температурах всегда твердые. Водные растворы гидразина используются в качестве ракетных топлив. Конечно гидразин и их водные растворы могут изменять физикохимические и термодинамические свойства вешеств. С изменением структуры объектов, также могут изменятся их теплофизи-ческие характеристики. Для оптимизации технологических процессов, тепловой расчет двигателей и расчет параметров к.п.д необходимо знать физикохимические свойства топлив. Поэтому мы перед собой ставили задачу экспериментально определить теплоемкость гидразин-гидрата в зависимости от концентрации наполнителя (наноамфотерные оксиды от 0,1 до 0,3г.), давление и температуру (таблица 1 и 2). Средний размер наноамфотерных оксидов равна (d=50 нм.).

Таблица 1.-Сравнение экспериментальных и расчетных данных теплоемкости $(C_P, \mathcal{Д}\mathcal{H}/(\kappa_P \cdot K))$ системы гидразингидрата+наноокись алюминия (Al₂O₃,d=50нм) в зависимости от температуры по формуле 1.

					Т, К				
<i>т</i> ,10 ⁻³ кг		298			313			323	
	Сэкс	Свыч	%	Сэкс	Свыч	%	Сэкс	Свыч	%
0,1	3478	3494	0,5	3492	3504	0,3	3506	3515	0,3
0,15	3458	3466	0,2	3471	3477	0,2	3484	3487	0,1
0,2	3438	3439	0,03	3449	3449	0	3460	3460	0
0,25	3418	3412	0,2	3430	3422	0,2	3442	3432	0,3
0,3	3398	3384	0,4	3406	3394	0,3	3414	3405	0,3
	Т,К								
			19.						
$m 10^{-3} \kappa^2$		333	1,		348				
т,10 ⁻³ кг	Сэкс	333 С _{Выч}	°⁄0	Сэкс	348 С _{Выч}	%			
<i>m</i> ,10 ⁻³ кг 0,1	С _{экс} 3536	333 С _{Выч} 3529	⁰ / ₀ 0,2	С _{экс} 3566	348 С _{Выч} 3556	% 0,3			
<i>m</i> ,10 ⁻³ кг 0,1 0,15	С _{экс} 3536 3508	333 С _{Выч} 3529 3502	% 0,2 0,2	С _{экс} 3566 3532	348 С _{Выч} 3556 3528	% 0,3 0,1			
<i>m</i> ,10 ⁻³ <i>кг</i> 0,1 0,15 0,2	С _{экс} 3536 3508 3489	333 С _{Выч} 3529 3502 3474	% 0,2 0,2 0,4	С _{эке} 3566 3532 3518	348 С _{Выч} 3556 3528 3500	% 0,3 0,1 0,5			
<i>m</i> ,10 ⁻³ <i>кг</i> 0,1 0,15 0,2 0,25	С _{экс} 3536 3508 3489 3461	333 С _{Выч} 3529 3502 3474 3446	% 0,2 0,2 0,4 0,4	С _{эке} 3566 3532 3518 3480	348 С _{Выч} 3556 3528 3500 3472	% 0,3 0,1 0,5 0,2			

Таблица 2С	Гравнение	эксперименталь	ныу	к и расче	тных	данных	теплоемко	сти
$(C_P, \mathcal{AH}/(\kappa_P \cdot K))$) системы	гидразингидрата	+	наноокись	железа	(Fe ₂ O ₃ ,	d=50нм)	В
зависимости от	г температур	ы по формуле 1.						

		Т, К								
<i>т</i> ,10 ⁻³ кг		298			313			323		
	Сэкс	Свыч	%	Сэкс	Свыч	%	Сэкс	Свыч	%	
0,1	3470	3475	0,1	3481	3485	0,1	3492	3496	0,1	
0,15	3445	3447	0,1	3456	3458	0,1	3467	3468	0,03	
0,2	3419	3420	0,03	3430	3430	0	3441	3441	0	

0,25	3394	3339	0,03	3402	3403	0,03	3410	3413	0,1
0,3	3369	3365	0,1	3375	3375	0	3381	3385	0,1
			Т	, К					
<i>m</i> ,10 ⁻³ кг		333			348				
	Сэкс	Свыч	%	Сэкс	Свыч	%			
0,1	3517	3510	0,2	3543	3536	0,2			
0,15	3481	3482	0,03	3510	3509	0,03			
0,2	3459	3455	0,1	3477	3481	0,1			
0,25	3427	3427	0	3445	3453	0,2			
0,3	3396	3399	0,1	3412	3425	0,4			

С целью разработки таблиц и аппроксимационных уравнений, пригодных для практических инженерных расчетов тепловых труб и теплоаккумулирующих устройств, экспериментально исследованы термо-динамические характеристики гидразингидрата с учетом влияние пара-метров состояния и концентрации нанонаполнителя (наноамфотерных оксидов). Системы, состоящие из сильнополярных компонентов, пред-ставляют интерес и в теоретическом аспекте в плане разработки мето-дов прогнозирования их теплоемкости при различных температурах и давлениях, где экспериментальные измерение сложно реализовать.

Сложность исследования гидразина и растворов на его основе обусловлено его токсичностью и взрывоопасностью, поэтому известные данные основаны на расчетных оценках, которые не могут удовлетво-рить современные требования при проектирование реального оборудова-ния. По результатам акустических и Р-р-Т – измерений рассчитаны адиабатическая и изотермическая сжимаемости, изохорная и изобарная теплоемкости, коэффициент термического расширения жидкого гидразин-гидрата с наноамфотерными оксидами в стабильном и метастабильном (перегретом) состояниях.

Из данных о коэффициенте поглощения ультразвука с привлече-нием литературных данных о сдвиговой вязкости и теплопроводности, определена объемная вязкость перегретой жидкости. Показано, что данный теплофизический параметр в отличие от всех других исследо-ванных величин, наиболее сильно меняется с заходом в метастабиль-ную область.

Для расчета удельной теплоемкости системы жидкого гидразин-гидрата+наноструктурных окисей металлов (Al₂O₃,Fe₂O₃,TiO₂,d=50нм) в зависимости от температуры и молярная масса при атмосферном давлении получили следующее аппроксимационное уравнение:

$$C_{p} = \left[47,63 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{T}{T_{1}}\right)^{2} - 81,93 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{T}{T_{1}}\right) + 1,353 \right] \times \left[-32 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{m}{m_{1}}\right) + 1032 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu + 3037,07\right), \left[-32 \cdot 10^{-3} - 32 \cdot 10^{-3} \right] \times \left(-27,963 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,999 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,99 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} + 6,99 \cdot 10^{3} \cdot \mu^{2} +$$

 $\overline{(\kappa \epsilon \cdot K)}$

С помощью уравнения (1) можно рассчитать со среднеарифмети-ческого погрешностью до 0,3% (таблица 1,2) удельную теплоемкость не-исследованных растворов в зависимости от температуры при атмосферном давлении, для этого необходимо знать только массовое значение концен-трации или молярную массу.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ Р⁺- П СТРУКТУР СИЛОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ Середин Б.М., Лунин Л.С., Благин А.В.

THE USE OF POROUS SILICON FOR OBTAINING METHOD THERMOMIGRATION P+- N STRUCTURES OF POWER SEMICONDUCTOR DEVICES Seredin B.M., Lunin L.S., Blagin A.V.

Российская Федерация, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, seredinboris@gmail.com

В работе рассматривается вариант термомиграции плоской зоны растворителя на основе алюминия с использованием слоя пористого кремния (ПК) определенной плотности и толщины. Приведены результаты исследований анодной обработки кремния для формирования ПК с необходимыми свойствами, а также данные апробации термомиграции при получении силовых диодов Д133-143, Д253.

The work considers the variant of thermomigration flat areas of solvent-based aluminum using a layer of porous silicon (PS) certain density and thickness. The results of studies anode silicon processing for the formation of a PS with the required properties, and data approbation of thermomigration when receiving power diodes D133-143, D253

Применение метода термомиграции [1] при получении структур силовых полупроводниковых приборов (СПП) ставит вопросы о необходимости формирования плоского слоя растворителя на основе алюминия, который в процессе перекристаллизации кремниевого источника оставляет за собой высококачественный р⁺ - слой монокристаллического кремния большой площади.

В работе рассматривается один из перспективных вариантов термомиграции, позволяющий устранить деформацию кремниевых пластин при капиллярном формировании слоя растворарасплава [2] за счет использования слоя пористого кремния (ПК). ПК - это монокристаллический материал, используемый обычно для получения толстых слоев диэлектрической изоляции [3] и имеющий такое важное свойство как чрезвычайно высокая химическая активность, которая является следствием его высокой удельной поверхности. Кроме того, за счет большого числа нанопор ПК отличает более низкая к исходному кремнию плотность. Формируется ПК путем анодной обработки в растворе фтористоводородной кислоты.

Нами предлагается вариант термомиграции, в котором при получении слоя растворителя используется вместо традиционных микровыступов [2] слой ПК с толщиной, равной расчетной толщине жидкой фазы. При такой схеме композиции в первый момент времени заполняется расплавом капилляр, образованный рельефом между ПК на одной из пластин и второй пластиной. Затем, при дальнейшем подъеме температуры, за счет высокой химической активности ПК, происходит быстрое увеличение толщины жидкой фазы до толщины слоя ПК, в результате чего образуется композиция Si-Al-Si с расчетной толщиной плоской зоны. Описанный прием исключает деформацию кремниевых пластин, поскольку в композиции отсутствуют изгибающие моменты, а статическое давление, образующееся при движении мениска расплава по капилляру, распределяется равномерно по поверхности пластин. Важно отметить, что объем используемой навески выбирают равным или несколько превышающим объем пор в слое ПК.

Очевидно, что эффективность такого варианта термомиграции будет зависеть от свойств ПК, а именно, от его плотности и толщины. Плотность ПК регулируется выбором соответствующих заданному номиналу удельного сопротивления кремния, концентрации НF и плотности анодного тока. Плотность ПК оценивается по убыли веса обрабатываемой пластины, причем с увеличением потери веса плотность его падает. Толщину ПК измеряют по сколу образца с помощью оптической микроскопии (после анодирования поверхность ПК становится черной или темно-синей).

Для реализации приема по формированию композиций Si-Al-Si необходимо сочетание таких параметров, как: толщина слоя ПК (20-50) мкм, обеспечивающая приемлемые значения толщины жидких зон для термомиграции; температура формирования жидкой зоны растворителя (950-1100) °С, верхний предел которой ограничен необходимостью получения резких p-n переходов; плотность СПК (35-55%), нижний предел ограничен низкой механической прочностью ПК (вплоть до его отслаивания), а верхний – максимально возможной температурой

формирования зон. В качестве пластины-источника должен быть использован кремний р-типа с удельным сопротивлением менее 0,01 Ом см.

Для обеспечения заданного диапазона плотности ПК исследовалась зависимость толщины ПК от плотности анодного тока (рис. 1) при фиксированных значениях времени анодной обработки и концентрации *HF*. Анализируя зависимость, можно отметить, что в начале процесса имеет место высокая скорость формирования ПК, а затем она снижается. Установлено, что это свойство ПК не зависит от толщины, что говорит о высокой однородности свойств ПК по толщине. Кроме того, исследовалась зависимость толщины слоя ПК при различной механо-химической подготовке исходной поверхности кремния с диапазоном концентраций *HF* и плотности анодного тока, которые составляют соответственно 20-48 % и 10-60 мA/см² (рис. 2). Установлено, что при увеличении зерна шлифпорошка увеличивается толщина слоя ПК. Эти факты свидетельствуют о том, что механизм формирования СПК зависит от толщины нарушенного слоя кремния. При проведении исследований была обнаружена высокая скорость травления СПК в щелочном растворе (NaOH или KOH) при концентрации от 30 до 50 % мас. и температуре от 15 до 30°C. При этом скорость травления резко снижалась только после полного удаления нарушенного слоя, а время травления составляют опримерио 3-5 мин.

Металлографические исследования шлифов опытных структур, изготовленных разработанным способом, показали высокую планарность межфазных границ на стадии получения зоны и хорошую стабильность миграции таких зон.

Термомиграция с применением пористого кремния апробирована для получения СПП Д133-143, Д253. На макетах образцов с диаметром 40 мм получены прямые импульсные напряжения 1,0-1,2 В при среднем значении прямого тока до 2000 А. Обратные ВАХ макетов диодов имели лавинные характеристики как при комнатной температуре (25°С), так и при повышенной (125 и 190°С). Время обратного восстановления t_{rr} составляло 1,15 мкс, причем время запаздывания $t_s = 0,8$ мкс, а время спада обратного тока $t_f = 0,35$ мкс.

Зависимость толщины формируемого слоя ПК от времени анодной обработки при $i = 15 \text{ мA/cm}^2$

Зависимость толщины формируемого слоя ПК от плотности тока при $\tau = 15$ мин





Поверхность пластин обработана: 1 полировка; 2 - микропорошком M5; 3 микропорошком M10; 4 - микропорошком M14; 5 - микропорошком M20.

Литература

- 1. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
- Середин Б.М., Благин А.В. Исследование процессов деформации плоских слоев растворителя при термомиграции через кремниевые подложки. – Изв. вузов. Сев. Кав. регион. Технические науки, 2013. - выпуск 6(175).- С.122-127.

3. Microstructure and formation mechanism of porous silicon/M.I. Beale, N.G. Chew, M.I. Vren, A.G. Cullis, I.D. Benjamin//Appl. Phys. Lett. – 1985. – V. 46, № 1.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕНСИБИЛИЗОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК Сериков Т.М., Ибраев Н. Х., Зейниденов А.К.

Казахстан, Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, E-mail: serikov-timur@mail.ru

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON THE PHOTOVOLTAIC PROPERTIES OF DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Serikov T.M., Ibrayev N. Kh., Zeinidenov A.K.

Kazakhstan, Institute of Molecular Nanophotonics, E.A. Buketov Karaganda State University, E-mail: serikov-timur@mail.ru

Исследовано влияние наночастиц серебра на вольт-амперные характеристики и фотопроводимость сенсибилизованных красителями солнечных ячеек. Установлено, что добавление наночастиц Ag в пленки TiO₂ приводит к росту тока короткого замыкания и уменьшению времени релаксации фотопроводимости.

The influence of silver nanoparticles on the current-voltage characteristics and photoconductivity dye sensitized solar cells. Found that adding of Ag nanoparticles in the TiO2 films leads to an increase in short-circuit current and a decrease of the relaxation time of photoconductivity.

Для исследования электрофизических характеристик ячеек Гретцеля были приготовлены пленки на основе наночастиц TiO₂ (Degussa P25), нанесенных на стеклянные подложки покрытые проводящим слоем FTO (6 Ω /см², Sigma Aldrich). Подложки были очищены по стандартной методике методом трафаретной печати. Сорбция красителя Z907 (Sigma Aldrich) в пленки TiO₂ осуществлялось из этанольного раствора красителя с концентрацией C=10⁻³ моль/л в течении 19 часов. Наночастицы (HЧ) серебра были получены методом цитратного восстановления AgNO₃ в водном растворе. Размер наночастиц Ag в коллоидных растворах определялся методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern). Средний размер частиц серебра составил 85 нм. Разброс полученных значений по дисперсности частиц серебра минимальный и находится в пределах от 5 до 10 нм. Внедрение наночастиц серебра происходило на этапе приготовления пасты из нанопорошка TiO₂. ВАХ измеряли при освещении ячеек со стороны проводящего слоя излучением ксеноновой лампы мощностью 100 мВт/см² при комнатной температуре.

При освещении ячейки ксеноновой лампой происходит фотовозбуждение электронов полупроводника это приводит к рождению электрон-дырочной пары. В результате разделения связанной пары на свободные носители заряда в цепи возникает электрический ток. Ток короткого замыкания ячейки без добавления наночастиц серебра составляет $I_{\kappa_3} = 0,1$ мА/см², а напряжение холостого хода $U_{xx} = 0,65$ В (рис.1, кривая 1).



Рисунок 1 - Вольтамперные характеристики ячеек Грецеля с внедренными наночастицами серебра

При добавлении в пористый слой TiO_2 наночастиц серебра разной концентрации происходит увеличение тока короткого замыкания ячейки до 1,21 мA/см², а напряжения холостого хода до $U_{xx} = 0.67$ В (кривые 2,3).

Для изучения кинетики фотопроводимости образцов были проведены эксперименты по наблюдению отклика образцов на освещение импульсным источником света.

Исследована дрейфовая подвижность носителей для определения характеристик переноса заряда. Дрейфовая подвижность носителей заряда определялась из переходных фототоков неравновесных носителей заряда по времяпролетной методике [1]. Методика позволяет раздельно определять дрейфовую подвижность электронов μ_n и дырок μ_p в образцах, у которых время пролета носителей заряда меньше времени диэлектрической релаксации. Первоначальна была исследована кинетика генерации и время релаксации фотопроводимости тонкой пленки на основе диоксида титана, с внедренными наночастицами серебра разной концентрации. Установлено, что добавление наночастиц серебра приводит к сокращению времени релаксации фотопроводимости (рис.2).



Рисунок 2 – Кинетика генерации и затухания носителей зарядов пленок TiO₂, с внедренными наночастицами серебра и определение времен генерации (1–3) носителей заряда и релаксации (1–3) фотопроводимости.

Таким образом, в работе расмотрено влияние внедренных наночастиц серебра в нанопористый слой TiO_2 на фотовольтаические характеристики солнечных ячеек. Установлено, что увеличение концентрации наночастиц серебра приводит к росту значений токов короткого замыканияа и уменьшению времени релаксации фотопроводимости солнечных ячеек.

Список литературы

1. Almasov N., Prikhodko O., Korobova N. Some Peculiarities of Photostructural Transformation in Amorphos Chalcogenide Glassy Semiconductor Films//Internatinal journal of KIMICS.-2011.-Vol.9, №5. –P587-590.

СООТНОШЕНИЕ ОБЪЁМОВ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЯЧЕЕК ЗЁРЕН И РСУ - КЛЮЧ К ТЕРМОДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ.

Славов В.И.

Россия, vislavov@yandex.ru

From the positions of the symmetry of the considered processes in nanostructures during plastic deformation and heating. The comparison of the volume of the elementary cell the orientation of lattices (PRS) and grain boundaries (DCS) in the component texture BCC metals $\{111\}<112.>$, reacting to stress fields at rolling (symmetry group of the tensor m·2:m) and heating (symmetry group of a tensor of the $\overline{4}$ ·m). Materials in different physical conditions are characterized by alternative thermodynamic properties defined by the ratio of the volume and surface of polycrystalline objects in the system.

Формирование и эволюция нанокристаллических структур при пластической деформации, разном формообразовании и термообработке изучены недостаточно.

Рассмотрим эти процессы с точки зрения симметрии. На регулярных специальных границах образуется упорядоченная решётка при определённых параметрах разориентировки одного кристалла относительно другого. Она объединяет атомные узоры двух кристаллов через совпадения части узлов двух кристаллических решёток зёрен, развёрнутых относительно какойлибо определённой кристаллографической оси на строго детерминированные углы. Для характеристики решёток совпадающих узлов (РСУ) используют обратную величину плотности узлов совпадения, обозначаемую символом Σ - число узлов решётки кристалла в элементарной ячейке РСУ. Для тетрагональных РСУ, образующихся на специальных границах кубических ориентировок (001)<UV0>, геометрические соотношения записываются в системе внешних осей в виде трёхмерных ориентаций двух зёрен и разделяющей их РСУ, при этом ориентации 2-го зерна и РСУ выражены в системе координат 1-го зерна:

$$\begin{array}{c|c} HH & 001 \\ H\Pi & UV0 \\ HH & UV0 \\ HH & UV0 \\ \end{array} + \begin{vmatrix} 001 \\ UV0 \\ UV0 \\ \end{array} + \begin{vmatrix} 001 \\ UV0 \\ UV0 \\ UV0 \\ \end{vmatrix}_{PCV} (U^2 + V^2)_2 = \Sigma^2 (U^2 + V^2)_1, (U^2 + V^2)_{PCV} = \Sigma (U^2 + V^2)_1 (1)$$

$$\langle UV0 \rangle_1 \land \langle UV0 \rangle_2 = \rho \quad \langle UV0 \rangle_{PCV} \land \langle UV0 \rangle_{1,2} = \rho/2$$

Векторы РСУ являются биссектрисами угла разориентировки векторов кристаллических решёток матрицы (рис.1). Можно задать любую ориентацию 1-го зерна, например, наиболее простую в текстуре ОЦК - материала (001)<010>, тогда при образовании РСУ Σ5 соотношения (1) принимают конкретную форму:

 $\Sigma 5 \qquad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \end{pmatrix}_{1} \oplus \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{3} & 4 & 0 \\ 4 & 3 & 0 \\ \end{pmatrix}_{2} \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \bar{2} & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ \end{pmatrix}_{pqy}$

Для анализа текстурованного кристаллического пространства введено понятие ориентацион ной решётки (OP). В отличие от других геометрических объёмов: элементарная ячейка, полная решётка наложений (ПРН), решётка зернограничных сдвигов (P3C),

форма и параметры ячейки ОР зависят не только от сингонии кристаллической структуры материала, но от симметрии поля напряжения (по А.В. Шубникову [1]) и ориентации кристалла, взаимодействующего с полем (табл.1,2).



Рис 1 Наложение двух кубических сеток с образованием тетрагональной РСУ Σ5.

Симметрия тензора	Форма тензора	Расположение осей
полярного m · 2 : m	$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & S_{22} & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} \end{vmatrix}$	Оси 2 совпадают с осями X, Y, Z
аксиального 4. m	$\begin{vmatrix} S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -S_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	Ось 4 совпадает с осью Z; оси 2 совпадают с осями X,Y

В ограниченной текстуре ОР образуют проходящие через все узловые и не узловые атомы кристалла три взаимно перпендикулярные плоскости, параллельные плоскости листа (G_p), перпендикулярные направлению прокатки (G_{\perp}) и перпендикулярные поперечному направлению (G_{\parallel}). В общем случае нормали плоскостей решётки параллельны внешним осям физического воздействия. Плоскости вырезают в кристаллическом пространстве ячейки с размерами: **t**, **r** и **s** – минимально возможными в данном кристалле интервалами между плоскостями: G_p , G_{\perp} и G_{\parallel} . В осевых текстурах ячейки ОР представляют собой прямоугольные призмы с косоугольным основанием. Параметр **t** вдоль оси аксиальной текстуры равен минимальному интервалу между плоскостями (индексы: 0 – ось текстуры, 1 и 2 – боковые векторы г и s).



Рис.2. Двумерная атомно-кристаллическая сетка (455) для ОЦК-кристалла. Заштрихованы ячеейки ориентационных решёток (455)< 522> (слева) и (455)<110> (справа).

Для примера рассмотрим зёрна и их границы ОЦК кристаллов ориентировок (111)<112>, принадлежащих полю напряжений группы симметрии m·2:m (прокатка), и <111><112> в поле напряжений аксиального тензора 4·m (отжиг).

Симметрия тензора напряжений	Кристалличе ская решётка	ГСО	$r\sqrt{M_{\perp}}/M_{p}$	${ m s}\sqrt{M_{_{//}}}$	$t\sqrt{M_p}$
m·2:m		(5) 4 111 7 112 3 110	а	a	a/2
_	ОЦК	<4>	$r\sqrt{M_1}$	$s\sqrt{M_2}$	$t\sqrt{M_o}$
4∙ m		7 112 3 110	а	а	a

Таблица 2. Параметры ориентационных решёток ОЦК кристаллов в полях напряжений полярной и аксиальной групп симметрии.

Обозначения: ГСО – группа симметрии ориентации кристалла, М – суммы квадратов индексов нормалей к плоскостям решётки в направлении внешних осей физического воздействия, **а** – параметр элементарной решётки материала.

Термодинамические свойства поликристалла определяются соотношением объёмов зёрен и границ их раздела. По Гиббсу полный объём системы V равен сумме объёмов двух соседних фаз V_{α} и V_{β} и объёма их разделяющей поверхностной части Vs. Необходимо задать способ выделения объёмных и поверхностных объектов системы, различающихся энергетическими свойствами. В качестве объёмной части ("фазы") выбираем объём ориентационной решётки зерна V_{OP} (двух зёрен V $_{OP1}$ и V $_{OP2}$), а межзёренной поверхности – объём РСУ - V_{PCY} . Расчёты соотношений указанных объёмов в каждой паре соседних зёрен дают возможность сравнения внутренних энергий объёмных и поверхностных энергий и далее - прогноза физико-механических свойств системы.

Расчитаем объёмы ориентационных решёток и РСУ в поверхностях раздела зёрен и их соотошение в двух разных группах симметрии - конкретно, соотношение ориентационных объёмов зёрен и границ ОЦК в известном компоненте текстуры (111) <112>. под воздействием поля, характеризуемого полярным тензором группы симметрии при прокатке металла m·2:m, и поля аксиальной симметрии $\overline{4}$ ·m., формирующего структуру при отжиге (нагреве, термообработка, диффузии).

$$\begin{cases} \binom{(5)}{4} & 1 & \frac{1}{2} \\ 7 & 3 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \end{cases} \qquad M_{\perp} = M_{p}M_{//}, \qquad r = a\frac{M_{p}}{\sqrt{M_{\perp}}} = a\frac{3}{\sqrt{6}}, \qquad s = a\frac{1}{\sqrt{M_{//}}}, \qquad t = \frac{a}{2\sqrt{M_{p}}} \\ V_{op} = rst = \frac{a^{3}M_{p}}{\sqrt{M_{\perp}M_{//}}} = \frac{a^{3}}{2M_{//}} = \frac{a^{3}}{4}.$$

Такие же объёмы ячеек ориентационных решёток имеют все, входящие в данную группу симметрии, более высокоиндексные мультиплетные ориентации:

$\begin{bmatrix} (3) \\ 4 \\ 3 \\ 3 \\ 7 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
--	---

Известно, что на границах кубических кристаллов с осью разориентировки <111> образуются РСУ гексагональной симметрии с соответствующими величинами Σ =3, 21, 39, 57... [2]. Ориентационные соотношения между первым (система координат) и вторым зернами (в кубической системе) и гексагональной РСУ (в кубической и гексагональной (г) системах) на их границе при выборе ориентации первого зерна (111) <1 1 $\overline{2}$ > следующие:

$$\begin{split} \Sigma 3 & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \\ \end{pmatrix}_{1} \oplus \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 6 & 3 \\ 3 & 0 & 3 \\ \end{pmatrix}_{2} \to \begin{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 3 & 3 \\ 6 & 3 & 3 \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 & 0 \\ \end{vmatrix} \right)_{pcy} \\ \Sigma 21 & \begin{pmatrix} 11 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 \\ \end{pmatrix}_{1} \oplus \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 6 & 33 & \overline{39} \\ \overline{24} & 15 & 9 \\ 2 & 1 & 5 & 9 \\ 2 & 1 & 5 & 9 \\ 2 & 1 & 1 & 1 \\ \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 3 & 6 & \overline{9} \\ 5 & \overline{4} & \overline{1} \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & \overline{3} \\ 5 & \overline{4} & \overline{1} \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & \overline{3} & 0 \\ 5 & \overline{4} & \overline{1} & 0 \\ \end{vmatrix} \right)_{pcy} \end{split}$$
(1)
$$\Sigma 39 & \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 4 \\ 7 & 5 & 2 \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & \frac{1}{4} \\ 7 & 5 & \frac{1}{2} \\ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 3 & \frac{1}{4} & 0 \\ 7 & 5 & \frac{1}{2} & 0 \\ \end{vmatrix} \right)_{pcy}$$

Объёмы элементарных ячеек гексагональных РСУ в поле симметрии прокатки: $V = 12\Sigma a^3$. Энергия межзёренных поверхностей при интенсивной пластической деформации прокаткой доминирует над внутризёренной энергией (учитываются два зерна V_{OP1} и V_{OP2}), превосходство объмов границ над объёмами зёрен скачкообразно возрастает по мере увеличения величины Σ :

$$\Sigma = 3, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{2}{144} = \frac{1}{72} , \ \Sigma = 21, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{2}{1008} = \frac{1}{504} , \ \Sigma = 39, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{2}{1404} = \frac{1}{702}$$

Обратные соотношения данных объёмов присущи ОЦК материалу в осевых полях, напаример, в поле напряжений группы симметрии $\overline{4}$ ·m. Объёмы зёрен в мультиплетах:

Объёмы РСУ в регулярных границах: РСУ: $A = a \sqrt{\frac{2\Sigma}{3}}$, $C = a \sqrt{3}$, $V_{pcy} = 0.866$ · A^2C . Обозначения: A и C – параметры гексагональных решёток РСУ.

$$\sum = 3. \ V_{pcy} = \ 3a^3 \ ; \ \ \sum = 21. \ \ V_{pcy} = \ \ 21a^3 \ \ ; \ \ \sum = 39. \ \ V_{pcy} = \ 39a^3 \ .$$

Соотношение объёмов РСУ и ориентационных ячеек зёрен в осевых полях:

$$\Sigma = 3, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{6}{3} = 1,5; \quad \Sigma = 21, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{22}{21} = 1,05; \quad \Sigma = 39, \frac{V_{op}}{V_{pcy}} = \frac{54}{39} = 1,38$$

Аналогичные расчёты различных наноструктурных материалов выполнены для обработки их в условиях интенсивной пластической деформации, равноканальным угловым прессованием (группа симметрии поля напряжений 2:2), кручения под высоким давлением (поле группы симметрии ∞ :2), многократной всесторонней ковкой (симметрия поля m· ∞ :m).

Обсуждение результатов.

Объёмы ячеек ОР основных ориентаций зёрен, соответствующих полярным группам симметрии напряжений, последовательно уменьшаются по мере развития цепи высокоиндексных ориентировок кристаллов той же группы симметрии, что приводит к доминированию в структуре межзёренных границ.

Известно, что наноструктуры содержат преимущественно большеугловые границы зёрен, при этом в сравнении с обычными материалами, в наноматериалах значительно больше границ с высокими значениями Σ . Например, в медном листе, прокатанном с большими степенями обжатия (ИПД), был обнаружен ряд мультиплетов основной (110) <112> ориентировки, простирающийся до {4 4 11} <11 11 8> [3]. Обилие в наноструктурах высокоиндексных неравновесных границ зёрен вносят дополнительные напряжения кристаллической решётки. Однако, регулярные границы менее склонны к образованию сегрегаций – дополнительных концентраторов напряжений у границ зёрен.

Образование в структуре металла мультиплетных кристаллографических ориентаций на базе основных ориентировок, отвечающих тензорам напряжений аксиальных групп

симметрии, приводит к увеличению объёмов ориентированных зёрен металла и доминированию их над объёмами межзёренных границ. Соответственно, внутренняя энергия границ становится меньше, чем внутренняя энергия объёмов ориентированной решётки. Зёренные объёмы заполняются вакансиями и их конгломератами вплоть до образования пор. Такая эволюция структуры происходит при нагреве металла. Впоследствии процессы разрушения инициируются внутри зёрен. Обращает на себя внимание немонотонность соотношений $\frac{V_{op}}{V_{pcy}}$ по мере возрастания числа Σ . Текстурщики часто на полюсных фигурах отожжённых ОЦК – материалов обнаруживают наряду с

ориентировкой {111}<112> её мультиплет {115}<552> - обе кристаллографические ориентировки имеют преимущество над компонентой {113}<332>по указанному соотношению объёмов.

Отсылаем читателя к более подробным источникам [4-6].

Список литературы.

- 1. Шубников А.В. Изв.АН ССР, сер.физ., 1949, т.13, с.347-375.
- 2. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., В.В. Рыбин // Границы зёрен в металлах /, М. Металлургия, 1980,153 с.
- 3. Валиев Р.З., Александров И.В.// Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. / Центр Интеграция 2000, 271с.
- 4. Славов В.И., Купчик Г.А., Митрофанов А.В., Попкова Н.А.// Свойства штрипса трубной стали и развитие теории полевой текстуры. / Бюллетень научно-технической и экономической информации "Чёрная металлургия", выпуск 9 (1305), 2008, с.49-56.
- 5. Славов В.И., Наумова О.М., Пучков А.В. // Гексагональные РСУ на специальных границах <111> листовой стали / Заводская лаборатория, 2002, т.68, №10, с.26-31.
- 6. Славов В.И., Нилова Л.И., Федорчук Н.М. // Взаимосвязь структуры и предельные наноразмеры субструктурных объектов поликристаллов. / Труды международной научно-практической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов" (НФМ[/] 10, Санкт-Петербург 22-24 сентября, 2010 г.), с. 271-273.

СТРУКТУРА ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ЛИТИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ С.А. Созыкин, В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин

Россия, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, e-mail: sergey.sozykin@gmail.com

Интерес к изучению комплексов, составленных из углеродных нанотрубок (УНТ) и атомных и молекулярных систем, взаимодействующих с ними обусловлен как общетеоретическими, так и прикладными причинами. В первом случае важно понять, в каких пределах могут изменяться свойства УНТ вследствие упомянутого взаимодействия, а во втором как это взаимодействие может быть использовано при создании новых материалов и устройств. Непосредственным стимулом к изучению комплексов Li-УНТ является перспектива их использования в энергетике в качестве электродов для литиевых батарей нового поколения и хранилищ для водорода. В настоящее время известны структурные и энергетические параметры, характеризующие эндоэдральные комплексы УНТ с литием в широком диапазоне концентраций [1], а экзоэдральные комплексы изучены только при малом содержании лития (~ 1 ат. %) [2], что совершенно недостаточно для понимания процессов, протекающих в упомянутых выше устройствах. В представленной работе мы попытались ликвидировать этот пробел с помощью ab initio методов компьютерного моделирования.

При моделировании использовался реализованный в пакете SIESTA метод функционала электронной плотности с обменно-корреляционным функционалом Каперлея-Алдера и базисным набором DZP. Моделируемый фрагмент УНТ (7,7) состоял из 112 атомов углерода, на его внешней поверхности размещалось $n=1\div9$ атомов лития и проводилась оптимизация геометрии системы. Расчеты показывают, что для каждого *n* существует несколько стабильных конфигураций атомов Li, отличающихся энергией. Если выбрать из этих конфигураций энергетически наиболее выгодную, тогда оказывается, что в ней атомы лития при $n \le 8$ стремятся расположиться подальше друг от друга, настолько далеко, насколько позволяют периодические граничные условия. Стабильные конфигурации с малыми расстояниями Li-Li обладают энергией намного большей. Кроме того, в конфигурациях с наименьшей энергией на трубку от атомов Li переносится максимальный электрический заряд $Q_{tr}(n)$, величина которого линейно растет с увеличением n от $Q_{tr}(1)=0.955e$ до $Q_{tr}(8)=7.17e$. Если величину $Q_{tr}(8)$ отнести к одному атому Li, $q_{tr}=Q_{tr}(8)/8$, тогда получим, что $q_{tt}=0.90e \approx Q_{tt}(1)$. Отмеченные закономерности нарушаются, начиная с n=9: здесь зависимость $Q_{tt}(n)$ перестает быть линейной. Приведенные данные свидетельствуют о том, что при n ≤ 8 адсорбированные поверхностью УНТ атомы Li могут считаться невзаимодействующими друг с другом, образуя двумерный «газ».

Для основных (отвечающих наименьшей энергии) состояний экзоэдральных комплексов nLi-(7,7) были рассчитаны энергии ΔE их образования

$\Delta E = E_{nLi-(7,7)} - (E_{(7,7)} + nE_{Li})$

где $E_{nLi-(7,7)}$, $E_{(7,7)}$ и E_{Li} – энергии основных состояний фрагментов комплекса nLi-(7,7), УНТ (7,7) и свободного атома лития соответственно. Расчеты показывают, что при всех n $\Delta E(n) < 0$ и, следовательно, комплексы nLi-(7,7) способны образовываться самопроизвольно. В то же время удельная энергия образования комплекса, $\Delta E_0(n) = \Delta E(n)/n$, монотонно и практически линейно увеличивается с увеличением n: от -2,65 эВ/атом при n = 1 до -1,86 эВ/атом при n = 9. Если экстраполировать эту линейную зависимость, $\Delta E0(n)=-2,65+0,10n$, для n>10, тогда получим, что $\Delta E_0(n)\approx 0$ при n≈26. Эту величину следует рассматривать как оценку для «внешней» литиевой емкости трубки (7,7). Заметим, что сделанная нами ранее [1] оценка для «внутренней» литиевой емкости того же фрагмента составляет n≈21. Таким образом, для бесконечно длинной нанотрубки (7,7) оценка предельной литиевой емкости составляет с_{Li max}≈47/159=0,30 ат. %, что соответствует составу соединения LiC₃. Эта емкость несколько меньше, чем найденная экспериментально (LiC₂), очевидно, вследствие того, что экспериментальная оценка получена для «коротких» трубок, полученных после интенсивного размола в шаровых мельницах. Видимо, в последнем случае при адсорбции лития необходимо учитывать и торцевые эффекты.

S.A. Sozykin, V.P. Beskachko, Molecular Physics 111, 930-938 (2013).
 M. Khantha, et al., Phys. Rev. B 78, 115430 (2008).

УДК 537.622

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ МИНИМАЛЬНОГО МАГНИТНОГО МОМЕНТА НАНОЧАСТИЦЫ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ Стороженко А.М., Шабанова И.А., Крипачев А.В. Россия, Юго-Западный государственный университет

Storogenko_s@mail.ru

ACOUSTIC TECHNIQUE FOR ESTIMATING THE MINIMUM OF THE MAGNETIC MOMENT OF THE MAGNETIC FLUID NANOPARTICLE Storozhenko A.M., Shabanova I.A., Kripachev A.V.

The acoustomagnetic effect occurs when a sound wave propagates in a magnetized magnetic fluid. Magnetic nanoparticles make the thermal oscillations, which causes a variable voltage in the coil, which is located near the tube with a magnetic fluid. Dependence of this e.m.f. on the magnetic field value characterizes the process of fluid magnetization. Comparing this relationship with the Langevin function, we can get information about the sizes of nanoparticles of magnetic fluid. Based on acoustomagnetic effect data in strong magnetic fields ($H \rightarrow \infty$), we calculated the minimum value of the magnetic moment of the magnetic fluid nanoparticles. This estimating is consistent with the results of electron microscopy.

Магнитные жидкости (МЖ) - это коллоидные растворы ферромагнитных частиц нанометрового размера в жидкости-носителе. Распространение звука в намагниченных МЖ сопровождается излучением электромагнитных волн, что может быть зафиксировано по появлению переменной ЭДС в катушке индуктивности, находящейся в непосредственной близости от столбика МЖ. Это явление называют акустомагнитным эффектом (АМЭ), а зависимость величины индуцируемой ЭДС от напряженности внешнего магнитного поля Н – кривой АМЭ [1].

Намагничивание МЖ описывается классической теорией парамагнитного газа, приводящей к функции Ланжевена [2]:

$$L(\xi) = \operatorname{cth} \xi \xi^{-1} \tag{1}$$

где $\xi = \mu_0 m_* H/(k_0 T)$ – параметр Ланжевена, m_* - магнитный момент наночастицы МЖ, μ_0 – магнитная постоянная, k_0 – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Кривая АМЭ также характеризует процесс намагничивания МЖ, но согласно концентрационной модели АМЭ [1], учитывающей ограниченность боковой поверхности звукового пучка и взаимную ориентацию волнового вектора и вектора напряженности магнитного поля, в данном случае возникает специфическое динамическое размагничивающее поле [3]. Оно, наряду с тепловыми колебаниями частиц, ослабляет величину амплитуды колебаний намагниченности МЖ ΔM . В результате этого относительная величина $\beta_{\xi}=\Delta M/\Delta M_{max}$ может быть записана как

$$\beta_{\xi} = \frac{L(\xi) - k' \cdot D(\xi)}{1 + k'' \cdot \xi^{-1} \cdot D(\xi)},$$
(2)

где $D(\xi)=\xi^{-1}-\xi sh^{-2}\xi$, $k'=qc^2/C_p$, $k''=N_d\mu_0M_sm_*/(k_0T)$, q – температурный коэффициент расширения; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; N_d – динамический размагничивающий фактор [3].

В области магнитного насыщения (в пределе $H \rightarrow \infty$) функция $Y_+(\xi) \equiv L(\xi) - \beta(\xi)$, отражающая вклад двух указанных механизмов в замедление роста относительной амплитуды АМЭ, имеет вид:

$$Y_{+}(H) = \frac{qc^{2}k_{0}T}{C_{p}\mu_{0}m_{*}} \cdot \frac{1}{H} + \frac{N_{d}M_{S}k_{0}T}{\mu_{0}m_{*}} \cdot \frac{1}{H^{2}} \cdot$$
(3)

Первый член выражения (3) представляет собой вклад тепловых колебаний, второй член — вклад динамического размагничивающего поля. Отбросив ввиду малости второе слагаемое, получаем, что в случае монодисперсной системы при $H \rightarrow \infty$ зависимость $Y_+(H)$ является гиперболой. Угловой коэффициент зависимости $Y_+(H^{-1})$ при $H^{-1} \rightarrow 0$ может быть вычислен по формуле:

$$tg\alpha = \frac{qc^2k_0T}{C_p\mu_0m_*}.$$
(4)

Данная величина была определена нами экспериментально по линейной аппроксимации конечных участков кривой намагничивания и кривой АМЭ – рис.1.



Для двух образцов магнетитовых МЖ на основе керосина с олеиновой кислотой в роли стабилизатора были получены экспериментальные кривые намагничивания и кривые АМЭ. Затем

в области сильных магнитных полей эти данные были аппроксимированы и по предлагаемой методике вычислены угловые коэффициенты функции Y₊ (рис.1 соответствует образцу с объемной концентрацией твердой фазы 24%).

Приравнивая экспериментальное значение tgα к правой части уравнения (4), можем оценить магнитный момент наночастиц МЖ [4]. В данном случае речь идет именно о самых мелких частицах дисперсной фазы, поскольку диполь-дипольное взаимодействие, прежде всего, между крупными магнитными наночастицами ослабляет их вклад в процесс намагничивания в окрестности магнитного насыщения. Наноагрегаты в большей мере блокированы магнитным полем, чем отдельные частицы, и в меньшей степени подвержены воздействию тепловых колебаний, то есть форма кривых намагничивания и АМЭ в сильных магнитных полях определяется самой мелкой фракцией магнитных частиц.

Описанным методом были оценены магнитные моменты наночастиц двух образцов МЖ. Результаты исследования представлены в таблице:

	Πηστμοστι	Kouueurpa	Магнитная	Намагничен-	Магнитный	Диаметр
Образец	2 km/s^3	концентра-	восприим-	ность насыще-	момент частицы	частицы d,
	р, кі7м	ция ф, %	ция φ, % восприим- ность насыще- м чивость χ ния M _s , кА/м	m∗, А∙м²	HM	
МЖ1	1315	11,6	3,4	45,8	$1.2 \cdot 10^{-19}$	7.8
МЖ2	1852	23,7	6,8	89,6	$0,7 \cdot 10^{-19}$	6.5

Диаметр наночастиц вычислен в предположении их шарообразной формы.

Полученные значения физических параметров наночастиц m_* и d согласуются с данными магниторелаксометрии (Magnetorelaxometry, MRX), дающей для магнетитовых наночастиц $d_{eff}=9,2\pm2,5$ нм [5].

Кроме того, дисперсный состав образца МЖ1 анализировался на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100. Для анализа структурных параметров образца жидкости МЖ1 была получена серия из 5 снимков при ускоряющем напряжении 250 kV. На рис. 2 показан характерный снимок монослойной реплики образца МЖ1. В результате статистической обработки снимков был получен средний диаметр магнитных наночастиц - 10,6 нм. Этот результат также согласуется с данными, рассчитанными по методике, описанной в настоящей работе.

Научно-исследовательская работа выполнялась при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых МК-5498.2013.2, договор №14.124.13.5498-МК «Детализация механизмов возмущения намагниченности магнитной жидкости в звуковой волне».

Используемая литература

1. Полунин В.М. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. М.: Физматлит, 2012. 384 с.

2. Chikazumi S. Physics of Ferromagnetism. 2nd edition. Oxford University Press, 1997. 668 p.

3. Polunin V.M., Tantsyura A.O., Storozhenko A.M., Ryapolov P.A. Study of Demagnetizing Field Induced by a Sound Wave // Acoustical Physics, 2013, Vol. 59, No. 6, pp. 662–666.

4. Стороженко А.М., Полунин В.М., Танцюра А.О., Ряполов А.Н. О влиянии концентрации магнитных наночастиц в магнитной жидкости на результаты акустогранулометрии // Нанотехника, 2012. - №31. - С.49 – 54.

5. Odenbach S., (Ed.). Colloidal Magnetic Fluids: Basics, Development and Application of Ferrofluids, Lect. Notes Phys. - Berlin: Springer, 2009. - 430 p.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЁНОК СЕРЕБРА НА РОСТ ЗЁРЕН И СТАБИЛЬНОСТЬ ИХ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ ОТЖИГЕ

Сурсаева В.Г.

Институт физики твердого тела РАН, *Черноголовка Московской обл., Россия, 142432* sursaeva@issp.ac

В работе представлены экспериментальные результаты по росту зерен в нанокристаллических пленках серебра. Целью работы является изучение влияния параметров осаждения плёнок на рост зёрен и на стабильность микроструктуры при отжиге. Нанокристаллические нетекстурированные плёнки Ag 99,99 (толщиной 200÷1000A), получали

термическим напылением в вакууме. В качестве подложек использовали поверхности (111) и (110) NaCl и кварцевые монокристаллы с осажденным слоем сахара. Температуру подложки меняли в интервале 20÷100С. Плёнки отделяли от подложки растворением в воде NaCl или сахара. Отжиги проводились в вакууме при 300÷600С в течение 5÷180 мин на специально поддерживающих W сеточках. После отжига W сеточки с отожженными плёнками помещались в электронный проводились электрономикроскопические измерения. микроскоп И Визуализацию нанокристаллической структуры осуществляли с помощью приема получения темнопольных изображений. Полученное с помощью статистической обработки значение среднего размера зерна соответствовало максимуму функции распределения по размерам. Показано, что средний размер зерна не превышает 600A при Т 300÷400С для обоих типов подложек из NaCl и кварцевой подложки с подслоем сахара независимо от толщины плёнки. Температура подложки оказывает влияние на размер зерна в плёнке после напыления, чем выше температура, тем мельче размер зерна. Можно сделать вывод, чтобы получить нетекстурированную однородную по размеру зерна плёнку лучше использовать сапфировую подложку с подслоем сахара при Т подложки 100С.

ПРОЦЕССЫ РОСТА ЗЁРЕН И РАЗРУШЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ СЕРЕБРА

Сурсаева В.Г.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка Московской обл., Россия, 142432 sursaeva@issp.ac.ru

Методом трансмиссионной электронной микроскопии исследованы процессы роста зёрен и разрушения тонких плёнок серебра. Показано, что данные процессы развиваются одновременно, но на разных масштабных уровнях. Обычно разрушение тонких плёнок приписывают напряжениям, возникающим из-за разности коэффициентов подложки и плёнки. Мы исследовали рост зёрен и разрушение в свободных от подложки плёнках при отжигах в интервале температур $350\div600$ С в течение $5\div300$ мин. Средний размер зерна при 350С достигал $6*10^{-2}$ мк, а при 600С $16*10^{-2}$ мк, в то время как размер бугорков и дырок при 350С составлял $2.5*10^{-1}$ мк и $2.2*10^{-1}$ мк, а при 600С $5.5*10^{-1}$ мк и $3.3*10^{-1}$ мк соответственно. Энтальпия активации роста бугорков и дырок составляет 0.02 Эв, что свидетельствует о безактивационном механизме роста дефектов.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТОВ YVO4 и ScVO4 Чумилина Л.Г., Денисова Л.Т.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия E-mail: lubov89@mail.ru

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ORTHOVANADATES YVO₄ and ScVO₄ Chumilina L.G., Denisova L.T.

Thermophysical properties of promising composite materials YVO_4 and $ScVO_4$ were investigated. Experimental data on the molar heat capacity of YVO_4 (353-1000 K) and $ScVO_4$ (328 - 1023 K) were obtained by the differential scanning calorimetry method. The temperature dependence of the heat capacity of $ScVO_4$ was found to exhibit an extremum at T>800 K. From these data $C_p = f(T)$ thermodynamic properties of the oxide compounds were determined.

В последнее время среди оксидных соединений все большее внимание привлекают ванадаты редкоземельных элементов (REVO₄). Это связано с тем, что они обладают целым рядом свойств, позволяющих использовать их в качестве лазерных материалов. На основе таких материалов создаются установки, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Они используются в металлообработке, при очистке поверхностей. Большое значение имеют для медицины. Ортованадаты применяются при создании многоволновых лазерных систем бактерицидного и терапевтического действия. С их помощью можно успешно лечить инфекционные заболевания широкого спектра, в том числе тяжелые формы туберкулеза, не поддающегося медикаментозному лечению.

Большое количество вариантов химических составов матриц смешанных ванадатов в сочетании с широким диапазоном концентраций наиболее часто применяемых легирующих ионов дают возможность получения новых лазерных материалов. Несмотря на то, что в последние годы в технологии синтеза и использования редкоземельных ортованадатов достигнут значительный прогресс, имеются определенные проблемы их получения.

Создание новых материалов с заданными свойствами на основе сложных оксидных соединений и усовершенствование уже существующих технологий их получения базируются на диаграммах фазовых равновесий и фундаментальных исследованиях состав – структура – свойство. Если многие свойства соединений REVO₄ достаточно изучены, то сведения о высокотемпературных теплофизических свойствах подобных материалов практически отсутствуют.

В настоящей работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы температурные зависимости молярной теплоемкости YVO₄ (363 - 1000 K) и ScVO₄ (328 - 1023 K).

Образцы YVO₄ и ScVO₄ были приготовлены методом твердофазного синтеза. Исходные навески оксидов Y_2O_3 , Sc_2O_3 и V_2O_5 прокаливали, смешивали в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали и прессовали в таблетки. Далее проводили отжиг на воздухе при 873 K, 893 K, 923 K в течение 15 часов, при 973 K, 1073 K, 1173 K и 1273 K в течение 10 часов с промежуточными перетираниями и прессованием. Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) на излучении CuK_a. Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в угловом интервале 10–130° с шагом 0.013°. В качестве примера на рис.1 представлены полученные данные для YVO₄. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности. Параметры элементарных ячеек для соединений YVO₄ и ScVO₄ совпадают с данными, имеющимися в литературе.

Измерение теплоемкостей проводили методом ДСК на приборе NETZSCH STA 449 C Jupiter в платиновых тиглях с крышками в потоке (25мл/мин) аргона (х.ч) при скорости нагрева 20 К/мин в диапазоне температур 363 - 1000 К для YVO₄ и 328 - 1023 К для ScVO₄. В качестве веществаэталона использовали сертифицированные сапфировые диски диаметром 6,0 мм (α -Al₂O₃ чистотой 99,99 %). Образцы для измерений прессовали в таблетки диаметром 6,0 мм и взвешивали на аналитических весах METTLER TOLEDO XP205 Delta Range с точностью 1·10⁻² мг; их масса составляла ~ 110 мг. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Для каждого образца делали не менее трех независимых серий измерений, результаты статистически обрабатывали с помощью программы SigmaPlot 12.

Температурная зависимость теплоемкости для YVO_4 представлена на рис. 2. Установлено, что в исследованном интервале температур на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Полученные данные могут быть описаны классическим уравнением Майера-Келли:

$$C_p = \mathbf{a} + \mathbf{b}T + \mathbf{c}T^2,\tag{1}$$

которое для YVO₄ имеет следующий вид (в единицах Дж/(моль K)):

$$C_p = 130.59 + 25.6 \cdot 10^{-3}T - 22.08 \cdot 10^5 T^2$$
⁽²⁾

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен r = 0.9989.



Рис. 1. Дифрактограмма YVO₄ при комнатной температуре



Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости YVO₄: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующая кривая, 3 – расчет по модели Дебая

С использованием полинома (2) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны энтальпия $H^0(T) - H^0(363 \text{ K})$ и энтальпия $S^0(T) - S^0(363 \text{ K})$. Результаты представлены в таблице 1.

По экспериментальным значениям C_p для YVO₄ определена температура Дебая – 728 К. Необходимо отметить, что в модели Дебая рассчитывается C_v , а не C_p . Однако, для того чтобы рассчитать C_v , необходимы дополнительные сведения (постоянная Грюнайзена G и коэффициент объемного расширения β), которые в литературных источниках отсутствуют. Поэтому сделано предположение, что в первом приближении C_p и C_v не сильно различаются между собой. Используя найденное значение характеристической температуры Дебая Θ_D и таблицы функций Дебая (Θ_D/T [1]), рассчитаны значения C_p . Полученные данные показывают, что при температурах выше 650 К имеется разница между экспериментальными и рассчитанными значениями C_p (рис. 1). Причем с ростом температуры это различие увеличивается.

Температурная зависимость теплоемкости для ScVO₄ приведена на рис. 3. Из представленных результатов следует, что при T > 800 К на зависимости $C_p = f(T)$ наблюдается экстремум. Величина скачка C_p в области этого перехода составляет $\Delta C_p(T_{max}) \sim 4$ Дж/(моль·К), а ширина перехода $\Delta T \approx 70$ К. Полученное значение ΔT достаточно велико, что, согласно литературным данным, свидетельствует о переходе второго рода, т.к. для переходов первого рода пик теплоемкости с шириной порядка 10 К. Без учета избыточной теплоемкости температурную зависимость $C_p = f(T)$ для ScVO₄ можно представить в виде (в единицах Дж/(моль·К))

$$C_p = 133,30 + 15,6 \cdot 10^3 T - 23,95 \cdot 10^5 T^2$$
(3)

с коэффициентом корреляции *r* = 0.9993.

Таблица 1 – Термодинамические свойства YVO₄

Т, К	С _р , Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(363 \text{ K}),$	$S^{0}(T) - S^{0}(363 \text{ K}),$
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
363	123,1	-	-
400	127,0	4,630	12,14
450	131,2	11,09	27,36
500	134,6	17,74	41,36
550	137,4	24,54	54,32
600	139,8	31.47	66,38
650	142,0	38,51	77,66
700	144,0	45,66	88,26
750	145,9	52,91	98,25
800	147,6	60,25	107,7
850	149,3	67,67	116,7
900	150,9	75,18	125,3
950	152,5	82,76	133,5
1000	154,0	90,42	141,4

Рассчитанные термодинамические свойства для ScVO₄ представлены в таблице 2.

лици 2	термодинами теские ев	onerba be v O ₄	
Т, К	С _р , Дж/(моль·К)	$H^{0}(T) - H^{0}(328 \text{ K}),$	$S^{0}(T) - S^{0}(328 \text{ K}),$
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
328	116,2	-	-
350	119,2	2,590	7,642
400	124,6	8,692	23,93
450	128,5	15,02	38,84
500	131,5	21,53	52,54
550	134,0	28,17	65,20
600	136,0	34,92	76,94
650	137,8	41,76	87,90
700	139,3	48,69	98,17
750	140,7	55,69	107,8
800	142,0	62,76	117,0
850	143,2	69,90	125,6
900	144,4	77,09	133,8
950	145,5	84,33	141,7
1000	146,5	91,63	149,1

Таблица 2 – Термодинамические свойства ScVO₄



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости ScVO₄: 1 – экспериментальные данные, 2 – аппроксимирующая кривая

Можно отметить, что между данными по теплоемкости, полученными нами для YVO₄ (363 – 1000 K) и ScVO₄ (328 – 1000 K) и авторами работ [2, 3] для YVO₄ (13 – 347 K) и ScVO₄ (0 - 350 K) имеется хорошее согласие (рис.4). Установлено, что в области температур 25 – 1000 K полученные зависимости $C_p = f(T)$ могут быть описаны одним общим полиномом [4]

$$C_{p} = k_{0} + k \ln T + k_{1} T^{-1} + k_{2} T^{-2} + k_{3} T^{-3}.$$
(3)

Приведенное уравнение лучше всего описывает общие результаты по сравнению с классическим уравнением Майера-Келли и другими известными соотношениями, используемыми для аппроксимации экспериментальных данных теплоемкости [5].



Для изученных соединений в указанном интервале температур это уравнение имеет следующий вид (r = 0.9997 для YVO₄ и ScVO₄):

YVO₄:
$$C_n = 64.39 + 12.72 \ln T - 12.07 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 431.34 \cdot 10^3 T^{-2} + 497.24 \cdot 10^4 T^{-3}$$
, (4)

SeVO₄:
$$C_p = 130.80 + 4.66 \ln T - 16.11 \cdot 10^{-3} T^{-1} + 633.60 \cdot 10^{3} T^{-2} + 842.38 \cdot 10^{4} T^{-3}$$
. (5)

Литература:

1. Скуратов, С.М. Термохимия. Ч. II. / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, В.Ф. Воробьев // Издво МГУ, М. – 1966. – 434 с.

2. Гавричев К.С. Теплоемкость и термодинамические функции YVO₄ в области 13 – 347 К /К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, Л.Н. Комиссарова// ЖНХ. 2010. Т. 55, № 12. C. 2049 – 2053.

3. Гавричев К.С. Термодинамические функции ScVO₄ в области 0–350 К /К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, О.И. Соловьев, Л.Н. Комиссарова // Неорган. материалы. 2012. T. 48, № 8. C. 961 – 966.

4. Richet P. High-Temperature Heat Capacity and Premelting of Minerals in the System MgO-CaO-A1₂O₃-SiO /P. Richet, G. Fiquet // J. Geophys. Res. 1991. V.96. B 1. P. 445 - 456.

5. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К.В. Чудненко // ГеО, Новосибирск. – 2010. – 287 с.

ДИСКРЕТНЫЙ ВАКУУМНЫЙ PULSE МО СVD ПРОЦЕСС - ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ В СИСТЕМАХ С ВЫСОКИМ АСПЕКТНЫМ ОТНОШЕНИЕМ Ю.В. Шевцов, С.В. Забуслаев, Б.М. Кучумов, С.В. Трубин, Ю.В. Шубин, И.К. Игуменов

Россия, Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, e-mail: shev@niic.nsc.ru

От современных технологий осаждения пленок все шире требуется получение конформных функциональных слоев на 3D объектах с развитой поверхностью. Данные объекты различаются большим разнообразием рельефа поверхности и размерами этого рельефа. 3D объекты с развитой внутренней поверхностью характеризуются аспектным отношением, определяемым как отношением длины канала к диаметру его сечения. Примерами таких объектов являются зерна катализатора, микрореакторы, МКП (микроканальные пластины) и др.

В настоящее время для получения конформных покрытий на объектах с высоким аспектным отношением используются различные импульсные методы химического осаждения из газовой фазы. Самым распространенным способом получения конформных слоев являются различные вариации метода ALD (Atomic Layer Deposition).

Для получения конформных покрытий на объекты с высоким аспектным отношением мы использовали метод вакуумного Pulse MOCVD (Pulse Metal Organic Chemical Vapor Deposition) с дискретной дозировкой газовой фазы прекурсора [1].

Осаждение слоев HfO_2 и MgO проводилось с использованием летучих металлорганических соединений. В качестве прекурсора Hf использовали тетракис-дипивалоилметаната гафния – $Hf(dpm)_4$, в качестве прекурсора для синтеза слоев MgO использовали Mg(dpm)₂, где (dpm = Me₃CCOCHCOCMe₃). При осаждении слоев оксидов в реакционную камеру проводилась добавка кислорода в качестве газа-реактанта. При проведении экспериментов по осаждению пленок температура испарителя $Hf(dpm)_4$ составляла 235°C, а температура испарителя $Mg(dpm)_2$ составляла 210°C. Количество циклов осаждения в эксперименте определяло толщину получаемого покрытия.

Осаждение оксидных слоев HfO_2 и MgO проводились на модельных двухмерных образцах представляющих собой плоскую щелевую структуру, собранную из двух параллельно расположенных подложек. Для осаждения слоев использовали подложки монокристаллического кремния (100). Аспектное отношение модельной структуры определялось как отношение радиуса подложек к ширине щели и варьировало от 10 до 500. Формирование слоев происходило как на нижней, так и на верхней подложке. В ходе работы получены слои оксидов различной толщины. Профиль толщины осажденных на подложки пленок измерялись методом сканирующей лазерной эллипсометрии. Были проведены эксперименты по осаждению слоев при различных температурах щелевых структур, показавшие возможность получения пленок с различным профилем толщины от чашеобразного до плоского и куполообразного.

Непосредственно в процессе осаждения слоев измерялись температуры в щелевых структурах расположенных на различном расстоянии от нагретого пьедестала. Установлено, что при напуске прекурсора в вакуумированную реакционную камеру происходит интенсивный тепломассоперенос и температура в щелевых структурах быстро растет, а при включении вакуумной откачки также быстро падает. Колебание температуры в пределах одного цикла осаждения достигает 20°С.

Обнаруженный эффект пространственного переноса изображения при осаждении пленок в щелевых структурах в Pulse MOCVD [2] процессе является следствием интенсивного тепломассопереноса в данных структурах.

[1] Ю. В. Шевцов, Б. М. Кучумов, А. Р. Семенов, И. К. Игуменов. Установка для импульсного химического осаждения слоев из газовой фазы. ПТЭ, 2013, № 3, с. 116–120.

[2] Y.V. Shevtsov, B.M. Kuchumov, V.N. Kruchinin, E.V. Spesivtsev, I.F. Golovnev, I.K. Igumenov. Effect of Spatial Image Transfer in a Pulse MOCVD Process. Physics Procedia 46 (2013) 27 – 32.

РАЗДЕЛ 2

Аморфные, нанокристаллические и наноструктурные металлические материалы

THE CRYSTALLISATION DRIVING FORCE AND THE GLASS FORMING ABILITY OF NANOSTRUCTURED BULK METALLIC GLASSES Abdelmalek Roula

Algeria, Jijel University, LIME at Eng. Sc. Fac., BP 98, Jijel, 18000, amkroula@mail.ru

Abstract

First, author presents a review of the existing Glass Forming Ability (GFA) criteria for Bulk Metallic Glasses (BMGs) with a particular attention to nanostructured ones. GFA is always and consensually discussed by the following criteria: the undercooled liquid range, the reduced glass transition temperature, the critical cooling rate, and the driving force for the crystallization from the undercooled liquid. All of them are computed from data experiments and from thermodynamic simulations/modelisations.

It is known that a phase having the largest driving force is expected to form as the primary crystalline phase at the crystallisation temperature. Therefore, the driving force seems to be a parameter candidate to show the GFA. The crystallisation driving force criterion (DG/R.T; where DG, T and R are Gibbs free energy change, temperature and the gas constant) is the most used criterion. Author proposes to amend it by using the isobaric thermal capacity (C_p) of the studied alloy instead of the universal gas constant (R).

 $ACDF = CDF.(R/C_p) = [\Delta G_m/(R,T)].(R/C_p) = [\Delta G_m/(C_p,T)]$ where C_p (kcal/mole.K) is the content-relative algebraic sum of the material components :

 $C_p = Sum [(a+b.T 10^{-3}. T_m)_i .q_i]$ is computed (in kcal /mole. K; a, b: constants) at the melting temperature (T_m) of the studied material.

The amended criterion (ACDF=DG/ C_p .T) does not invalidate the previous criterion but precise and confirm it; moreover, it seems to be more comprehensive because taking in account an indispensable thermodynamic characteristic that was omitted and replaced by R constant. It shows also a physical sense while answering the question: why/how do some metallic alloys form glasses?

The new computed values (values of CDF and ACDF) for (Cu-Zr) and (Ni-Zr) BMGs at 800K confirm their ability to form amorphous structure materials (considering that the lower the value of this amended crystallisation driving force corresponds to the highest glass forming ability).

СТРУКТУРА АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ЛЕГКИХ СПЛАВАХ Г.Е.Абросимова, А.С.Аронин

Институт физики твердого тела РАН, Россия, gea@issp.ac.ru

Методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии исследовано изменение структуры аморфной фазы в сплавах на основе алюминия при нагреве и деформации. Исследования проводились на группе аморфных сплавов алюминий – переходный металл (Ni) – редкоземельный металл (Al-Ni-RE), в качестве редкоземельного компонента использовались Y, La и Gd. При изотермическом отжиге аморфного сплава Al₈₇Ni₈La₅ при температуре 150⁰C обнаружено изменение структуры аморфной фазы: в процессе термообработки происходит образование областей, различающихся по химическому составу, после отжига аморфная фаза является неоднородной. Радиусы первой координационной сферы, определенные по уравнению Эренфеста, составляют 2,98 Å и 2,54 Å. Разное положение диффузных максимумов, соответствующих каждой из этих аморфных фаз, указывает на то, что образующиеся при отжиге аморфные фазы различаются по концентрации компонентов. Максимум, расположенный при меньших углах, соответствует аморфной фазе с б**0**льшим радиусом

первой координационной сферы (или наибольшим расстоянием между атомами в аморфной фазе.). Поскольку в исследованной системе самыми крупными атомами являются атомы лантана (радиусы атомов в исследуемом образце составляют $R_{Ni} = 0,124$ нм, $R_{Al} = 0,143$ нм, $R_{La} = 0,188$ нм), эта аморфная фаза обогащена лантаном. Соответственно, правое гало (диффузный максимум, расположенный при б**0**льших углах) характеризует аморфную фазу с меньшим радиусом первой координационной сферы. Кратчайшее расстояние между атомами в этой фазе меньше, следовательно, она обогащена никелем и/или обеднена лантаном. Таким образом, образование двух максимумов указывает на расслоение аморфной фазы на две, имеющие разный химический состав.

Следует отметить, что при отжигах образца длительностью до 13 часов разница в положении максимумов заметно увеличивается, после чего изменения становятся незначительными, что свидетельствует о прекращении процесса расслоения. Важно отметить, что если факт расслоения аморфной фазы при нагреве наблюдался и раньше, то процесс расслоение (изменение радиусов координационных сфер со временем) удалось наблюдать впервые.

После нагрева образцов со скоростью 20 К/мин (нагрев в калориметре) до температур, соответствующих началу, вершине и окончанию пика на термограмме, отвечающего первой стадии кристаллизации, помимо появления нанокристаллов Al, было также обнаружено изменение степени расслоения аморфной фазы по мере протекания процесса кристаллизации: при выделении нанокристаллов алюминия аморфная матрица не просто меняла состав, как это происходит при первичной кристаллизации; процесс кристаллизации сопровождался формированием неоднородной аморфной матрицы с областями разного химического состава. В сплавах Al-Ni-RE, содержащих Y и Gd, расслоение аморфной матрицы происходит уже на ранних стадиях кристаллизации и образовавшиеся аморфные области в процессе кристаллизации не меняются, в то время как в сплаве с лантаном этот процесс оказывается растянутым во времени.

Аналогичные изменения в структуре аморфной фазы наблюдались и при пластической деформации образцов при комнатной температуре.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-02-00537 и 13-02-00232).

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков, В.В. Басов

Республика Казахстан, Карагандинский государственный индустриальный университет, Vi-ta.z@mail.ru

Композиционные материалы системы Al-Si-Fe имеют ряд перспективных характеристик, а именно высокие механические свойства в сочетании с низким коэффициентом термического расширения, стабильность механических характеристик при повышенных температурах, малый вес по сравнению со сплавами на основе Fe. Особое внимание при получении композиционных материалов уделяется порошковой металлургии при исследовании сплава: измельчение, предварительная формовка, спекание. Анализ литературы показал, что температура существенно влияет на механические характеристики композиционных материалов на основе алюминиякремния-железа, наибольшая пластичность обнаруживается вблизи или выше температуры плавления, местное расплавление существенно связывает сверхпластичные участки.

Исследования новой технологии получения композиционного материала системы Al-Fe-Si выявили, что процесс структурообразования непосредственно зависит от режимов предварительного нагрева и выдержки до деформирования. Уже на стадии выдержки наблюдается формирование компактного материала с относительно равномерным распределением структурных составляющих по объему образца. Для деформирования полученного сплава использован метод равноканального углового прессования с противодавлением (РКУПП). Наиболее рациональным способом подготовки материала к РКУПП, обеспечивающим формирование компактного материала способного к последующей пластической деформации является нагрев предварительно скомпактированного порошка до 650°С и выдержка в течение 90 минут с ускоренным охлаждением. После проведения предварительной обработки, образцы подверглись РКУПП. Исследование механических свойств после 3 циклов РКУПП выявило, что фазы, образованные в результате нагрева и выдержки при РКУПП имеют различные механические свойства. Механические свойства были оценены по значениям микротвердости и предела прочности при испытании на сжатие. Анализ микроструктуры выявил наличие ряда фаз, при этом минимальной микротвердостью обладают фазы, имеющие светлый окрас при исследовании на оптическом микроскопе. Для этих фазовых составляющих характерны значения микротвердости 60±5 H₁₀. Максимальной твердостью обладают серые фазовые составляющие, химический состав которых соответствует фазе с гексагональной кристаллической решеткой, их твердость составляет 150±6 H₁₀. Предел прочности компактного сплава составляет 130-140 МПа.

Для устранения негативного влияния межчастичного пространства осуществлена подготовка к деформированию в следующем порядке. Предварительно измельченные исходные материалы смешивались в заданном соотношении, после чего подвергались механической активации путем совместного измельчения. В результате механической активации происходит измельчение частиц материала до фракции 0,1-0,3 мм и равномерное перемешивание компонентов материала. Следующим этапом являлось компактирование. Компактирование осуществлялось при нагрузке 25 тонн с выдержкой 5 мин. под нагрузкой. Для дегазации нагрев осуществлялся в 2 этапа: до температуры 500°С, выдержка 30 мин и нагрев до 900°С с выдержкой 30 мин. Двухэтапный нагрев обеспечивает свободный выход газов для исключения вздутия образцов при нагреве и других искажений их формы. После нагрева до температуры 610°С охлаждение производилось с печью, затем образцы охлаждались в воде для подавления перехода гексагональной фазы τ_5 , в моноклинную фазу τ_6 . Следующим этапом было измельчение полученного спека и повторное компактирование с нагревом до 650°С, выдержкой в течение 90 минут, РКУПП и ускоренным охлаждением.

В результате такой обработки получен композиционный материал с равномерным распределением по всему сечению образца фазового состава. Межчастичные пространства не были выявлены ни на оптическом ни на сканирующем электронном микроскопе. В результате спекания предел прочности составил 140 МПа, после проведения повторного измельчения и компактирования происходит увеличение предела прочности до 165 МПа. Также наблюдается большая однородность значений микротвердости.

СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков

Республика Казахстан, Карагандинский государственный индустриальный университет, Vi-ta.z@mail.ru

Сплавы системы Al-Si-Fe обладают высокой твердостью, хорошей коррозионной стойкостью, высоким сопротивлением повторным нагрузкам, малой скоростью развития трещин, удачным сочетанием физических и механических свойств. Однако, несмотря на положительные свойства, внедрение сплавов системы Al-Si-Fe в производство представляет большие трудности из-за плохой деформируемости в холодном и горячем состояниях и нестабильности требуемых свойств.

Для анализа фазового состава сплавов системы Al-Si-Fe проведены теоретические исследования при помощи программного комплекса Thermo-Calc. Результаты моделирования показали, что при составе сплава: 59%Al, 32%Fe и 9%Si весовых % происходит формирование гексагональной фазы Al8Fe2Si. Моделирование производилось из расчета на 1 моль вещества. Были выявлены температурные условия нагрева и обеспечивающие формирование охлаждения, интерметаллидного соединения, обладающего гексагональной кристаллической решеткой.

Изучение микроструктуры образцов из опытной партии подтвердило возможность получения беспористых заготовок. Анализ микроструктуры показал равномерное распределение включений по всему объему образца. Фазовый состав включений определен при помощи EDS-анализатора. В структуре полученного сплава присутствует карбид кремния в виде мелкодисперсных частиц размером до 1 мкм. Основная матрица представлена механической смесью фазы Al8Fe2Si и твердым раствором кремния и железа в алюминии. Не смотря на ускоренное охлаждение, полного подавления перехода Al8Fe2Si→ Al9Fe2Si2 не произошло и в структуре металла наблюдаются включения фазы Al9Fe2Si2. Также в виде включений в сплаве присутствует фаза Al13Fe4. Преобладание гексагональной фазы Al8Fe2Si обеспечивает способность полученного сплава к деформированию.

Полученные результаты показывают соответствие теоретических результатов, полученных при моделировании и экспериментальных данных, выявляющее идентичный набор фазовых составляющих в литых образцах.

Исследование структуры материала на просвечивающем электронном микроскопе JEM2100 фирмы JEOL выявило наличие фазы Al9Fe2Si2, прорастающей из зародыша за счет фазы Al8Fe2Si. По характеру расположения кристаллов видно, что рост фазы осуществлялся с центров кристаллизации, которыми являлись введенные в жидкий алюминий измельченные частицы кремния и железа. Карбиды кремния и алюминия имеют размеры 50-200 нм. Равномерное распределение по всей плоскости образца и строение, напоминающее разветвленный каркас, исключит рост зерен, обеспечивая сдерживание перемещения их границ. Изучение образцов в темнопольном режиме подтверждает, что рассматриваемые фазы обладают отличным от основной матрицы составом, о чем свидетельствует фазовый контраст изображения. Наличие включений обеспечит упрочнение заготовки в процессе ее деформирования, а также рост механических характеристик. Указанные включения будут фиксировать границы зерен, способствуя получению субультрамелкозернистой и наноструктуры.

Для оценки способности сплава к пластическому деформированию проведена оценка механических характеристик при испытании на сжатие. В результате проведенного испытания разрушения образцов не произошло, был определен предел текучести, составляющий σ_r =181±5 МПа. Отсутствие следов разрушения образца свидетельствует о получении компактного сплава способного воспринимать пластическую деформацию. Для повышения механических характеристик сплава и создания в нем

субультрамелкозернистой и наноструктуры, образцы после ускоренного охлаждения и механического доведения размеров до размеров каналов инструмента, были подвергнуты равноканальному угловому прессованию с противодавлением (РКУПП). Проведение 3 циклов РКУПП способствует появлению равновесных границ, средний размер зерен составил 335 нм. При этом превалируют зерна размерами 200-250 нм. Включения карбидов алюминия и кремния расположены как по границам зерен, так и внутри зерна. Границы зерен закрепляются включениями размерами 10-100 нм, что вызывает их разворот и способствует измельчению зерен. В результате проведенной обработки получен компактный сплав, обладающий субультрамелкозернистой и наноструктурой.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРУЖЕНИЯ НА АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ НА БАЗЕ Zr

Атрошенко С.А.¹, Судьенков Ю.В.¹, Морозов Н.Ф.¹, Смирнов И.В.¹, Наумова Н.С.¹, W. Zheng², J. Shen²

¹ – Санкт-Петербургский государственный университет, Россия; ² – Политехнический университет, Харбин, Китай

satroshe@mail.ru

В последнее время большой интерес привлекает исследование аморфных металлов относительно большого размера из-за их уникальных химических и физико-механических свойств. Однако широкому распространению таких материалов препятствует их высокая хрупкость. В отличие от поведения при одноосном сжатии и растяжении, при испытаниях на пробой металлические стекла демонстрируют очень хорошую деформационную способность и высокую пластичность. Деформационная способность аморфных сплавов сильно зависит от скорости охлаждения в процессе затвердевания.

Исследования динамических свойств металлических стекол на базе ZrNiCuAl проводились на установке электрического взрыва проводников по методике симметричного нагружения при взрыве фольги с длительность воздействия ~0,5мкс и ударным давлением ≤12 ГПа.

Образцы представляли собой пластины с размерами Ø30х3мм. Дифференциальными интерферометрами регистрировались скорости движения тыльной поверхности волновода и тыльной поверхности образцов.

Предварительно с помощью оптико-акустической методики в образцах металлических стекол были измерены скорости упругих волн (скорость продольной и поперечной волн) и рассчитаны упругие модули (модуль упругости и модуль сдвига).

После нагружения были проведены микроструктурные исследования образцов.

В поперечном сечении видна типичная для рассматриваемого метода воздействия на материал ступенчатая откольная щель, расположенная перпендикулярно направлению распространения волны или зигзагообразная откольная щель, идущая под углом 45[°] к направлению распространения волны.

В исследуемых режимах воздействия для материала характерно появление специфических областей локализации деформации в виде областей повышенной травимости. В данных областях при ударном воздействии создаются условия, необходимые для протекания динамической рекристаллизации.

Для микроструктуры исследуемого материала характерно наличие полос сдвига.

Были определены динамический предел упругости, равный σ_{HEL} = 4,57±0,05 ГПа, и откольная прочность циркониевого сплава ZrNiCuAl, равная σ_s = 4,43 ±0,05 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что наблюдается появление кристаллизованной структуры в материале (0,7 – 4,6%). При этом с увеличением процента кристалличности структуры уменьшается средний размер зон рекристаллизации. Также наблюдается увеличение значений микротвердости.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-01-91154-ГФЕНа.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE MICROHARDNESS AND THE PHASE COMPOSITION OF 41CRALMO7 STEEL MODIFIED BY MOLYBDENUM AND TANTALUM

Blesman A.I., Polonyankin D.A., Postnikov D.V., Teplouhov A.A.

Russia, Omsk State Technical University, polonjan@mail.ru

Abstract

Modification of structural materials for the purpose of directional change in their physicochemical properties, including microhardness, serves as an alternative to the full restoration of parts using expensive heat-resistant materials. One of the most effective methods used to improve the microhardness material is ion-plasma magnetron sputtering. The paper presents the results of a study microhardness unit structural steel 41CrAlMo7 after modification of its surface by magnetron sputtering molybdenum and tantalum.

Keywords: 41CrAlMo7 steel, microhardness, binary system, magnetron sputtering, molybdenum, tantalum.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОТВЕРДОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 38Х2МЮА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОЛИБДЕНОМ И ТАНТАЛОМ

Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Постников Д.В., Теплоухов А.А.

Россия, Омский государственный технический университет, polonjan@mail.ru

Аннотация

Модифицирование конструкционных материалов с целью направленного изменения их физико-химических, свойств, в частности микротвердости, выступает в качестве альтернативы полному восстановлению деталей с использованием дорогостоящих жаропрочных материалов. Одним из наиболее эффективных методов, применяемых для повышения микротвердости материалов, является ионно-плазменное магнетронное напыление. В работе представлены результаты исследования микротвердости и фазового состава конструкционной стали марки 38X2MЮА после модифицирования ее поверхности посредством магнетронного напыления молибдена и тантала.

Ключевые слова: сталь 38Х2МЮА, микротвердость, бинарная система, магнетронное распыление, молибден, тантал.

Срели существующих методов физического получения покрытий наибольшее распространение для многих отраслей машиностроения получила группа методов высокотемпературного распыления (ВТР), в основе которых лежат процессы нагрева и диспергирования материала для напыления, формирование потока из этого материала и его направленное осаждение на покрываемую поверхность. С использованием методов можно получать покрытия практически из высокотемпературного распыления всех неорганических и некоторых органических материалов, причем большинство материалов, такие как окислы, карбиды, нитриды и их композиции, обеспечивающие высокие эксплуатационные показатели, могут быть нанесены только методами ВТР.

Всю группу методов ВТР можно разделить на методы газотермического и вакуумного напыления [1, 2]. В частности широко известны методы вакуумного плазменного напыления, позволяющие наносить покрытия практически на любые материалы толщиной до нескольких десятков микрометров [3].

Выбор материала модификатора обусловлен его теплофизическими характеристиками – молибден и тантал обеспечивают эффективное снижение теплонапряженного состояния бинарной системы «сталь-молибден», «сталь-тантал».

В данной работе для повышения микротвердости конструкционной стали 38Х2МЮА (европейский аналог – марка 41CrAlMo7) применялся метод магнетронного распыления молибдена на вакуумной установке VSM-200 производства ADVAVAC Surface Technologies Inc. (Канада).

Параметры режима модификации поверхности стального образца:

- производится откачка воздуха из рабочей камеры до давления 10⁻⁵ Па;

– проводится ионная чистка рабочей камеры, мощность источника P=100 Вт в течение 10 минут;



- одновременно с ионной чисткой производится нагрев образцов до температуры t=180 С;

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis(Oxide) Fitting Coefficient : 0.4365 Total Oxide : 24.0

TOLAI UXIde	: 24.0							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Mol%	Compound	Mass%	Cation	K
0		19.06						
Fe K	6.398	17.88	0.75	64.76	FeO	23.00	6.45	28.5890
Ta M	1.709	63.06	0.53	35.24	Ta205	77.00	7.02	71.4110
Total		100.00		100.00		100.00	13.47	





ZAF Method Fitting Coe Total Oxide	Standardle fficient : : 24.0	ss Quant 0.3598	itative	Analysis	(Oxide)			
Element O	(keV)	Mass5 23.21	Error%	Molt	Compound	Massh	Cation	к
Al K Cr K	1.486 5.411	1.48	0.26	2.01 1.27	A1203 Cr203	2.79	0.91 0.57	1.1573 2.7698
Fe K Total	6.398	73.52	0.65	96.72	FeO	94.59 100.00	21.78 23.26	96.0729

Рис. 2. Фазовый состав стали 38Х2МЮА, модифицированной танталом.



Element	(keV)	Massi	Error%	Mo1%	Compound	Mass®	Cation	ĸ
0		25.50						
A1 K*	1.486	0.61	0.26	0.95	A1203	1.16	0.34	0.5514
Cr K*	5.411	1.07	0.55	0.86	Cr203	1.56	0.31	1.6315
Fe K	6.398	56.01	0.70	83.59	FeO	72.05	15.10	78.5333
Mo L	2.293	16.81	0.52	14.61	MoO3	25.23	2.64	19.2839
Total		100.00		100.00		100.00	18.40	

Рис. 3. Фазовый состав стали 38Х2МЮА, модифицированной молибденом.



Рис. 4. Зависимость микротвердости стали, модифицированной молибденом, от времени напыления.



Рис. 5. Зависимость микротвердости стали, модифицированной танталом, от времени напыления.

– на поверхность образца в плазме аргона проводится напыление проводится напыление молибдена с магнетрона постоянного тока (I=0,3 A), при давлении P=3,3×10⁻³ Па;

– проводится разгерметизация рабочей камеры, охлаждение образца до комнатной температуры с его последующей выгрузкой.

Исследование фазового состава стали, модифицированной молибденом, проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol JCM-5700, оснащенном рентгеновским микроанализатором. На рисунках 1, 2 и 3 представлен состав конструкционной стали 38Х2МЮА до и после ее модифицирования молибденом и танталом.

Измерение микротвердости образцов до и после напыления проводилось микротвердомером ПМТ-3М по методу Виккерса. Величина нагрузки, прикладываемой к алмазному наконечнику, составляла 2,4525 Н. Величина микротвердости каждого образца измерялась пять раз. Усредненные значения микротвердости исследуемых образцов представлены на рисунках 4 и 5. Разброс значений по абсолютной величине не превышал 10%.

Экстремальный характер зависимости микротвердости модифицированных образцов от времени напыления может быть объяснен с точки зрения островковой модели [4, 5]. В случае, когда длительность напыления составила 30 минут, интенсивность осаждения ионов была минимальна, площадь поверхности максимальна, процессы распыления и осаждения на поверхности – равновероятны [6, 7].

Сравнительный анализ микротвердости стали до (H_v=517) и после ее модифицирования молибденом позволяет сделать вывод о целесообразности ионно-плазменного напыления, которое приводит к повышению микротвердости стали при модифицировании молибденом и танталом в 1,9 и в 1,84 раза соответственно.

Полученные значения микротвердости исследуемых образцов показывают, что модифицирование поверхности конструкционной стали 38Х2МЮА ионно-плазменным методом приводит к значительному повышению ее микротвердости по сравнению с микротвердостью исходного образца в результате напыления молибдена и тантала.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-98063-р_Сибирь_а. Библиографический список

1. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. – М.: Машиностроение, 1999. – 309 с.

2. Гун Г.С., Чукин М.В. Оптимизация процессов технологического и эксплуатационного деформирования изделий с покрытиями: Монография. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2006 – 323 с.

3. Mahan J.E. Physical vapor deposition of thin films. – New York: John Wiley & Sons, – 2000 - 312 p.

4. Hofera A.M. Sputtered molybdenum films: Structure and property evolution with film thickness / A.M. Hofera, J. Schlacher, J. Keckes, J. Winkler, C. Mitterer // Vacuum. – 2014. – Vol. 99. – P. 149-152.

5. Fenker M. Corrosion behaviour of MoSx-based coatings deposited onto high speed steel by magnetron sputtering / M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl, A. Savan // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 201. – P. 4099-4104.

6. Ensinger W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1997. – Vol. 127/128. – P. 796–808.

7. Zhou Y.M. Effects of deposition parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering in Ar–O2 mixture / Y.M. Zhou, Z. Xie, H.N. Xiao, P.F. Hu, J. He // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 258. – P. 1699–1703.

СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ НЕЙТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Власов Н.М.

Россия, Подольский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Московский государственный машиностроительный университет «МАМИ», <u>chelyapina@pochta.ru</u>

STRUCTURAL STABILITY NANOMATERIALS UNDER NEUTRON IRRADIATION. Vlasov N.M.

Interaction physical bases of point radiation defects with the fields of internal stresses structural imperfections nanomaterials were considered. The issues of radiation creep and swelling of nanomaterials under neutron irradiation were discussed. Discussing the principal opportunity of increasing structural stability of nanomaterials by fixing the boundaries of the deformation of edge dislocations by impurity atmospheres of interstitial atoms. The results of theoretical analysis are interest for the understanding of the structural behavior nanomaterials under neutron irradiation.

Рассмотрены физические основы взаимодействия радиационных точечных дефектов с полями внутренних напряжений структурных несовершенств наноматериалов. Затронуты вопросы радиационной ползучести и распухания наноматериалов при нейтронном облучении. Обсуждается принципиальная возможность повышения структурной стабильности наноматериалов путем закрепления краевых дислокаций деформационных границ примесными атмосферами из межузельных атомов. Результаты теоретического анализа представляют интерес для понимания особенностей поведения конструкционных наноматериалов при нейтронном облучении.

Введение

Элементы конструкций ядерной техники работают в условиях нейтронного облучения. Это приводит к изменению теплофизических, упругих и прочностных свойств конструкционных материалов. Повреждаемость материала при облучении определяется интегральным потоком нейтронов (флюенс) или числом смещений на атом (сна). Между этими параметрами существует взаимно однозначное соответствие [1]

$$K = \sigma_s \, \frac{E_{\max}}{4E_d} \, \Phi \,, \tag{1}$$

где K – число смещений на атом в единицу времени, σ_s – поперечное сечение взаимодействия нейтрона с ядром, $E_{\rm max}$ – максимальная энергия смещенного атома, E_d – пороговая энергия смещения атома, Φ – поток нейтронов через единичную площадь в единицу времени. Величина $E_{\rm max}$ определяется с использованием законов сохранения энергии и импульса (нерелятивистское

приближение) [2]. Пороговая энергия смещения атома E_d представляет собой минимальную энергию для необратимого перевода атома в межузельное положение с образованием вакансии. Для большинства твёрдых тел эта энергия составляет 10-50 эВ. Повреждаемость конструкционных нейтронном облучении обусловлена радиационной материалов при ползучестью и распуханием [3-5]. Особый класс принципиально новых материалов (наноструктуры) предполагается использовать в различных технических приложениях, включая и ядерную технику. Поэтому возникает необходимость в исследовании поведения наноматериалов при облучении. Характерной особенностью наноструктурных материалов является наличие разветвлённой сети деформационных границ, тройных стыков границ нанозерен, а также узлов тройных стыков. Перечисленные структурные несовершенства обладают полями внутренних напряжений и поэтому взаимодействуют с радиационными точечными дефектами. Это приводит к изменению структуры наноматериалов и соответствующих уникальных свойств. Наноматериалы, как правило, находятся в метастабильном состоянии. Поэтому при внешних воздействиях (силовых, температурных, радиационных) происходит структурная перестройка наноматериала. Это вытекает из термодинамического принципа Ле-Шателье: если система подвергается внешнему воздействию, то в ней инициируются процессы, стремящиеся ослабить это воздействие. Вопросам структурной стабильности наноматериалов при внешнем нагружении посвящены отдельные публикации [6-12]. Некоторые из них затрагивают вопросы структурной стабильности наноматериалов при облучении [7,8,11,12]. Однако в этих работах не уделяется должного внимания структурным несовершенствам наноматериалов и их взаимодеиствню с радиационными точечными дефектами. Целью данного сообщения является математическое моделирование структурной стабильности наноматериалов при нейтронном облучении. Исследовано влияние рекомбинации вакансий и межузельных атомов радиационного происхождения на процесс их взаимодействия с дефектами наноматериалов. Обсуждается возможность повышения структурной стабильности наноматериалов путём закрепления краевых дислокаций деформационных границ и их тройных стыков примесными атмосферами из межузельных атомов.

1. Моделирование радиационных точечных дефектов и структурных несовершенств

наноматериалов в континуальном приближении

При нейтронном облучении конструкционных материалов возникают радиационные точечные дефекты: вакансии и межузельные атомы. Чаще всего их называют парами Френкеля, поскольку они появляются в равных количествах. Межузельные атомы размещаются, как правило, в тетра- и окта- позициях кристаллической решетки металла. Математическое моделирование радиационных точечных дефектов, а также структурных несовершенств наноматериалов осуществляется в континуальном приближении [13]. Каждому дефекту кристаллического строения ставится в соответствие упругая модель. Такая модель позволяет определять поля внутренних напряжений в рамках линейной теории упругости [14]. Правомочность подобного моделирования базируется на том экспериментальном факте, что предел текучести идеального (без структурных дефектов) кристалла на два-три порядка превышает названную характеристику для реального (со структурными несовершенствами) кристалла. Это позволяет окружение любого дефекта кристаллического строения рассматривать как идеальное и применять хорошо освоенные методы механики сплошной среды.

Упругой моделью радиационного точечного дефекта (например, межузельного атома) является сферическое включение (абсолютно жесткое или упругое) в соответствующей матрице. Для определения внутренних напряжений рассматривают абсолютно жесткий шар радиуса *r*, вставленный в сферическую полость меньшего размера. Из решения задачи теории упругости получают компоненты тензора внутренних напряжений в окрестности точечного дефекта

$$\sigma_{rr} = -4\mu Cr^{-3}, \sigma_{ll} = \sigma_{\theta\theta} = 2\mu Cr^{-3}, \qquad (2)$$

где μ – модуль сдвига. Величина *C* (мера мощности точечного дефекта) зависит от разности объемов полости (например, октапозиции) и вставленного в нее шара (например, межузельного атома)

$$C = \frac{\delta v}{4\pi},\tag{3}$$

где δv – разность объемов полости и шара. Если точечный дефект наделить некоторыми упругими свойствами (в соответствии с законом Гука), то мера мощности *С* принимает иное значение
$$C = \frac{\delta v}{4\pi \left(1 + \frac{4\mu}{3K}\right)},\tag{4}$$

где К – модуль всестороннего сжатия. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее. Принятая модель рассматривает точечные дефекты как жесткие или упругие включения сферической формы. Такие включения размещают в сферических полостях меньшего объема. Полученное упругое состояние называют размерным эффектом. Это название подчёркивает тот факт, что упругое поле возникает вследствие несоответствия размеров полости и включения. Точечные дефекты создают в своей окрестности внутренние напряжения. Радиальная составляющая тензора напряжений имеет разный знак в зависимости от соотношений объема дефекта и соответствующей полости для его размещения. Если объем межузельного атома превышает размер полости для его размещения, то возникают радиальные сжимающие напряжения. Это подчеркивает знак минус в соотношениях (2) для радиальной компоненты тензора напряжений при $\delta v > 0$. Противоположный случай (например, размещение вакансий при $\delta v < 0$) соответствует напряжению растяжения для σ_{rr} . Радиационные межузельные атомы уходят на стоки с положительной дилатацией (напряжения растяжения), а вакансии – на стоки с отрицательной дилатацией (напряжения сжатия). При T<0,5T_{пл} диффузионная подвижность межузельных атомов превышает подвижность вакансий. Поэтому наиболее подвижные точечные дефекты мигрируют на стоки, оставляя одиночные вакансии. Последние объединяются в поры и вызывают распухание материала. Часть межузельных атомов рекомбинирует с вакансиями, а другая часть вызывает переползание свободных краевых дислокаций (элемент радиационной ползучести).

Основными структурными дефектами наноматериалов являются деформационные границы и их тройные стыки. Зёрна нанокристалла практически свободны от структурных несовершенств. Наиболее приемлемой упругой моделью межзеренных границ считается конечная полигональная стенка краевых дислокаций. Упругой моделью тройных стыков деформационных границ являются клиновые дисклинации разного знака. Они фиксируют положение межзеренной границы и препятствуют её распаду при внешнем нагружении наноматериала. Не нарушая общности, рассмотрим диффузионную миграцию межузельных атомов на соответствующие стоки. Вакансии считаются неподвижными и служат точечными ловушками для межузельных атомов. Потенциал взаимодействия (энергия связи) межузельного атома с полем внутренних напряжений определяется известным соотношением [13]

$$V = -\frac{\sigma_{ll}}{3} \delta v, \qquad (5)$$

где σ_{ll} – первый инвариант тензора внутренних напряжений, δv – изменение объема кристалла при размещении межузельного атома. Потенциал взаимодействия для краевой дислокации имеет вид

$$V = -\frac{\mu b(1+\nu)\delta\nu}{3\pi(1-\nu)}\frac{\sin\theta}{r},$$
(6)

где r и θ – полярные координаты, μ – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации, v – коэффициент Пуассона. Сингулярность соотношения (6) при $r \rightarrow 0$ устраняется путём введения области в окрестности начала координат, где теряет смысл континуальное приближение. Размер этой области (например, ядро краевой дислокации) занимает несколько межатомных расстояний. Характерной особенностью потенциала V для клиновой дисклинации является логарифмическая зависимость от радиальной координаты

$$V = -\frac{\mu b(1+\nu)\delta \nu}{6\pi(1-\nu)} \left(1 + 2\ln\frac{r}{R}\right), r_0 \le r \le R,$$
(7)

где ω – модуль вектора Франка клиновой дисклинации, r_0 и R – внутренний и внешний радиусы окружения клиновой дисклинации. Остальные обозначения соответствуют принятым ранее. Потенциал V с логарифмической координатной зависимостью позволяет получить точное аналитическое решение задачи диффузионной кинетики [15].

2. Радиационная ползучесть и распухание наноматериалов при нейтронном облучении

Структурная нестабильность наноматериалов при силовом нагружении обусловлена распадом конечной полигональной стенки краевых дислокаций. Последние становятся свободными и при взаимодействии с межузельными атомами происходит их переползание. Это есть элементарный акт диффузионной ползучести за счет радиационных точечных дефектов. Такая ползучесть получила название радиационной. Рассмотрим влияние рекомбинации пар Френкеля на изменение скорости переползания краевых дислокаций. После прекращения нейтронного облучения в материале остаются радиационные точечные дефекты. При повышении температуры начинается диффузионная миграция межузельных атомов на линейные стоки в виде свободных краевых дислокаций. Вакансии остаются неподвижными и являются точечными ловушками для межузельных атомов. Задача математически формируется так [16]

$$\frac{1}{D}\frac{\partial C}{\partial t} = \Delta C + \frac{\nabla (C\nabla V)}{kT} - \frac{\alpha C C_v}{1 + \alpha C_v^0 D t},$$

$$C = C_0 \ npu \ t = 0, \ C = 0 \ npu \ r = r_0,$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{C}{kT}\frac{\partial V}{\partial r} = 0 \ npu \ r = R_0,$$
(8)

где D – коэффициент диффузии межузельных атомов, C_{ν}^{0} и C_{0} – исходные концентрации вакансий и межузельных атомов, C_{ν} – концентрация вакансий, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, R_{0} – половина среднего расстояния между дислокационными стоками, α – коэффициент эффективности рекомбинации пар Френкеля, r_{0} – характерный размер ядра краевой дислокации. Рекомбинация пар Френкеля пропорциональна произведению их концентраций. При этом концентрация вакансий с течением времени уменьшается вследствие их рекомбинации с межузельными атомами. Физический смысл краевых условий задачи (8) вполне очевиден. В начальный момент времени (после прекращения облучения) концентрация межузельных атомов равна исходному значению. Концентрация межузельных атомов в окрестности ядра краевой дислокации равна нулю вследствие их мгновенного поглощения и достраивания экстраплоскости. Полный поток межузельных атомов равен нулю на границе окружения краевой дислокации из-за симметрии задачи. Величина R_{0} зависит от плотности краевых дислокаций согласно соотношению

$$R_0 = (\pi \rho)^{-\frac{1}{2}}$$

где ρ – плотность краевых дислокаций. Решение задачи (8) даёт концентрацию межузельных атомов в окрестности краевой дислокации. Далее определяем интегральный поток межузельных атомов, поступающий на единицу длины дислокационной линии. Скорость восхождения краевой дислокации связана с потоком межузельных атомов *j* следующим образом

$$v = \frac{\omega j}{b\sin\theta},$$

где ω – изменение объёма кристалла при введении одного межузельного атома, b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации, θ – угол между вектором Бюргерса и направлением восхождения краевой дислокации. Для определения скорости её переползания при наличии рекомбинации пар Френкеля следовало бы из решения задачи (8) определить поток *j* и далее получить значение скорости переползания (элемент радиационной ползучести). Однако такой алгоритм решения встречает существенные математические трудности. Поэтому учет рекомбинации вакансий и межузельных атомов осуществим другим путем. Запишем концентрацию межузельных атомов в виде

$$C = \frac{\varphi}{1 + \alpha C_V^0 Dt}$$

и подставим в уравнение и краевые условия задачи (8). После несложных математических преобразований получим

$$\frac{1}{D}\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \Delta\varphi + \frac{\nabla(\varphi\nabla V)}{kT},$$

$$\varphi = C_0 \ npu \ t = 0, \ \varphi = 0 \ npu \ r = r_0, \ \frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\varphi}{kT}\frac{\partial V}{\partial r} = 0 \ npu \ r = R_0.$$
(9)

Все обозначения соответствуют принятым ранее. Задача (9) описывает кинетику перераспределения межузельных атомов в окрестности краевой дислокации без учета их аннигиляции с вакансиями. Это значительно упрощает получение окончательного выражения для отношения скоростей переползания дислокаций в двух рассматриваемых случаях. Если известно решение задачи о диффузионном перераспределении межузельных атомов без поглощения их вакансиями, то решение задачи с учетом рекомбинации точечных дефектов сводится к введению множителя

$$\frac{1}{1 + \alpha C_V^0 Dt}$$

Это справедливо при определенном виде граничных условий - нулевые потоки и концентрации, а также их комбинации. Отношение скоростей переползания краевых дислокаций описывается простой зависимостью

$$\frac{v}{v_1} = \frac{1}{1 + \alpha C_v^0 Dt},$$
(10)

где v_I – скорость переползания краевой дислокации без учета рекомбинации пар Френкеля. Согласно [17], при $N_V^0 = 10^{-3}$ (ат.) (это соответствует 10^{-3} сна)

 $\alpha = 4\pi R_0 C^0 N \cong 10^{14} cm^{-2}$, где $N = 10^{23} \frac{am}{cm^3}$ – число атомов в единице объема кристалла, $R_0 \cong 10^{-7} cm$ – эффективный радиус рекомбинации точечных дефектов. Для $t = 10^3 c$ и $D = 10^{-14} \frac{cm^2}{c}$ получим $\frac{v}{v_1} = 0.5$. Замедление скорости переползания краевых дислокаций

(основная характеристика радиационной ползучести) протекает интенсивнее, если возрастает вероятность рекомбинации вакансий и межузельных атомов (α), а также увеличивается исходная концентрация вакансий (C_V^0) и возрастает коэффициент диффузии межузельных атомов (D). Радиационная ползучесть наноматериалов происходит при наличии свободных краевых дислокаций. Последние появляются в материале при распаде деформационных границ, поскольку сами нанозёрна свободны от структурных несовершенств. Краевые дислокации полигональных стенок из-за своего стесненного расположения лишены возможности неконсервативного движения. Поэтому в их окрестности формируются примесные атмосферы из межузельных атомов. Однако распухание наноматериалов происходит в любом случае, так как одиночные неспаренные вакансии собираются в поры. При этом объем поры превышает суммарный объем единичных вакансий. Далее происходит объединение сформировавшихся пор. После их соприкосновения требуется определенное время диффузионного растворения перемычки между порами [18]. Радиус новой поры в $\sqrt{2}$ раз превышает суммарный объем объединившихся пор. Это приводит к увеличению распухания материала. С увеличением степени рекомбинации точечных дефектов снижается распухание материала, поскольку все меньше и меньше остается единичных вакансий.

3. Повышение структурной стабильности наноматериалов

Деформационные границы наноматериалов представляют собой конечные полигональные стенки краевых дислокаций (упругая модель межзеренной границы). Эти границы с двух сторон окаймлены клиновыми дисклинациями разного знака (упругая модель тройного стыка границ зерен). Для нанозерен характерна совершенная кристаллическая структура. Поэтому нарушение структурной стабильности наноматериалов обусловлено распадом полигональных стенок краевых дислокаций. Это приводит к появлению свободных краевых дислокаций и увеличению размера нанозерен. При сохранении внешнего нагружения структурная нестабильность наноматериала усиливается за счет радиационной ползучести и распухания материала. Эти нежелательные процессы снижаются вследствие рекомбинации радиационных точечных дефектов. Основным способом повышения структурной стабильности наноматериалов в рамках принятой модели является закрепление краевых дислокаций и клиновых дисклинаций примесными атмосферами [19,20]. Математический формализм этих работ вполне приемлем для описания закрепления структурных дефектов наноматериалов примесными атмосферами из межузельных атомов радиационного происхождения. В качестве иллюстрации рассмотрим закрепление краевой дислокации в составе полигональной стенки атмосферой из межузельных атомов. Для малой концентрации последних (малое значение сна) имеем

$$\frac{F}{L} = \frac{\pi C_0 \beta^2}{r_0 k T} \left\{ \frac{r_0}{x} - \left(\frac{r_0}{x}\right)^3 \right\},\tag{11}$$

где $\beta = \frac{\mu b(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \delta v$, μ – модуль сдвига, b – модуль вектора Бюргерса краевой дислокации, ν -

коэффициент Пуассона, бу – изменение объема кристалла при

размещение межузельного атома, $\frac{x}{r_0}$ – безразмерное смещение краевой дислокации, r_0 – радиус

ядра дислокации, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Величина $\frac{F}{L}$ –

представляет собой силу (на единицу длины дислокационной линии), которая препятствует смешению краевой дислокации вследствие её закрепления межузельными атомами. Исходная концентрация межузельных атомов имеет размерность at/cm^3 . Разумеется, величина C_0 с течением времени уменьшается за счет рекомбинации с вакансиями. Таким образом, радиационные межузельные атомы повышают структурную стабильность наноматериалов. Естественно, это возможно до распада конечной полигональной стенки краевых дислокаций. После распада деформационной границы краевые дислокации становятся свободными и при взаимодействии с межузельными атомами обеспечивают радиационную ползучесть.

Заключение

Характерной особенностью наноматериалов является наличие значительной (до 50%) доли межзеренных границ и их тройных стыков. Упругой моделью деформационной границы наноматериала является конечная полигональная стенка краевых дислокаций, а моделью тройных стыков межзеренных границ - клиновая дисклинация. Эти структурные дефекты обладают полями внутренних напряжений и потому взаимодействуют с радиационными точечными дефектами. Последние возникают при нейтронном облучении конструкционных наноматериалов. Если краевая дислокация находится в составе полигональной стенки, то в её окрестности формируется примесная атмосфера из межузельных атомов. Она закрепляет краевые дислокации стенки и тем самым повышает структурную стабильность наноматериала. При внешнем нагружении происходит распад полигональной стенки и в наноматериале появляются свободные дислокации. При взаимодействии последних с межузельными атомами наблюдают переползание краевых дислокаций – элементарный акт радиационной ползучести. После миграции межузельных атомов на стоки остаются неспаренные вакансии. Они объединяются в поры и обеспечивают распухание наноматериала. Структурная стабильность наноматериала сохраняется дольше при наличии рекомбинации радиационных точечных дефектов. Результаты математического моделирования представляют интерес для понимания особенностей поведения конструкционных наноматериалов при нейтронном облучении.

Список литературы

- Gary S. Was. Fundamentals of Radiation Materials Science. Metals and Alloys, Springer, 2007, 827 p.
- 2. Н.М. Власов, И.И. Федик. Тепловыделяющие элементы ядерных ракетных двигателей. ЦНИИ атоминформ, 2001, 205с.
- 3. М. Томпсон. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. Пер. с англ. М.: Мир, 1971, 367 с.
- Ю.В. Конобеев. Вакансионное распухание металлов и сплавов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1984, в.1(29), 2(30), с. 172-186.
- 5. Фазовые превращения при облучении. Перевод с англ. Челябинск, Металлургия, 1989, 310 с.
- 6. Р.А. Андриевский. Термическая стабильность наноматериалов. Успехи химии, 2002, т. 71, с. 967-981.
- 7. Р.А. Андриевский. Влияние облучения на свойства наноматериалов. ФММ, 2010, т.110, №3, с. 243-252.

- 8. Е.К. Дьяков, В.Д. Бланк. Наноструктурированные соединения урана топливо для перспективных компактных ядерных реакторов. Цветные металлы, 2007, №11, с. 62-66.
- 9. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. Прочность наноструктур. УФН, 2009, т. 179, №4, с. 338-358.
- Н.М. Власов. Особенности водородного охрупчивания наноматериалов. Нанотехнологии функциональных материалов. Труды международной научно-технической конференции 22-24 сентября 2010г. С.-Петербург, Из-во Политехнического университета, с. 182-185.
- 11. T.D. Shen. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 226(2008) 921-925.
- 12. I.A. Ovid`ko, A.G. Sheinerman. Irradiation-induced amorphization processes in nanocrystalline solids. Appl. Phys. A81, 1083-1088(2005).
- 13. К. Теодосиу. Упругие модели дефектов в кристаллах. Пер. с англ., М.: Мир, 1985, 351 с.
- 14. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. М.: Наука, 1965, 202 с.
- 15. Н.М. Власов. Равновесные и неравновесные примесные атмосферы. ДАН, 2001, m. 337, №4, с. 464-467.
- 16. Н.М. Власов. Влияние аннигиляции радиационных точечных дефектов на изменение дислокационной структуры кристалла. ФММ, 1982, т. 53, в.4, с. 647- 650.
- 17. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Пер. с англ., М.: Мир, 1966, 288 с.
- 18. Н.М. Власов, В.А. Зазноба. Коалесценция пор в конденсированных средах. Атомная энергия, 1998, т.84, в.5, с. 556-557.
- 19. Н.М. Власов. Закрепление краевой дислокации примесной атмосферой. ФММ, 1983, т.56, в.3, с. 583-586.
- 20. Н.М. Власов, Б.Я. Любов. Закрепление клиновой дисклинации примесной атмосферой. ДАН, 1981, т. 259, №2, с. 348-351.

АМОРФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ: СХОДСТВА, РАЗЛИЧИЯ, ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Глезер А.М.

Россия, ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, a.glezer@mail.ru

The formation nature and atomic structure of melt-quenched amorphous metallic alloy has been considered in detail.

The transition phenomenon from amorphous state to nanocrystalline one has been discussed.

Аморфное состояние твердого тела – одна из наименее изученных областей современной физики конденсированного состояния. Его можно определить как состояние с отсутствием дальнего порядка (отсутствием корреляций между атомами на больших расстояниях) при сохранении ближнего порядка (наличием таких корреляций на нескольких (максимум – двух или трех) координационных сферах [1, т. 1]. Далее речь пойдет главным образом о так называемых металлических стеклах, т.е. аморфных металлах или сплавах, полученных переохлаждением расплава. В этом случае аморфное состояние твердого тела в значительной степени отражает структуру жидкости, и в основе описания его структуры должны быть учтены флуктуации плотности, локального окружения и химического состава. Это вносит в характер описания структуры вероятностный и статистический характер.

Идея о близком родстве жидкости и конденсированного аморфного состояния восходит к Я.И. Френкелю [2], который считал, что процесс плавления можно трактовать как аморфизацию с сохранением твердости. Последнее означает, что чисто упругое поведение вещества по типу твердого тела или чисто вязкое поведение вещества по типу жидкости не вытекает из его собственных свойств, а имеет относительный характер, зависящий от скорости приложения внешней нагрузки. В принципе, существуют два предельных случая поведения тела при приложении внешней нагрузки. В первом случае, который соответствует идеальному твердому телу, деформация пропорциональна приложенному напряжению. Второму предельному случаю соответствует вязкая жидкость, для которой скорость деформации равна приложенной нагрузке, поделенной на коэффициент вязкости. Аморфные твердые тела, включая металлические, не являются ни идеально упругими, ни идеально вязкими, соединяя в себе упругие и вязкие свойства. Это означает, что полная деформация аморфного твердого тела складывается как бы из двух частей: упругой и вязкой, которые Я.И. Френкель назвал соответственно «твердой» и «жидкой». Аморфные сплавы, о которых Яков Ильич даже и не подозревал, в полной мере подтвердили продуктивность подобного «двойственного» подхода к механическому поведению аморфных твердых тел.

Важная особенность, присущая структуре всех без исключения аморфных сплавов, состоит в том, что атомный ансамбль обладает выраженным в той или иной степени ближним порядком. Если топологический ближний порядок, описывающий степень локального упорядочения по типу кристалла, не имеет аналога в обычных кристаллах, то химический (композиционный) ближний порядок, описывающий тенденцию атомов окружать себя атомами определенного сорта, в заметной степени близок к тому, который почти всегда существует в много компонентных кристаллах. Более того, способы количественного описания композиционного ближнего порядка в аморфных системах [3] и ближнего порядка в кристаллах [4] по существу одинаковы. Складывается, таким образом, любопытная ситуация: структурные состояния, находящиеся как бы на различных полюсах атомно-кристаллической упорядоченности, могут быть описаны общими закономерностями, и те представления, которые характерны для ближнего атомного порядка в упорядочивающихся кристаллах, могут быть с успехом применены для описания атомной корреляции в неупорядоченных системах.

Хотя в аморфных сплавах четко показано существование очень сильного химического ближнего порядка, его количественные характеристики являются очень трудно определяемыми величинами. В работе [5] предложено определение параметра порядка η_{AB} , основанное на парциальном координационном числе Z_{ij} , причем

$$Z_{\rm A}=Z_{\rm AA}+Z_{\rm AB}\neq Z_{\rm B}=Z_{\rm BB}+Z_{\rm BA}$$

(1)

где $Z_{AB} = (x_B / x_A) Z_{BA}$; x_i – доля атомов соответствующего типа. С учетом (1) выражение для степени ближнего композиционного порядка имеет вид:

$$\eta_{AB} = \frac{Z_{AB} \left(x_A Z_A + x_B Z_B \right)}{x_B Z_A Z_B} - 1 \tag{2}$$

Нетрудно видеть, что выражение (2) аналогично классической формуле для определения ближнего атомного порядка в кристаллических бинарных системах [4]. Для полностью разупорядоченных аморфных сплавов $\eta = 0$. Величины $\eta < 0$ и $\eta > 0$ соответствуют тенденции соответственно к расслоению или к упорядочению. Максимальное значение η_{AB} рассчитать пока не удается, но определение этого параметра ближнего композиционного порядка в эксперименте и в моделях, для которых известны значения парциальных координационных чисел, показало, что некоторые сплавы полностью упорядочены [6].

Проблема топологического ближнего порядка в аморфных сплавах значительно сложнее проблемы композиционного (химического) упорядочения, поскольку выбор параметра порядка неочевиден. Топологический порядок в аморфных сплавах является исключительно политетраэдрическим. Такой порядок несопоставим с пространственно рассредоточенным в трех измерениях ближним порядком, который существует в кристаллах, обладающих трансляционной симметрией. Тем не менее, показано [7], что в искривленном трехмерном пространстве (т.е. на поверхности четырехмерного политипа) подобная совершенная политетраэдрическая упаковка становится возможной. Чтобы изобразить эту структуру в трехмерном пространстве, необходимо ввести дефекты. В качестве таких дефектов используют, например, ряд дисклинационных линий.

К настоящему времени предложен ряд структурных моделей аморфных сплавов, которые в принципе можно разделить на две большие группы [8]: первая группа моделей основывается на квазижидкостном описании структуры с помощью непрерывной сети хаотически расположенных плотноупакованных атомов; вторая группа моделей основывается на описании структуры с помощью кристаллов, содержащих высокую плотность дефектов различного типа (в частности, межзеренных границ).

Распределение атомов в аморфном состоянии можно описать с помощью атомной функции радиального распределения. Далее вводится парциальный структурный фактор, который является Фурье-трансформантой парциальной атомной функции парных распределений. Последняя описывает определенное число атомов *j*-го типа в единице объема на расстоянии *r* от атома *i*-го типа. В *n*-компонентной системе имеется n(n+1) / 2 парциальных функций распределения. Например, в бинарном аморфном сплаве имеются три парциальные функции парных распределений и соответственно три парциальных структурных фактора, которые могут быть определены в результате трех независимых дифракционных экспериментов (например, методом EXAFS-спектроскопии) [9].

Для описания структуры однокомпонентных аморфных систем в рамках «квазижидкостной» модели первоначально была использована модель Бернала, предложенная в свое время для описания структуры простых жидкостей.

Она основывается на хаотической плотной упаковке жестких сфер. Однако активно используемые ДЛЯ воссоздания квазижидкостной структуры методы компьютерного моделирования (будь то методы последовательных присоединений или методы коллективных перестроек) не позволили получить структуру хаотических плотноупакованных жестких сфер той же плотности, что наблюдаются в эксперименте. Дальнейшая модернизация модели (использование «мягких» сфер, подчиняющихся парным межатомным потенциалам типа Леннарда-Джонса, вместо «жестких» сфер) привела к заметному улучшению соответствия между теорией и экспериментом. Помимо полиэдров Бернала продуктивным оказалось использование полиэдров Вороного. При этом остается неясным, имеет ли конкретный тип полиэдра однозначную связь с выбранной для описания атомной структурой. Кроме того, любые смещения атомов или искажения локальных областей структуры ведут к изменению типа полиздров Вороного [8]. В конечном итоге аморфная однокомпонентная структура может быть рассмотрена в виде ансамбля искаженных октаэдров и тетраэдров, существующих в простой плотноупакованной структуре; при этом описание последовательности чередования конфигураций тетраэдров и октаэдров может быть сделано в рамках парных корреляционных функций [9].

Попытки решить проблему двухкомпонентных аморфных систем в рамках квазижидкостной модели привели исследователей к твердому заключению о правильности стереохимических представлений, впервые предложенных в работе [10]. Суть стереохимического подхода заключается в описании аморфной структуры определенными структурными элементами, состоящими из центрального атома А и окружающих его атомов В, которые образуют в совокупности некую координационную ячейку (например, в виде тригональной призмы). При этом наиболее корректное описание структуры может быть осуществлено с помощью такой координационной ячейки, симметрия которой аналогична той, которая реализуется в кристаллических фазах, образующихся в той же бинарной системе. Естественно предполагать, что эти структурные элементы существовали в исходном расплаве в виде ассоциатов и при переохлаждении расплава были унаследованы металлическим стеклом.

Здесь необходимо сделать отступление и сказать о том, что вышеописанные структурные элементы, корректно описывающие структуру аморфных сплавов, были названы «кластерами». Это название в данном случае представляется не совсем корректным. Действительно, в «Физической энциклопедии» [1, т. 2] дано следующее определение этого термина: «Кластер – система из большого числа слабо связанных атомов или молекул. Кластеры занимают промежуточное положение между ван-дер-ваальсовыми молекулами, содержащими несколько атомов или молекул, и мелкодисперсными частицами». Мы видим, что в нашем случае структурный элемент содержит небольшое (не более 10) число атомов, расположенных в двухтрех координационных сферах и характеризующихся весьма прочными (металлическими и ковалентными) межатомными связями. В этой связи кластерные модели строения бинарных (и много компонентных) аморфных металлических сплавов определяют по существу наличие в структуре металлических нанокластеров с металлическим и ковалентным характером межатомных связей и наномасштабными размерами (2–3 координационные сферы, т. е. менее 10 нм).

Для большинства аморфных систем типа металл-металл и особенно типа металлметаллоид нанокластерная модель дает корректное описание структуры. При этом бинарные сплавы различного состава зачастую рассматриваются как «двух фазная смесь» плотноупакованных областей чистого металла и областей со структурой плотной упаковки, свойственной базовому металлическому нанокластеру. В более сложных случаях (например, для многокомпонентных систем) используются поликластерные модели [11], в которых аморфная матрица образована несколькими типами нанокластеров, каждый из которых локально упорядочен и отделен от соседей межкластерными границами, представляющими собой плоские дефекты и состоящими из двухмерных монослоев с несовершенным локальным упорядочением атомов.

Перейдем к краткому изложению иного подхода к описанию структуры аморфного состояния – к псевдокристаллической модели. Со всей определенностью можно сказать, что дефектный кристалл, содержащий дислокации, даже если их плотность превышает 1012 см.2, не адекватен структуре металлического стекла [12]. Иное дело, если такими дефектами являются дисклинации. Регулярное заполнение кристалла этими дефектами способно перевести кристалл в структурное состояние, близкое к аморфному. Из теории дисклинаций [13] следует, что

дислокации вызывают лишь картаново кручение в кристалле, не изменяя его метрики. Поэтому кристалл рассматриваетсяв евклидовом пространстве, а дислокации являются линейными дефектами его структуры. Если же кристалл содержит дисклинации, то последние коренным образом изменяют его метрику, т. е. его следует рассматривать как кристалл в пространстве, которое обладает кривизной Римана-Кристоффеля как функции тензора плотности дисклинаций, причем дисклинации являются линейными дефектами такой структуры. Подобное построение моделей структуры аморфных сплавов из политипов в искривленном пространстве получило широкое распространение и используется в основном для расчета электронных свойств. Так. например, показано [14], что плотноупакованные некристаллические структуры можно получить отображением политипических фигур из искривленного пространства в евклидово. Такое отображение достигается введением сетки дисклинационных линий, обращающих в нуль кривизну пространства. В качестве примера были рассмотрены [14] структуры, порождаемые отображением политипа {3,3,5} на трехмерной сфере в евклидово пространство. Полученные при этом структуры можно классифицировать по типу сетки дисклинационных линий. Применительно к металлическим стеклам, полученным закалкой из расплава, дисклинационная модель маловероятна, поскольку остается непонятным, каким образом в процессе сверхскоростного охлаждения жидкой фазы образуются кристаллы с очень высокой плотностью дисклинаций. Повидимому, дисклинационные представления приемлемы для описания аморфного состояния, возникающего вследствие больших пластических деформаций кристаллических интерметаллидов [15].

Хотя ансамбль хаотически ориентированных микрокристаллов или нанокристаллов не имеет трансляционной симметрии на больших расстояниях, было показано [12], что его функция радиального распределения в принципе отличается о т аналогичной характеристики аморфного состояния. Неприемлемость микрокристаллической модели отражает фундаментальное отличие в топологического ближнего порядка аморфных кристаллических характере И фаз: политетраэдрического в первом случае и кристаллического (с элементами трансляционной симметрии) во втором. Вместе с тем микрокристаллические подходы к описанию аморфного состояния оказались очень живучи. Это связано в первую очередь с тем, что рентгенограммы нанокристаллических объектов весьма схожи с рентгенограммами аморфных сплавов. Появился даже термин «рентгеноаморфное состояние», т.е. состояние, воспринимаемое нами как аморфное ренгеноструктурном уровне, но на самом деле микроскристаллическое на или нанокристаллическое. Дополнительные подтверждения этой модели были получены с помощью электронно-микроскопических экспериментов (правда, далеко не всегда корректных) в режиме прямого разрешения атомной структуры. Существенные методические трудности, возникающие при визуализации кристаллографических плоскостей и отдельных атомов за счет формирования электронно-микроскопического фазового контраста, удается преодолеть лишь путем применения очень тонких (порядка 1-5 нм) объектов и путем проведения параллельных компьютерных расчетов формирующихся изображений при идентичных условиях рассеяния электронов [16]. По мнению автора [17], структуру аморфных сплава можно описать с помощью ансамбля нанокристаллов размером около 1 нм. Позднее появились и другие работы, авторы которых описывают структуру металлических стекол либо с помощью нанокристаллов, либо с помощью нанокристаллов, расположенных в жидкоподобной аморфной матрице [18].

Здесь следует сделать еще одно важное отступление и сказать о том, что картина, сложившаяся при описании структуры металлических стекол, удивительным образом напоминает ситуацию, сложившуюся при описании структуры ближнего атомного порядка в некоторых упорядочивающихся твердых растворах. Укажем в качестве примера на хорошо известное из литературы так называемое *К*-состояние в сплавах Fe–Al, Ni–Mo и Ni–Cr, где наблюдающиеся аномалии ближнего порядка удалось объяснить только в рамках структурной модели локального дальнего порядка: ансамбля стабильных микродоменов (точнее, нанодоменов) дальнего порядка, расположенных в неупорядоченной кристаллической матрице [19]. Другой тип ближнего атомного порядка – это однородный дальний порядок по всему кристаллу с очень малым (наномасштабным) размером доменов и соответственно очень высокой объемной плотностью антифазных границ [4], что, очевидно, является полной аналогией нанокристаллической модели аморфного состояния.

Существует, безусловно, чисто методологический аспект анализа субмикроскопической структуры аморфного состояния. Он связан прежде всего с существующей в научной литературе путаницей в понятиях «нанокристалл» и «кластер» (точнее, «нанокластер»). Нанокластеры, как мы писали выше, являются неотъемлемыми структурными элементами жидкоподобной модели

структуры металлических стекол. Их размер может быть соизмерим с размером нанокристаллов, привлекаемых для описания структуры металлических стекол в рамках квазикристаллической модели. Но существует принципиальное различие: нанокристаллы всегда характеризуются трансляционными элементами симметрии. Нанокластеры как правило их не имеют и генетически определяют некристалличекую симметрию аморфного состояния. Возникает и другой методологический вопрос: до каких пор можно снижать размер нанокристаллов при описании с их помощью структуры атомного ансамбля?

По нашему мнению, имеется четкий критерий, определяющий нижний предел протяженности нанокристалла (верхний предел, как известно, равен 100 нм [20]). По мере снижения размера кристалла, характеризующегося строгим набором элементов симметрии, наступает такой момент, когда снижение размера кристалла будет приводить к потере некоторых элементов симметрии. Этот критический размер кристалла, при котором он еще сохраняет все присущие данному типу кристалла элементы симметрии, и следует считать нижним пределом размера нанокристалла. Например, если кристалл имеет широко распространенную в природе ОЦК или ГЦК решетку, то несложно показать, что критический размер в рамках нашего подхода равен трем координационным сферам. Например, для α-Fe критический размер нанокристалла составляет около 0,5 нм, для Ni – около 0,6 нм и т.д.

В рамках нанокристаллической модели строения металлических стекол нанокристаллы являются структурными элементами, заполняющими весь объем твердого тела (аморфное состояние по существу идентично нанокристаллическому) или заполняющими только его часть наряду с жидкоподобным состоянием (по существу аморфно-нанокристаллическое состояние). Последнее структурное состояние является как бы двухфазным и представляет, с нашей точки зрения, особый интерес. Рассмотрим кратко два случая формирования подобных аморфно-нанокристаллических структур уже не в рамках описания собственно аморфного состояния: нанокристаллизация, протекающая при нагреве аморфного состояния, и нанокристаллизация, протекающая при нагреве аморфного охлаждения расплава.

Превращение аморфного состояния материала в нанокристаллическое состояние при нагреве может рассматриваться как распад аморфной фазы на внутрикристаллитную и зернограничную составляющие. Тогда молярная избыточная энергия зернограничной фазы $\Delta E_{\rm r}$ относительно совершенного кристаллического состояния может быть представлена в виде [21]:

$$\Delta E_{\Gamma} = \frac{\Delta H_{n-a}(T) - \Delta H_{c-a}(T)}{x}$$
(3)

где $\Delta H_{n-a}(T)$ и $\Delta H_{c-a}(T)$ – изменения энтальпии нанокристаллизации и кристаллизации аморфной фазы, измеряемые методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Типы и морфологии продуктов нанокристаллизации определяются механизмом кристаллизации, тесно связанным с химическими составами и термодинамическими характеристиками образующихся кристаллических фаз [21]. При кристаллизации аморфных сплавов в процессе нагрева реализуются три типа превращений: полиморфная, эвтектическая и первичная кристаллизация. На размер зерен нанокристаллической структуры, формирующейся при кристаллизации аморфного сплава, сильно влияют условия термообработки и химический состав металлического стекла. При изотермическом отжиге одним из наиболее важных факторов, определяющих размер зерна, является температура отжига. Время отжига обычно определяется временем завершения превращения аморфной фазы в нанокристаллическую. С увеличением температуры отжига средний размер зерен наноструктуры, как правило, возрастает, что было обнаружено для систем Ni-P [22], Fe-Co-Zr [23], Fe-Ni-P-B [24], Si [25] и др. Однако в некоторых сплавах наблюдается противоположная тенденция: размер нанокристаллов уменьшается с повышением температуры изотермического отжига, например, для систем Co-Zr [26] и Fe-B [27]. В системе Fe-Si-B [28] размер зерен уменьшается с увеличением температуры в диапазоне 450-500 $^{\circ}$ C, достигает минимального значения около 25 нм примерно при 500 $^{\circ}$ C и значительно повышении возрастает при дальнейшем температуры отжига. Для полиморфной нанокристаллизации металлического стекла NiZr₂ средний размер зерен образующейся наноструктуры был постоянен в широком интервале температур отжига [28]. Минимальный размер зерен достигается в ходе термобработки при температуре, близкой к 0,5T_m, где T_m – температура плавления сплава. Этот факт, по-видимому, обусловлен механизмом нанокристаллизации.

К настоящему времени имеется небольшое число экспериментальных данных по влиянию легирующих элементов на размер зерен нанокристаллической фазы, образующихся при кристаллизации металлических стекол. Найдено, в частности, что добавки С и Si в аморфных сплавах на основе Fe увеличивают диффузионную подвижность металлоидов и, следовательно, увеличивают скорость роста продуктов первичной кристаллизации [29]. Эти добавки также могут уменьшить концентрацию зародышей и «таким образом» способствовать образованию структуры с более крупным размером зерна [29]. Введение добавок Сu или Au в стекла на основе Fe приводит к увеличению скорости зарождения кристаллов α-Fe на несколько порядков. Добавление элементов, замедляющих диффузию, таких, как Nb, Zr или Mo, приводит к уменьшению скорости роста кристаллов и способствует повышению дисперсности структуры [30]. Микродобавки Cr, Co, Ni или Pd не оказывают существенного влияния на первичную кристаллизацию металлических стекол на основе Fe [31].

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая энциклопедия. Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 1, 704 с.; т. 2, 705 с.

2. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – Л.: Наука, 1972, 424 с.

3. Egami T. In: Amorphous Metallic Alloys. Ed. F. Luborsky. Butterworths, 1983, p. 100-113.

4. Иверонова В.И., Кациельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. – М.: Наука, 1977, 256 с.

5. Speapen F., Cargill G. S. In: Proc. V Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985, v. 1, p. 581-584.

6. Глезер А.М., Пермякова И.Е. и др. Механическое поведение аморфных сплавов. - Новокузнецк: СибГИУ. 2006. 416 с.

7. Беленький А.Я. Природа, 1987, т. 2, с. 80-88.

8. Glezer A.M., Molotilov B.V. Phys. Met. Metall., 1990, v. 69, № 2, p. 1-23.

9. Wagner C.N. J. In: Amorphous Metallic Alloys (Ed. F. Luborsky), Butterworths, 1983, p. 58-73.

10. Gaskell P.H. J. Non-Cryst. Solids, 1979, v. 32, № 1, p. 207-224.

11. Бакай А.С. Поликластерные аморфные структуры и их свойства. – М.: ЦНИИатоминформ, 1985, 58 с.

12. Cheng Y.Q., Ma E. // Progress in materials science. 2011. V. 56. P. 379-473

13. Лихачев В.А., Хайров Р.Ю. Введение в теорию дисклинаций. – Л.: ЛГУ, 1975, 183 с.

14. Sadoc J.F. J. Phys. Lett., 1983, v. 44, № 17, p. 707-715.

15. Добромыслов А.В., Чурбаев Р.В., Долгих Г.В., Треногина Т.Л. Материаловедение, 2001, № 10, с. 43-46.

16. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопиям атериалов. – М.: Наука, 1983, 317 с.

17. Zweck J., Hoffman H. In: Proc. Fifth Int. Conf. RQM, Elsevier Publ., 1985, v. 1, p. 509-512.

18. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. – М.: Металлургия, 1992, 208 с.

19. Скаков Ю.А., Глезер А.М. В сб.: Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка. – М.: ВИНИТИ, 1975, с. 5-73.

20. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Физ. мет. металловед., 1999, т. 88, № 1, с. 50-73.

21. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава .- Москва. ФИЗМАТЛИТ. 2012. 336 с.

22. Lu K., Wei W.D., Wang J.T. Scr. Metall. Mater., 1990, v. 24, p. 2319-2324.

23. Guo H.Q., Reininger T., Kronmuller H. e.a. Phys. Status. Solidi A, 1991, v. 127, p. 519-525.

24. Morris D.G. Acta Metall., 1981, v. 29, p. 1213-1219.

25. He I.L., Liu X.N. Acta Electron. Sinica, 1982, v. 4, p. 70-75.

26. Nicolaus M.M., Sinning H.R., Haessner F. Mater. Sci. Eng., A, 1992, v. 150, p. 101-108.

27. Greer A. L. Acta Metall., 1982, v. 30, p. 171-181.

28. Tong H.Y., Ding B.Z., Jiang H. G., Lu K. e.a. J. Appl. Phys., 1994, v. 75, p. 654-657.

29. Koster U., Abel R., Blanke H. Glastech. Ber., 1983, Bd. K56, S. 584-596.

30. Koster U., Meinhardt J., Alves H. Proc. ISMANAM 94. Grenobel, France, 1994, p. 85-88.

31. Koster U., Meinhardt J. Mater. Sci. Eng. A, v. 178, p. 271-278.

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ (α+β) ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ Горнакова А.С.

Россия, Черноголовка, Институт физики твердого тела РАН alenahas@issp.ac.ru

EVOLUTION OF THE MICROSTRUCTURE OF TITANIUM-IRON ALLOYS IN THE TWO PHASE REGION (α+β) OF PHASE DIAGRAM Gornakova A.S.

The microstructure of Ti–Fe polycrystals has been studied between 600 and 820°C. The evolution of continuous (α Ti) layers at individual (β Ti, Fe) grain boundaries (GBs) has been studied at 600 and 820°C. The (α Ti) phase forms either chains of separated lens-like precipitates or continuous uniform layers at (β Ti, Fe) GBs. The titanium-based alloys Ti–1wt.% Fe, Ti–2.8wt.% Fe, Ti–4.5wt.% Fe, Ti–6wt.% Fe and Ti–9.3wt.% Fe have been manufactured. Temperatures of the grain boundary wetting phase transitions by a second solid phase in the two-phase (α Ti) + (β Ti, Fe) area of the Ti-Fe phase diagram have been measured. They are above the temperature of eutectoid transformation. We measured the portion of wetted grain boundaries and grain boundary layer thickness (α Ti).

Титановые сплавы играют большую роль в авиационной технике, где стремятся получить наиболее легкую конструкцию в сочетании с необходимой прочностью. Титан легок по сравнению с другими металлами, но в то же время может работать при высоких температурах. Из титановых сплавов изготовляют обшивку, детали крепления, силовой набор, детали шасси, различные агрегаты.

Для исследования микроструктуры методом индукционного плавления в вакууме были приготовлены двухкомпонентные сплавы Ti-1 вес.% Fe, Ti-2.8 вес.% Fe, Ti-4.5 вес.% Fe, Ti-6 вес.% Fe и Ti-9.3 вес.% Fe. Из полученных стержней были нарезаны шайбы толщиной 3 мм. Затем поликристаллические образцы запаивались в кварцевые ампулы ($P = 4 \cdot 10^{-4}$ Па) и отжигались в двухфазной области фазовой диаграммы Ti–Fe, выше эвтектоидной температуры (Рис. 1 (а), серая область). На Рис. 1(б) представлена часть фазовой диаграммы Ti–Fe с точками, соответствующие температурам отжига, продолжительность отжига в среднем составила 720 часов. После закалки в воду микроструктуру поликристаллических образцов исследовали с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов. Сканирующий микроскоп - Tescan Vega TS5130 MM Oxford Instruments, позволяющий произвести фазовый анализ, и оптический микроскоп Neophot-32 с камерой 10 Mpix Canon Digital Rebel XT.



точками, соответствующие температурам отжига.

На Рис. 2 представлены температурные зависимости: (а) доли смоченных границ зерен (βTi, Fe)/(βTi, Fe) фазой (αTi) и (б) толщины зернограничной прослойки (αTi). Обозначения: 168(air) – продолжительность отжига 168 часов на воздухе (336(air) и 840(vac) по аналогии).



Рис. 2. Температурные зависимости: (а) доли смоченных границ зерен (βTi, Fe)/(βTi, Fe) фазой (αTi); (б) толщины зернограничной прослойки (αTi).

Результаты:

1. Во всех исследованных сплавах Ті-Fe было обнаружено зернограничное смачивание.

2. Мы показали, что чем больше доля второй фазы, тем ниже температура, при которой появляются первые смоченные ГЗн.

3. Экспериментально показали на сплаве Ti-9.3 масс.% Fe, что доля смоченных границ зерен не зависит от атмосферы, в которой происходит отжиг (в вакууме или на воздухе), а так же не зависит от продолжительности отжига (не менее 168 часов).

4. Толщина зернограничной прослойки растет с температурой отжига, заметная разница между 168 и 336 часами отжига, но более продолжительный отжиг существенного результата не дает (840 часов).

Выражаю свою глубокую благодарность Страумалу Б.Б. и Прокофьеву С.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00894).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ В СПЛАВАХ Ті-Fe

Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Кильмаметов А.Р.

Россия, Черноголовка, Институт физики твердого тела РАН alenahas@issp.ac.ru

PHASE TRANSFORMATIONS IN THE SEVERELY PLASTICALLY DEFORMED Ti-Fe ALLOYS Gornakova A.S., Straumal B.B., Kilmametov A.R.

Severe plastic deformation by the high pressure torsion (HPT) leads to the phase transitions and strong grain refinement. The starting α Ti-phase in Ti alloyed by 1 and 9.3 wt. % Fe transforms into $\alpha + \omega$ mixture. This $\alpha + \omega$ phase mixture can be found in the equilibrium phase diagram at higher (effective) temperature ($T_{eff} = 620^{\circ}$ C for Ti- 1 wt. % Fe and $T_{eff} = 550^{\circ}$ C for Ti- 9.3 wt. % Fe).

В работе проведено исследование фазовых превращений в сплавах Ti-1 вес.% Fe и Ti-9.3 вес.% Fe при интенсивной пластической деформации (ИПД). Недавно было установлено, что с увеличением степени деформации при ИПД свойства и структура материала выходят на своего рода насыщение и затем уже не изменяются с ростом деформации. Причины и механизмы формирования такого стационарного состояния при ИПД пока не ясны, поскольку при температуре КВД коэффициенты диффузии (как объемной, так и зернограничной) чрезвычайно низки. Исследуемые сплавы были подвергнуты кручению под высоким давлением (КВД). Затем состав и структура сплавов были исследованы с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения, рентгеновской дифракции, рентгеновского микроанализа.

Были исследованы сплавы Ti-Fe с добавлением 1 и 9.3 вес. % Fe. Сплавы были приготовлены из высокочистых компонентов (4N Ti и 4N Fe) методом индукционного плавления в вакууме. Расплав разливали в вакууме в водоохлаждаемый цилиндрический медный тигель диаметром 10 мм. После распиливания, шлифования и химического травления, диски толщиной 0.6 мм были подвергнуты ИПД в наковальнях Бриджмена (при комнатной температуре: давлении 7 ГПа, 5 оборотов, 1 оборот в минуту). Результаты представлены в Таб. 1. После ИПД центральная часть (слабо деформированная) каждого диска (около 3 мм в диаметре) вырезалась для дальнейших исследований. Образцы для структурных исследований и калориметрии были вырезаны из деформированных дисков на расстоянии 4-5 мм от центра образца. После травления образцы были исследованы с помощью оптического микроскопа (OM) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). СЭМ исследования проводились на микроскопе Tescan Vega TS5130 MM, оборудованном LINK энергитически-рассеивающим спектрометром, произведенным Oxford Instruments. Использовался ОМ Neophot-32 оборудованный камерой 10 Mpix Canon Digital Rebel XT. XRD данные были получены на дифрактометре Siemens (излучатель Co K_α). Размер зерна был оценен по уширению линии XRD, с использованием формулы Шерера. И литой крупнозернистый, и мелкозернистый образцы были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре NETZSCH Pegasus 404C. Эксперимент проводился в атмосфере сухого аргона, тигли Al₂O₃ и при скоростях нагрева и охлаждения 20 K/min, образцы нагревали от 300 до 1100°С.

Исследуемые	Исходный состав	7 ГПа, 5 минут без	7 ГПа + 5 оборотов
сплавы		кручения	
Ті-1 масс.% Fe	α+β	α	ω+ α (немного)
Ті-9.3 масс.% Fe	β	α+β (много)	ω(немного)+α+β

Таблица 1. Фазовый состав образцов.

Были проведены калориметрические измерения для сплавов Ti-1 вес.% Fe и Ti-9.3 вес.% Fe, для исходных сплавов и сплавов после ИПД. На Рис. 1 представлены калориметрические кривые нагрева для сплава Ti-1 вес.% Fe, в исходном состоянии (Рис. 1а) и после ИПД (Рис. 1б). На Рис. 1а виден один пик, который относится к двухфазной области. При этом тепла выделяется больше

по сравнению с той же областью на Рис. 16. Мы считаем, что второй пик на Рис. 16 связан с образованием фазы высокого давления ω.



(б)

Рис. 1. Калориметрические кривые нагрева для сплава Ti-1 масс.% Fe: (а) исходный сплав, (б) сплав после ИПД.

- Результаты:
- (1) Интенсивная пластическая деформация при КВД приводит к фазовым переходам и сильному измельчению зерна в Ті-Fe сплавов.
- (2) Исходная (βТі) фаза в сплаве Ті-9.3 масс.% Fe переходит в смесь (β+ω) и остается в двух исследованных случаях (при давлении и давлении с кручением).
- (3) Фаза высокого давления (ωТі) исчезает при нагревании 590°С для сплава Ті-1 масс.% Fe после ИПД.
- (4) Полученные смеси фаз (β + ω) и (α + ω) могут быть найдены на равновесной фазовой диаграмме при высокой (эффективной) температуре ($T_{eff} = 570$ °C для Ti– 1 wt. % Fe and $T_{eff} = 530$ °C для Ti– 9.3 wt. % Fe).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00894).

КОНЦЕПЦИЯ КАРБИДНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ХЛАДОСТОЙКОСТИ

В.И. Горынин, С.Ю. Кондратьев, М.И. Оленин, В.В. Рогожкин

Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»; Санкт-Петербургский государственный политехнический университет; <u>petroprom2013@yandex.ru</u>

THE CARBIDE STRUCTURE PLANNING CONCEPT OF HIGH-STRENGTH COLD-RESISTANCE STEELS

V.I. Gorynin, S.Yu. Kondrat'ev, M.I. Olenin, V.V. Rogozhkin

Russia, FSUE Central Research Institute of Structural Materials "Prometey"; Saint-Petersburg State Polytechnic University; <u>petroprom2013@yandex.ru</u>

The concept of the carbide structure planning, opening possibility of obtaining steels with raised level of cold resistance, is offered.

Исследована возможность целенаправленного изменения состояния карбидной фазы в структуре при старении после термического улучшения (закалка + отпуск) и термомеханической обработки листов и поковок из стали 09Г2СА-А и труб из сталей X80 и X90 для повышения их хладостойкости, включая зону термического влияния после сварки. Показано, что коагуляция карбидной фазы, сопровождающаяся подавлением хрупкости, представляет собой концепт-проект создания сталей с повышенным уровнем прочности и вязкости, важнейшим элементом которого является развитие перспективных направлений физического металловедения с целью получения вязкопрочного состояния материала.

Накопленный опыт оценок сопротивляемости хрупкому и вязкому разрушению сталей и сварных соединений из них позволяет на базе карбидного конструирования проводить оптимизацию химического состава и структуры материалов с учетом возможностей умереннотемпературных (390-485 °C) технологий коагуляции карбидов с подавлением хрупкости в условиях вторичного твердения металла полуфабрикатов и готовых изделий машиностроения.

Предлагаемая концепция позволяет на стадии эскизного или рабочего проектирования изделия выполнять селекционный инжиниринг традиционных и перспективных технологий плавки, ковки, прокатки, термической обработки, сварки и т.д., обеспечивающих получение конструкционных материалов с наиболее высоким сочетанием вязкости и прочности. Карбидное управление структурой может быть также использовано для восстановления сопротивляемости хрупкому разрушению сталей различных структурных классов, охрупчивающихся в процессе эксплуатации вследствие использования при их изготовлении традиционных или консервативных технологий.

Применение карбидного конструирования позволяет расширить технологические возможности изготовления изделий из сталей с повышенной сопротивляемостью хрупкому разрушению.

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ДИСПЕРСИОННОМ ТВЕРДЕНИИ

А.С.Груздев, Г.Е.Коджаспиров

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

THE NANOSTRUCTURING OF ALUMINUM ALLOY AT DISPERSION HARDENING A.S.Gruzdev, G.E.Kodzhaspirov

St.Petersburg State Polytechnic University

В настоящее время стареющие сплавы алюминия используются в качестве конструкционных материалов в строительстве, авиа – и автомобилестроении. Их растущее применение обусловлено сочетанием комплекса высоких механических свойств, достигаемых в результате дисперсионного упрочнения при термообработке, низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости. К важнейшим алюминиевым сплавам относятся термически упрочняемые сплавы системы Al-Mg-Si (сплавы серии 6XXX), содержащие в качестве дополнительных легирующих элементов Fe, Mn, Cu.

Существенное влияние на механические свойства данной группы сплавов оказывает размер фаз выделяющихся в результате термической обработки. В процессе термических воздействий после закалки, в частности, при старении, происходит многостадийный процесс трансформации выделений 2-й фазы в условиях сильноговакансионногопересыщения. Распад пересыщенного твердого раствора происходит с образованием зон Гинье-Престона (ЗГП) и частиц β"-фазы, именно они определяют основной прирост прочности, который сильно зависит от применяемых режимов старения сплава. Большое влияние на кинетику оказывает наличие долгоживущих закалочных вакансий, эффективно понижающих энергию активации процесса выделения. Еще до недавнего времени подбор режимов старения проводился экспериментально и требовал больших материальных затрат, поэтому основное распространение получили простые, одноступенчатые режимы старения. При использовании многоступенчатых режимов термообработки, которые по сравнению с одноступенчатыми позволяют повысить прочностные свойства, требуются значительные экспериментальные усилия, что существенно ограничивает внедрение таких режимов. Компьютерное моделирование позволяет заметно понизить экспериментальную трудоемкость.

С помощью математического моделирования установлен вклад наноструктурированныхв процессе многоступенчатого распада при старении ЗГП и β"-фазы при в упрочнение Al-Mg-Si сплавов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ

Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Воронова Л.М., Красноперова Ю.Г., Пилюгин В.П. Россия, г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, highpress@imp.uran.ru

Известно, что механизмы структурообразования изменяются с температурой деформации. В частности, снижение температуры деформации может привести к смене механизма деформации от дислокационного скольжения к двойникованию. Поэтому низкотемпературную деформацию часто осуществляют в надежде получить более мелкое зерно. При повышении температуры деформации развивается динамическая рекристаллизация, которая определяет особую стадийность развития структуры, зависящую от температурно-скоростных условий деформации. Образование субмикрокристаллической (СМК) структуры при деформации в наковальнях Бриджмена приводит к снижению температуры рекристаллизации, что делает возможным реализовать динамическую рекристаллизацию при относительно низкой температуре. В настоящее время хорошо изучены закономерности протекания динамической рекристаллизации различных материалов в технологических процессах горячей деформации, не приводящих к измельчению зеренной структуры до субмикро- и нано уровня. Исследуются процессы динамической рекристаллизации, протекающие в условиях большой деформации и высокого давления при комнатной температуре. когда невозможно исключить последующие статические процессы зерна роста (постдинамическую рекристаллизацию), например, в меди. В мировой литературе существует мнение, что динамическая рекристаллизация является основным механизмом измельчения структуры при большой пластической деформации, независимо от температуры деформирования. В никеле – металле с высокой ЭДУ – деформация при комнатной температуре может контролироваться динамическим возвратом, ограничивающим рост твердости и измельчение микрокристаллитов.

Цель настоящей работы – сравнить закономерности эволюции структуры никеля, деформированного при температурах, обеспечивающих развитие двойникования, динамического возврата или динамической рекристаллизации.

Монокристаллический никель чистотой 99,98% деформировали в наковальнях Бриджмена под давлением 8 ГПа при температурах -196, 20 и 150°С. Выбор последней температуры обоснован тем, что длительный нагрев никеля с СМК структурой при 150°С приводит к началу рекристаллизации, поэтому деформация никеля в наковальнях Бриджмена при 150°С должна сопровождаться динамической рекристаллизацией. Угол поворота наковальни составлял от от 15 градусов до 10 оборотов. Проведено электронно-микроскопическое исследование структуры и измерена твердость деформированного никеля, установлена связь структурообразующих процессов с температурой деформации и определены границы стадий структурных состояний. Изучен рост зерна при нагреве ниже температуры термоактивируемого зарождения.

деформации комнатной R ходе никеля при температуре формирование субмикрокристаллической структуры происходит через образование И измельчение к высокоугловым дислокационной ячеистой структуры с последующим переходом разориентировкам в результате ротационных мод деформации Структура после деформации при комнатной температуре образована микрокристаллитами с узкими границами, в некоторых из них наблюдается дислокационная субструктура. При температуре жидкого азота наряду с ячеистой структурой на ранних стадиях деформации образуются высокоугловые разориентировки благодаря микродвойникованию и локализации деформации по границам деформационных микрополос. Образование микродвойников и микрополос при -196°C вызывает на начальных стадиях деформации замедление роста твердости, а при продолжении деформации задерживает формирование однородной субмикрокристаллической структуры. Деформация при 150°С приводит к формированию структуры с неоднородным распределением дефектов. Наблюдаются структурные признаки динамической рекристаллизации: свободные от дислокаций зерна неправильной формы с широкими границами; скопления дислокаций около границ; мелкие кристаллиты и зерна, образующие ожерелья вокруг крупных зерен; зерна, содержащие неравномерно распределенные по объему свободные дислокации.

Следует отметить, что наиболее дисперсная структура нанометрического размера (dcp=50 нм) формируется при -196°С. Отжиг такой структуры при 100°С приводит к росту отдельных крупных, размером до 8 мкм, зерен, образующих второй максимум на гистограмме распределения по размеру. Отжиг при 150°С структуры, сформированной при 20°С, также приводит к росту отдельных зерен размером до 1 мкм. Структура после деформации при 150°С по среднему размеру элементов (dcp=310 нм) близка к структуре, полученной в результате деформации при 20°С и последующего отжига, но характеризуется более однородным распределением по размеру.

Работа выполнена по теме «Кристалл» и при частичной финансовой поддержке проекта Президиума РАН 12-П-2-1015 и РФФИ №<u>13-03-00641</u>-а. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТОГО ОСТЕКЛОВАННОГО НАНОСТРУКТУРНОГОМИКРОПРОВОДА В ОТКРЫТЫХ СВЧ РЕЗОНАТОРАХ Дорофеев И.О., Дунаевский Г.Е.

Россия. Национальный исследовательский Томский государственный университет. idorofeev@mail.tsu.ru

Литой остеклованный наноструктурныймикропровод, производимый по технологии Улитовского-Тейлора находит широкое применение при создании современных искусственных материалов, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением СВЧ диапазона [1]. В данных материалах он служит компонентом, определяющим его основные характеристики как отражателя, рассеивателя и поглотителя радиоволн. Поэтому важное значение имеет информация именнооб СВЧ параметрах самого микропровода.

В коротковолновой части сантиметрового диапазона длин волн для исследования микропровода используются в основном волноводные, коаксиальные и резонаторные методы[2,3]. Волноводные и коаксиальные методы обладают невысокой чувствительностью из-за малых поперечных размеров проводников. Методы, использующие объемные резонаторы выгодно отличаются в этом плане, но всем им присущ существенный недостаток, связанный с невозможностью оперативного размещения исследуемого участка микропровода в измерительных ячейках и влиянием контактов в местах выхода из них.

Преодолеть указанные недостатки можно использованием открытых резонаторов, на основе которых возможна разработка в полной мере бесконтактных, неразрушающих и оперативных методов исследования микропровода на СВЧ. Широкие возможности существуют также для создания малогабаритных датчиков для использования в устройствах контроля, перспективных для встраивания в технологический процесс производства микропровода.

Применение открытого резонатора позволит также продвинуться в более коротковолновую часть СВЧ диапазона. В настоящее время осваивается производство компонентов аппаратуры

миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов, которые позволят создать промышленные устройства диагностики микропровода для данных частот. Что касается лабораторных исследований, то открытому резонатору практически нет альтернативы в бурно развивающемся в последнее время терагерцовом диапазоне частот.

К трудностям применения метода открытого резонатора относятся вопросы, связанные с точным решением электродинамических задач описания резонатора с проводником. Такие решения могут быть положены в основу безэталонной, абсолютной метрологии параметров микропровода, однако подавляющее большинство современной диагностической и измерительной СВЧ аппаратуры в той или иной мере использует калибровочные наборы.

В настоящее время, с применением методов возмущения, построена математическая модель открытого резонатора квазиоптического типа со сверхтонким проводником [4]. У такого резонатора все геометрические размеры значительно превышают длину волны используемых типов колебаний. Согласно данной модели, взаимодействие электромагнитного поля открытого резонатора с микропроводом определяется рядом параметров последнего. Это прежде всего характеристики жилы, ее диаметр, удельное сопротивление, магнитная проницаемость. Также влияние оказывают геометрические и электрофизические характеристики переходного наноструктурного слоя и стеклянной изоляции. Влияние оболочки на взаимодействие с полем открытого резонатора для протяженного проводника, полностью выходящего за пределы пучка в сантиметровом диапазоне несущественно, однако для отрезков микропроводаэто влияние может быть заметно, прежде всего в области геометрического резонанса. В субмиллиметровом же диапазоне дли волн влиянием изоляции нельзя пренебрегать и для протяженных проводников.

Методы исследования микропровода в открытом резонаторе можно разделить на две группы.В первой используются, как правило, открытые резонаторы квазиоптического типа и фиксируются изменения резонансной частоты и добротности ряда основных типов колебаний в заданной полосе частот. Здесь, в рамках прямой задачи, возможно сопоставление с результатами расчетов и оценки влияния тех или иных параметров микропровода на результат взаимодействия с электромагнитным полем резонатора. Последние результаты получены в рамках оценок влияния естественного ферромагнитного резонанса в микропроводе на характеристики открытого резонатора в диапазоне чатот 8-15 ГГц, а также рассеяния основных, нечетных по продольному индексу мод на малых (локальных) неоднородностях микропровода.

Во второй группе методов используются малогабаритные открытые резонаторы минимально возможных размеров, обеспечивающие их приемлемые характеристики для данных задач. Эти методы предназначены в основном для динамических режимов работы (протяжки с большой скоростью) микропровода при оперативном контроле его состояния. Эти методы лежат в основе разработки диагностических устройств, реализующих ту или иную схему преобразования изменения параметров открытого резонатора в выходной сигнал. Последняя разработка в данном направлении – прибор непрерывного бесконтактного контроля качества готового микропровода при его перемотке, в качестве источника сигнала в котором применятся высокостабильный синтезатор частот трехсантиметрового диапазона длин волн. Прибор фиксирует как локальные неоднородности малых(микронных) размеров, так медленные уходы параметров микропровода относительно заданных значений.

Таким образом, применение открытых резонаторов при исследовании СВЧ характеристик микропровода позволяет получать информацию о параметрах и характере взаимодействия микропровода с электромагнитным полем СВЧ диапазона методами оперативной неразрушающей бесконтактной диагностики и перспективно для продвижения исследований в субтерагерцовый и терагерцовый диапазоны частот.

Литература

1. Сайт Центрального конструкторского бюро спецрадиоматериалов. URL:

<u>http://ckbrm.ru/index.php?products=55</u> (дата обращения 14.05.2014).

2. Бержанский В.Н., Пономаренко В.И., Попов В.В., Торкунов А.В. Измерение импеданса микропроводов в прямоугольном волноводе.- Письма в ЖТФ, 2005, т. 31, вып. 22, с. 24-28.

3. Tulin V.A., Astahov M.V., Rodin A.O. Amorphous ferromagnetic microwire in the microwave cavity. Ferromagnetic resonance and absorption.- Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2003, v.258–259 March, p. 201–203.

4. Дорофеев И.О., Дунаевский Г.Е. Двухслойный тонкий цилиндр в открытом СВЧ резонаторе. - Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. № 1. С. 43-48.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ КАТАНКИ ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Х. Дыя, Т. Гарстка, Б. Кочуркевич, А. Кавалек

Ченстоховский Технологический Университет, факультет инженерии продукции и технологии материалов, кафедра обработки металлов давлением и инженерной безопасности, ал. Армии Крайовой 19, 42-200 Ченстохова, Польша

Аннотация

В статье выполнен анализ промышленных условий производства катанки из высокоуглеродистой стали и определено влияние технологии на микроструктуру готовых изделий. Процесс производства состоит из двух этапов: прокатка и охлаждение. Представлены результаты измерений, выполненных в процессе прокатки катанки диаметром Ø5,5 мм. Из готового изделия взяты образцы, на которых выкрыта полученная структура. Также проведено физическое моделирование процесса производства катанки, которое, по мнению авторов, позволяет получить измельченную перлитную структуру путем уменьшения расстояния между плитками цементита, и позволяет провести дальнейшее волочение без необходимости проведения патентирования.

Ключевые слова: высокоуглеродистая сталь, катанка, прокатка, параметры процесса, расстояние между пластинками цементита в перлите

Введение

Полуфабрикатом для производства проволоки для кабеля и корда для автопокрышек является катанка из высокоуглеродистой стали. С точки зрения ее дальнейшей пластической деформации в процессе волочения, она должна характеризоваться равномерной перлитной структурой в поперечном и продольном сечении, обеспечивая таким образом высокую просность на растяжение наряду с хорошей пластичностью. Желаемые свойства может обеспечить перлитная структура с реальным расстоянием между пластинками около 200 нм и толщиной пластичнок цементита 20 ÷ 40 нм [1]. Кроме того, поверхностные слои катанки не должны быть упрочнены в результате очень быстрого охлаждения.

По мнению авторов данной работы, возмо;ности непрерывного прокатного цеха одного из металлургических заводов позволяют управлять производственным процессом таким образом, чтобы возможно было получить желаемую структуру катанки без промежуточного патентирования, обеспечивая тем самым хорошие условия протекания процесса волочения [2].

Характеристика технологического процесса производства катанки

Производственный процесс катанки из высокоуглеродистых марок стали с химсоставом, представленным в таблице 1 (марки C68D, C70D и C72D), проводится в условиях анализируемого цеха непрерывно по трем основным последовательным этапам.

таблица 1. Жимеостав исследуемых высокоупперодистых стален, 70 мас.									
С	Mn	Si	P _{max}	S _{max}	Cr _{max}	Ni _{max}	Mo _{max}	Cu _{max}	Al _{max}
0,68÷0,7	0,5÷0,8	0,1÷0,3	0,035	0,035	0,15	0,20	0,05	0,25	0,1
3									I

Таблина Г. Химсостав исслелуемых высокоуглеролистых стал	лей. У	% мас.
---	--------	--------

Первый из них заключается в обжатии нагретой до температуры 1150 – 1160 °C садки с поперечным сечением 130х130 мм на пруток диаметром Ø20мм. Происходит это в непрерывном прокатном цехе с производительностью 160 Мг/ч и максимальной скоростью прокатки 16 м/с. В состав прокатной группы входит:

- а) черновая группа где 7 клетей, где клети 1, 3 и 5 вертикальные, 2, 4, 6 горизантальные. Клеть №7 может работать как в вертикальном, так и в горизонтальном положении;
- b) группа 6 промежуточных клетей, где клети 8,10,12 горизонтальные, а клети 9,11 и 13 могут работать как в горизонтальном, так и вертикальном положении;

с) группа 4 клетей т.н. подчистовых, где клети 14 и 16 горизонтальные клети, а клети 15 и 17 могут работать как в горизонтальном, так и вертикальном положении.

Прокатка в клетях с №2 до 10 проводится с контролем натяжения полосы, в остальных клетях – с использованием петли. Между каждыми группами клетей находятся ножи для аварийной резки и резки концов полосы.

Валки в каждой клети приводятся шестернями с помощью трехфазных асинхронных приводов мощностью 0,75 МВт или соответствующие 1,2 МВт. Питание этих приводов происходит от сети переменного тока с частотой, позволяющей управлять их скоростью и проводить измерение основных энергосиловых параметров. На основании определенных временных значений крутящего момента и степени основных передаточных чисел, оценено величину прокатки в каждом проходе, представленную на рисунке 1.



Рисунок 1. Изменение момента прокатки в каждой клети

Временное протекание момента нагружения в процессе прокатки в некоторых клетях каждой группы (5, 10 и 16), показано на графиках на рисунке 2. Анализ изменения момента прокатки позволяет определить прежде всего влияние неравномерности нагрева полосы в нагревательной печи, которое проявляется циклическим ростом временной величины момента и его монотонным ростом. Полный анализ этого явления представлен в работах [3, 4].

Кроме того, в связи с непрерывной прокаткой полосы, наблюдается существование также взаимодействия каждой приводной системы катаемой полосой. Проявляется это кроме всего прочего влиянием на работу соседних приводов, особенно в черновой группе клетей во время захвата полосы.

В анализируемом прокатном цехе в случае прокатки катанки из высокоуглеродистых сталей после выхода из семнадцатой клети и перед входом в цех Моргана [5] средняя температура полосы на поверхности состовляет 905 °C, а линейная скорость - порядка 7 м/с. Зарегистрированная термограмма (рисунок 3) по длине полосы подтверждает и указывает на неравномерность наврева садки, которое корелирует с представленными ранее изменениями момента проктаки.

В прокатном потоке установлена система водных камер, позволяющих очень точно управлять температурой полосы. На втором этапе, предварительно продеформированная полоса диаметром 20 мм подается в 10-ти клетьевой блок без кручения (No-Twist-Mill), а затем 4-х клетьевой уменьшительный блок (Reduce-Size-Mill) [6].



Рисунок 2. Изменение момента прокатки в некоторых клетях для стали C70D



Рисунок. 3. Пример распределения температуры по длине полосы (для стали C68D)



Рисунок 4. Изменение момента привода прокатного блока NTM

Перед входом в блок NTM полоса охлаждается в I системе водных камер. Аналогичную роль выполняет вторая охлаждающая система, которая установлена между блоками NTM и RSM. Такая обработка проводится с целью снижения температуры полосы, предотвращая тем самым чрезмерное ее увеличение вследствие выделения тепла работы деформации с большими скоростями. Большие изменения обжатий в этих местах показаны на рисунке 4, изменение момента на валу привода блока NTM в процессе прохода начала полосы по прокатным клетям. По этому изменению, записанному с разрешением 1 мс, можно определить характерные приросты момента в миллисекундных долях времени, которые соотвествуют входу полосы в последующие клети. Общее время прохода через блок NTM при катанке диаметром 5,5 мм из высокоуглеродистой стали составляет 0,4 с, а скорость выхода полосы из клети составила 70 м/с. Большие скорости деформации металла порядка 2000 с⁻¹ наблюдаются в блоке RTM, а конечная скорость выхода полосы - более 100 м/с. Точные величины деформации и скорости представлены в работе [7].

Последним этапом, который имеет существенное влияние на формирование структуры и свойств готового изделия, является охлаждение в процессе STELMOR. Формируемая в бунты катанка укладывается на подвижном рольганге, оборудованным крышками, и охлаждается воздухом, подаваемом вентиляторами. Проведенный анализ условий производства катанки диаметром 5,5 мм из высокоуглеродистой стали с содержанием углерода 0,45÷0,76% позволил определить условия охлаждения в линии STELMOR после последнего обжатия. Анализ измерений температуры, проведенный в реальных условиях, показал, что средняя температура конца прокатки составила 900°С. Линия охлаждения STELMOR разделена на две зоны. В первой зоне происходит интенсивное охлаждение в течение 33 секунд до температуры 500°С. в другой зоне охлаждение уже не так интенсивно и через 39 секунд температура полосы составляет 438°С. Следующий этап охлаждения происходит уже в бунтах при условиях небольшого теплообмена.

В процессе промышленных исследований для металлографических исследований из готового изделия были взяты образцы. на образцах в продольном направлении были выполнены шлифы, травленые 3% раствором азотной кислоты. В структуре образца наблюдается перлит с выделениями феррита по границам бывшего аустенитного зерна (рис. 5). На микротвердомере FV-700 фирмы Future-Tech измерена твердость структурных составляющих методом Виккерса. Средняя твердость перлитной составляющей составила 300 HV. Для металлографических исследований использовали оптический микроскоп Nikon MA-200. Среднее расстояние между пластинками цементита составило 650 нм, что значительно больше рекомендуемого расстояния от 100 до 200 нм, описанного в работе [2].



Рисунок 5. Структура катанки из стали С68

С целью определения влияния температуры конца прокатки и условий ускоренного охлаждения на морфологию перлитной структуры и расстояние между пластинками цементита в перлите проведено физическое моделирование на дилатометре DIL 805A/D, оборудованного пластометрической приставкой. Образцы диаметром 5 мм и длиной 10 мм деформировали, а затем охлаждали. Схема исследований представлена на рисунке 6.



Рисунок 6. Схема исследований на дилатометре DIL 805A/D

Так как скорость прокатки в условиях непрерывного прокатного цеха очень велика (более 2000 с⁻¹) и значительно превышает возможности исследовательской аппаратуры, применено три степени обжатия с максимально возможной для реализации скоростью деформации (15 с⁻¹). Применено степени деформации $\varepsilon_1=0,25$, $\varepsilon_2=0,20$ і $\varepsilon_3=0,25$ при температурах 970°С, 940°С и 900°С. Охлаждение поделено на 3 этапа. На первом этапе образцы охлаждали до температуры 500°С в течение 33 секунд, во втором – в течение 39 секунд до температуры 440°С, а далее до 200°С в течение 300 секунд. Так как температура конца прокатки, по мнению авторов, достаточно высока, моделирование было проведено при пониженных на 100°С температурах, по сравнению с ранее применеными температурами деформации. Образцы деформировали в температуры 500°С, 840°С и 800°С. Пропорционально сокращено также время охлаждения. До температуры 500°С образцы охлаждали в течение 25 секунд, до температуры 440°С в течение 33 секунд и до температуры 200°С в течение 300 секунд.

В результате проведенных исследований получены дилатограммы, зарегистрированные в процессе охлаждения образцов, и фотографии микроструктур, полученных в процессе физического моделирования охлаждения и в реальных условиях. На рисунках 7 и 8 представлены полученные структуры. Также установлено, что снижение температуры конца прокатки с 900°С до 800°С привело к росту максимального значения сопротивления деформации с 150 МПа до 180 МПа при том же характере кривых течения металла.





Рисунок 8. Перлитная стурктура образца после физического моделирования, охлаждение с температуры 900°С

Рисунок 9. Перлитная структура образца после физического моделирования, охлаждение с температуры 800°С

Полученные в результате физического моделирования образцы характеризуются такой же, как и образцы, прокатанные в реальных условиях, перлитной структурой с выделениями феррита по границам зерен бывшего аустенита. Сравнивая полученные микроструктуры можно сделать вывод о том, что снижение температуры конца деформации с 900°С до 800°С позволило получить структуру с меньшим расстоянием между пластинками цементита в перлите. Это расстояние уменьшилось с 500 до 360 нм. Дальнейшее определение параметров перлитной структуры (точного определения расстояния между пластинками и толщины цементита) требует использования больших увеличений, превосходящих возможности оптических микроскопов.

Благодарности

Научная работа профинансирована из средств Национального Центра Исследований и Развития в 2013÷2016 как Проект Прикладных Исследований № PBS2/A5/32/2013.

Перечень ссылок

1. Pilarczyk J.W.: Wybrane zagadnienia ciągnienia drutów ze stali wysokowęglowych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, seria Monografie nr 115, Częstochowa 2006

2. Golis B., Pilarczyk J.W., Dyja H., Błażejewski Z., Muskalski Z.: Effort and fracture of wire in the drawing process, Wire Journal 2000, December, p. 104

3. P. Sygut, K. Laber, S. Mróz, H. Dyja: Wpływ nierównomiernego rozkładu temperatury na długości wsadu na parametry energetyczno-siłowe podczas walcowania prętów okrągłych, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, no. 9, 2010, ISSN 1230-3534, pp. 540-542

4. Dyja H., Mróz S., Sygut P., Sygut M.,: Technologia i modelowanie procesu walcowania prętów okrągłych o zawężonej tolerancji wymiarowej, Wydawnictwo WIPMiFS Politechniki Częstochowskiej, seria Monografie nr 27, Częstochowa 2012

5. Каламож М. Лабер К., Грыц А., Дыя Х.: Теоретический и опытный анализ распределения температуры в процессе прокатки стали 20MnB4 на прокатном стане Моргана. Седьмая международная моледежная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в металлургии и машиностроении», Екатеринбург, 26-30 ноября 2013 г.

6. Laber K., Dyja H., Kałamorz M.: "Analysis of the technology of rolling 5,5 mm-diameter wire rod of cold upsetting steel in the morgan block mill", 11th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" SHMD'2014, June 22-26 Šibenik 2014, Croatia.

7. Knapiński M, Koczurkiewicz B, Dyja H, Kawałek A, Laber K.: "The analysis of influence production conditions on properties c70d 5,5 mm diameter wire rod" Conference proceedings of METAL 2014, May 21st – 23rd 2014, Brno, Czech Republic, EU.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Забелин С.Ф., Зеленский В.А.

Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия, <u>metal@zabspu.ru</u> Институт металлургии и материаловедения РАН, г. Москва, <u>zelensky55@bk.ru</u>

Оценка высокотемпературной пластичности и прочности проведена на испытательной машине TM-M ("Инстрон"), позволяющей осуществлять испытания образцов в широком диапазоне температур, нагрузок и скоростей деформации [1]. Деформацию образцов начинали с температуры, ограничивающей воздействие структурной релаксации на пластичность. Дилатометрический анализ аморфных сплавов проводили на установке по методике [1], а определение температуры стеклования Tg и кристаллизации Tk аморфных сплавов AMM проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) и их значения устанавливали по положению начала и конца эндотермических реакций на термограммах ДТА [2]. Измерения проводили на дифференциальных термовесах модели "TGD- 1500RH", которые позволяют проводить микро-ДТА для незначительного количества материала.

Анализ зависимостей пластичности δ и предела текучести σ от температуры (T) и скорости деформации ($\dot{\epsilon}_{0}$ для сплава 71КНСР показал, что при постоянной скорости деформации по мере приближения к T_{опт} пластичность возрастает сначала плавно, а затем - резко и достигает максимума при T= T_{опт}, затем пластичность материала резко падает. Зависимость δ при постоянной температуре от скорости деформации также немонотонна. При $\dot{\epsilon}_{onr}$ материал обладает наивысшей пластичностью. Предел текучести при постоянной $\dot{\epsilon}$ по мере приближения к T_{опт} уменьшается, достигает минимума при T= T_{опт}, а затем увеличивается. С ростом скорости деформации при постоянной температуре предел текучести возрастает немонотонно: вблизи $\dot{\epsilon}_{onr}$ наблюдается сильная зависимость σ - ($\dot{\epsilon}$). Т_{опт} и $\dot{\epsilon}_{onr}$ для сплава 71КНСР соответственно равны 836 К и 1,7*10⁻² с⁻¹.

Термограмма ДТА сплава имеет хорошо выраженные эндотермический пик и кристаллизационный экзотермический пик. Наличие первого свидетельствует о том, что началу процесса кристаллизации сплава предшествует процесс стеклования (в интервале 800-842 К). Сопоставление данных показало, что резкое увеличение пластичности наблюдается в интервале стеклования, а максимумы зависимостей $\delta(T)$ (минимумы $\sigma(T)$) приходятся на T~0,95T_к. При T>T_к происходит резкое снижение пластичности, обусловленное интенсивным процессом кристаллизации.

По результатам исследований установлено, что если нанокристаллизация аморфного сплава не начинается раньше достижения фазы стеклования, которая фиксируется ДТА или дилатометрическим измерением, то в температурной области этой фазы материал проявляет сверхпластическое поведение. В любом случае, интенсивная кристаллизация является лимитирующим пластичность фактором, а ее начало вызывает сильное деформационное упрочнение и разрушение материала.

1. Забелин С.Ф., Зеленский В.А. Особенности кинетики нанокристаллизации аморфных металлических материалов при нестационарных режимах термического воздействия // Ученые записки ЗабГГПУ. 2012, № 3 (44). С. 62-72.

2. Забелин С.Ф., Зеленский В.А. Деформация и пластичность аморфных металлических материалов при нанокристаллизации. // Труды международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии». СПб.: Изд-во СПбГПУ. 2013. С. 178-183.

МЕХАНИЗМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Забелин С.Ф.

Забайкальский государственный университет, г. Чита, Россия, metal@zabspu.ru

Решение проблемы достижения лучшего сочетания свойств прочности и пластичности аморфных металлических материалов (AMM) возможно, если структурное строение таких материалов перевести из аморфного в нанокристаллическое состояние. Традиционно такой переход AMM осуществляется в режиме изотермического отжига при температуре выше температуры кристаллизации. Однако эта технология не позволяет обеспечить полную стабилизацию наноструктуры и свойств материала. Следовательно, решение вопроса температурно-временной стабильности аморфно-нанокристаллического состояния и физико-механических свойств таких сплавов является актуальным.

решения ланной проблемы предложена новая технология контролируемой Для нанокристаллизации АММ в режиме термоциклического воздействия (ТЦВ) на материал. Проведены исследования по деформации и пластичности АММ при нанокристаллизации, по кинетике процесса нанокристаллизации АММ в изотермическом и термоциклическом режимах и по оценке химического состава и изменений строения аморфных металлических сплавов 10НСР и 71 KHC Установлено, что оптимальный режим ΤЦΒ обеспечивает [1]. стабильное наноструктурированное состояние и оптимальное сочетание свойств прочности и пластичности. Стабилизацию структурного состояния материала при ТЦВ обеспечивает температурно- скоростной режим нагрева и охлаждения в термоцикле, уравновешивающий процессы генерации и релаксации внутренних напряжений. Оптимальной температурой нанокристаллизации АММ является та, когда для режима ТЦВ в структуре наблюдается формирование (более 50%) мелкодисперсных образований кристаллов (нанофаз) с размерами наномастштабного диапазона (определяли методами высокоразрешающей растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроанализаторе марки VEGA – TESCAN с помощью программы INCA с комментариями количественных результатов и рентгеноструктурными методами).

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Характер изменения пластичности AMM при изотермическом отжиге носит двухступенчатый характер для всех температурно-временных режимов отжига, а при ТЦВ носит монотонный характер и режим воздействия эффективен, если максимальная температура цикла не превышает температуры кристаллизации.

2. Установлено, что нанокристаллизация аморфного сплава начинается при достижении фазы стеклования (размягчения) и заканчивается когда максимальная температура цикла не превышает температуры кристаллизации.

3. В процессе нанокристаллизации АММ наблюдается иерархия структурных образований (выделений) нанофаз. В зависимости от стадии (цикла) ТЦВ и химического состава АММ в его структуре внутри матричного объема обнаруживаются многочисленные образования нанофаз. Образующиеся фазы проходят стадии кластеризации (ионов, атомов, молекул), обособления, роста и огрубления частиц, возможно также изменения состава, растворения одних фаз и возникновения более устойчивых фаз другого состава, переход к кластерно-кристаллографической структуре.

1. Забелин С.Ф., Зеленский В.А. Особенности кинетики нанокристаллизации аморфных металлических материалов при нестационарных режимах термического воздействия // Ученые записки ЗабГУ. 2012, № 3 (44). С. 62-72.

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Завалишин В.А. *, Филиппов Ю.И.*, Сагарадзе В.В.*, Катаева Н.В.*, Мушникова С.Ю.**, Калинин Г.Ю.**

* - Россия, Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, zavali@imp.uran.ru ** - Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

В работе исследована азотистая аустенитная сталь лабораторной выплавки ЦНИИ КМ «Прометей» 04Х20Н6Г11М2АФБ с практически постоянным базовым составом и переменным содержанием азота.. В плавках А, В, С, Д содержание азота составляло 0.5, 0.17, 0.34, 0.43 мас.% соответственно.

Исследование влияния структуры стали на сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) в водном растворе 3,5% NaCl, а также в аналогичном растворе с катодной поляризацией, проводили на образцах, прошедших прокатку (с ускоренным охлаждением в воде) и закалку от 1250°C, 1 ч.

В работе использовали прямоугольные образцы (размерами 60x11x10 мм), с концентратором Шарпи глубиной 1,5 мм и выращенной на виброустановке усталостной трещиной глубиной 1,5 мм. Испытания проводили на стандартной рычажной установке при консольном изгибе образца. Нагрузки соответствовали 0,7; 0,8; 0,9 $\sigma_{\text{в.возд}}$. Предел прочности на воздухе $\sigma_{\text{в.возд}}$ определяли на испытательной машине FP-100 методом консольного изгиба образцов с нанесенной трещиной. Из диаграммы записи «нагрузка-стрела прогиба» определяли максимальную величину $\sigma_{\text{в.возд}}$, предел текучести $\sigma_{\text{т.возд}}$. По площади под диаграммой рассчитывали работу разрушения $A_{\text{раз.}}$. Базой испытаний выбрано время ~ 2000 часов. Испытания на КРН с катодной поляризацией проводили в водном растворе 3,5% NaCl с протектором из магния в тряпичном чехле, помещенном в ванну с раствором. Протектор соединяли с образцом через металлический проводник. Чистка протектора проводилась каждые 48 часов. Растворение магния в среде происходило с выделением водорода. Результаты испытаний на КРН с катодной поляризацией представлены в таблице.

							таолица
Обозначение состава	Магнитная проницаемость, µ	Содержание Феррита, б	σ _{в.возд} МПа	обр	σ _{сред} МПа	σ _{сред} /σ _{возд}	τ _{разр,} час
А	1,01	0,00	1026	A2	923	0,90	47
				A3	779	0,75	339
В	1,14	4,14	1073	B2	908	0,85	2112*
				B3	843	0,79	2112*
С			1170	C3	1029	0,88	18
				C2	927	0,79	2064*
D	1,01	0,00	1348	D2	1197	0,89	142
				D3	1031	0,76	696

Тобяти

*образцы не разрушились

Образцы плавок A и D с наибольшим содержанием азота (0.5 и 0.43%) и соответственно нитридов, разрушились при больших нагрузках 0,9 $\sigma_{\text{в.возд}}$ за короткое время - 47 и 142 часа, соответственно. При нагрузках 0,75 $\sigma_{\text{в.возд}}$ образцы простояли до разрушения в 5-7 раз дольше – 339 и 696 часов соответственно. Изломы в зоне медленного разрушения (3МР) имеют вид хрупкого разрушения по границам и по телу зерна. Образцы плавки С при нагрузке 0,9 $\sigma_{\text{в.возд}}$ разрушились за 18 часов. Излом смешанный по границам и по телу зерна. Местами наблюдаются фасетки скола. При нагрузке 0,79 $\sigma_{\text{в.возд}}$ образец простоял ~ 2000 ч без разрушения, что связано, вероятно, с малым содержанием азота и нитридов (0.34%)

Образцы плавки В, с наименьшим содержанием азота (0.17%) и нитридов по границам зерен, простояли базу без разрушения при всех нагрузках. Изломы смешанные, внутризёренные фасетки квазискола перемежаются с участками вязкого ямочного разрушения. Во всех образцах 4-х плавок поверхность изломов ориентирована поперек направления прокатки. При КРН возникают области расслоения. Трещина при движении тормозится на них, затем с помощью водорода продвигается дальше. В изломе по границам расслоя наблюдаются места квазисколов. Микроанализ в ЗМР показал, что в области изломов плавок A и D располагаются карбиды, сложные оксиды, силициды, нитриды и сульфиды марганца, в плавке С - нитриды, оксиды и карбиды. В плавке В количество нитридов и оксидов меньше, чем в плавках A и D. Обнаруживается интеркристаллитный характер роста трещин в 3-х плавках, кроме плавки В. Коррозионное растрескивание обусловлено в значительной степени водородным охрупчиванием.

Работа получила частичную финансовую поддержку УрО РАН (проекты № 13-2-015-ПРО и 12-2-2-006-Арктика).

НАНОФАЗНОЕ УПРОЧНЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

В. П. Кузнецов, В. П. Лесников, И. П. Конакова, Н. А. Попов

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, turbomet-ek@yandex.ru

Установлены закономерности формирования (γ + γ') –структуры и фазового состава при высокотемпературных выдержках в монокристаллических сплавах ЖС36-ВИ и ВЖМ5-ВИ. Показано, что при выдержках в интервале температур 1050 – 1200°С происходит рост размера первичной γ' –фазы, ее обогащение Al, Ti, Ni, Ta и значительное уменьшение содержания Cr, W и Re в ней. Возрастает толщина прослоек γ – фазы и существенное обогащение ее тугоплавкими элементами W, Re, Cr, Mo. При охлаждении образцов после высокотемпературных выдержек происходит распад γ –фазы и образуется ультрамелкодисперсная смесь ($\gamma_{\rm H} + \gamma'_{\rm H}$) наноразмерного уровня: частицы $\gamma'_{\rm H}$ -фазы имеют размеры 20...60 нм, а прослойки $\gamma_{\rm H}$ -фазы между частицами $\gamma'_{\rm H}$ имеют толщину порядка 10...20нм. На границе первичная γ' –фаза/($\gamma_{\rm H} + \gamma'_{\rm H}$) частицы $\gamma'_{\rm H}$ –фазы имеют вытянутую форму вдоль границы раздела и их размер составляет < 100 нм в длину (рис. 1).

Показано, что сопротивление деформированию монокристаллических сплавов после температурных выдержек растет с изменением состава γ' - фазы, увеличением энергии и плотности межфазных γ/γ' границ (размерный фактор) за счет образования смеси ($\gamma_{\rm H} + \gamma'_{\rm H}$) наноразмерного уровня и повышения уровня внутренних напряжений, величина которых связана с параметром несоответствия кристаллических решеток $\gamma - \mu \gamma'$ - фаз (рис. 2). При растяжении (T=20°) предел прочности ($\sigma_{\rm B}$) и пластичность (δ) значительно возрастают (\sim в 1,5 раза). Аналогичные изменения ($\sigma_{\rm B}$; δ) наблюдаются и при испытаниях на кратковременные механические свойства при T=975°C.



а б а – T=1100°C, 500 час; б – T=1150°C, 500 час. Рис. 1. Темнопольное изображение в сверхструктурном рефлексе (001)_у тонкой структуры сплава ЖСЗ6-ВИ [001] после высокотемпературных выдержек 1-исходный; 2–T=1050 °C, τ=1000 час.; 3–T=1100 °C, τ=1000 час.; 4 T=1150 °C, τ=200 час.



Рис. 2. Кривые растяжения при T = 20 °С образцов из сплава ЖСЗ6-ВИ [001] после высокотемпературных выдержек

СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Карпов М.И. Россия, Институт физики твердого тела РАН

karpov@issp.ac.ru

STRUCTURAL MODELS FOR NEW HIGH TEMPERATURE STRENGTHCOMPOSITE MATERIALS M.I. Karpov

Проведен анализ возможных структурных состояний металлических сплавов, которые способны стать основой новых жаропрочных металлических материалов. В качестве наиболее перспективных в этом отношении рассматриваются естественные композиты (insitucomposite), представляющие собой эвтектики типа металл-интерметаллид, и искусственные композиты – многослойные материалы, состоящие из чередующихся слоев металлов и интерметаллидов. Приводятся результаты, полученные на модельных материалах этих типов.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И СОСТАВА ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА РОСТ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА Карпович Н.Ф., Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Пугачевский М.А.

Россия, ФГБУН Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, knf1992@mail.ru

EFFECT OF THE CONCENTRATION OF THE REDUCING AGENT AND THE COMPOSITION OF THE STARTING REAGENTS FOR THE GROWTH OF WHISKERS OF TUNGSTEN Karpovich N. F. Lebukhova N.V., Makarevich K.S., Pugachevskii M.A.

The optimum concentration of CO gas (20-25 vol.%, the rest Ar), providing complete reduction of NiWO₄ and rapid growing tungsten whiskers at a temperature 950 ° C has defined. There is a correlation of amounts of large tungsten whiskers (length ~ 50-70 microns) and Ni_xW_y, Ni₄W and WO₂, W₁₈O₄₉ phases in synthesis products. The growth characteristics of tungsten whiskers at reduction tungstate systems NiWO₄-WO₃ and NiWO₄-Na₂WO₄ as starting materials are shown.

Одномерные наноструктуры (1D) в последние десятилетия привлекают большой научный интерес в связи с их большими возможностями использованиями в электронных, магнитных, оптических и микромеханических устройствах. Синтез 1D структур может происходить [1, 2] физическими методами, например, испарение в электрической дуге, лазерное и магнетронное

испарение и т.д., и химическими - золь-гель метод, синтез из сверхкритичесикх растворов и т.д. Среди многообразия публикаций о методах получения наноструктур разных веществ, синтез 1D структур тугоплавких металлов описан в немногих публикациях. Существует ограниченная информация о росте нитевидного вольфрама, преимущественно дендритной структуры, при прохождении высокотемпературных газотранспорных реакций галогенидов вольфрама [3] или оксида вольфрама в присутствии галогенидов других металлов – Ni, Pt, Pd [4], в среде водорода. Сведений о росте нитевидных кристаллов (НК) тугоплавких металлов по механизму паржидкость-кристалл (ПЖК), наиболее эффективному для получения монокристаллов с наноразмерными характеристиками практически нет. В монографии [3] трудности в осуществлении этого процесса объяснены большим различием температуры образования устойчивых жидких фаз, в том числе и эвтектических расплавов, и температур разложения парообразных соединений этих металлов. На сегодняшний день, наиболее перспективным способом получения нитевидных монокристаллов вольфрама, с точки зрения их стабильного роста и масштабного синтеза, является каталитическое восстановление вольфрам-никеливых оксидных систем [4-5].

Ранее нами были синтезированы нитевидные кристаллы вольфрама восстановлением вольфрамата никеля при температуре 950°С в потоке газа СО, монокристаллы длиной до 100 мкм с постоянным диаметром 200-300 нм. Было исследовано влияние на параметры роста НК вольфрама легкоплавких добавок обеспечивающих образование расплава при температурах от 850 до 1200°С, выявлено, что образование кристаллов происходит по механизму пар-жидкость-кристалл [7-11]. Задачей настоящего исследования являлось изучение влияния состава исходных реагентов и концентрации СО на особенности роста НК вольфрама.

Эксперименты проводились в экспериментальной установке, изготовленной на основе трубчатой печи. В качестве исходных реагентов был использован вольфрамат никеля, синтезированный двумя способами: твердофазным синтезом из оксидов и осаждением вольфрамата из растворов Na_2WO_4 и $Ni(NO_3)_2$, с последующей промывкой и прокаливанием. Количество Na_2WO_4 в составе вольфраматной системы $NiWO_4$ – Na_2WO_4 (до 8 масс. %) варьировалось условиями промывки вольфрамата, полученного осаждением из раствора. Концентрация СО варьировалась от 5 до 80 об.%.

Результаты исследования фазового состава продуктов восстановления при использовании полученного твёрдофазным синтезом NiWO₄, и при различном содержаниии газа СО в составе газового потока представлены в таблице.

Таблица

Содержание СО,	Продукты взаимодействия			
об. % (остальное Ar)	Оксидные фазы	Металлические и карбидные фазы		
80	отсутствуют	Ni_xW_y , Ni_4W , W, Ni_2W_4C , W_2C , WC		
35	отсутствуют	Ni_xW_y , Ni_4W , W, Ni_2W_4C , W_2C		
25	$WO_2, W_{18}O_{49}$	Ni _x W _y , W		
15	NiWO ₄ ,WO ₂ , $W_{18}O_{49}$	Ni_xW_y , W, Ni_4W		
7	$NiWO_{4}, WO_{2}, W_{18}O_{49}$	Ni _x W _y , W, Ni ₄ W		
4	NiWO ₄ ,WO ₂ , W ₁₈ O ₄₉	Ni _x W _y , W		

Фазовый состав продуктов взаимодействия NiWO₄ с CO при температуре 950 °C 30 мин (РФА)

Полученные данные позволили выявить корреляцию количества крупных вольфрамовых вискерсов (длина ~ 50-70 мкм) и содержания фаз WO₂, W₁₈O₄₉ в продуктах синтеза, что может указывать на рост HK по механизму пар-кристалл с участием газообразных оксидов вольфрама. Однако, восстановление вольфраматной системы NiWO₄–WO₃ при оптимизированных условиях синтеза не выявило влияния добавки оксида на интенсификацию роста HK (рис. б). Обнаружено наращивание оксидного слоя WO₂ на внешней поверхности HK вольфрама. По-видимому, молекулы (WO₃)_n (n = 2-5), образующиеся при сублимационной возгонке кристаллов оксида, осаждаются с последующим восстановлением газом CO на поверхности HK вольфрама и не участвуют в процессе их роста. В случае системы NiWO₄–Na₂WO₄ (рис. в), показано, что появление жидкой фазы в результате плавления вольфраматной системы от 880 °C способствует

формированию большого числа НК длина которых не превышает 10 мкм. Полученный результат хорошо согласуется с выводами, сделанными ранее, о реализации механизма пар-жидкость-кристалл при формировании монокристаллов W – основы роста НК.



Рис. СЭМ-изображения продуктов восстановления NiWO₄, NiWO₄-WO₃ и NiWO₄-NaWO₄ (CO-25 об. %).

Результаты исследования позволяют расширить представления о возможностях метода получения НК вольфрама и моделировании условий их синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00305 A).

- 1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192с.,
- 2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007 398 с.
- 3. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. Москва: Наука, 1977, С. 297.
- 4. Tomita Chujl. United States Patent № 3.798.02. Mar. 19, 1974. Method for producing tungsten whiskers.
- S. Wanga, Yuehui He, J. Zouc, Y. Jianga, J. Xua, B. Huanga, C.T. Liu, P.K. Liawd Synthesis of single-crystalline tungsten nanowires by nickel-catalyzed vapor-phase method at 850 °C//Journal of Crystal Growth 306. 2007. 433–436.
- Karpovich N.F., Lebukhova N.V., Zavodinsky V. G., Makarevich K.S. Mechanism of the Single-Crystal Tungsten Whiskers Growth in the Process of the NiWO₄ Reduction by CO//J. Phys. Chem. C. 2008. 112 (47). P. 18455-18458.
- 7. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Потапова Н.М., Бруй В.Н. Углетермическое восстановление вольфрамата никеля // Химическая технология. 2007. Т. 8. № 4. С. 145-149
- 8. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Палажченко В.И., Пячин С.А. Получение и свойства нитевидных монокристаллов вольфрама//Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 7. С. 876-880.
- 9. Zavodinsky V. G., Lebukhova N.V., Karpovich N. F., Pugachevsky M. A. Growth of tungsten whiskers oriented in <111> direction // Cryst. Res. Technol. 2010, 45, № 9, P. 969-972
- Karpovich N.F., Lebukhova N.V., Zavodinsky V. G., Makarevich K.S. Mechanism of the Single-Crystal Tungsten Whiskers Growth in the Process of the NiWO₄ Reduction by CO//J. Phys. Chem. C. 2008. 112 (47). P. 18455-18458.
- 11. Zavodinsky V. G., Lebukhova N.V., Karpovich N. F., Pugachevsky M. A. Growth of tungsten whiskers oriented in <111> direction // Cryst. Res. Technol. 2010, 45, № 9, P. 969-972

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛИ 35ХМ НА ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ РКУ-ПРЕССОВАНИИ Лежнев С.Н.¹, Найзабеков А.Б.², Волокитина И.Е.³

¹ Казахстан, Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет. ² Казахстан, Рудный, Рудненский индустриальный институт. ³ Казахстан, Алматы, Казахстанский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева.

INFLUENCE OF INITIAL STRUCTURAL STATE OF 35XM STEEL ON THE OBTAINING ULTRAFINEGRAINED STRUCTURE DURING ECA-PRESSING Lezhnev S.N.¹, Naizabekov A.B.², Volokitina I.E.³

The influence of initial structural state of 35XM steel on the obtaining ultrafinegrained structure during ECAP in equal channel step die has investigated in this work. The minimum grain size obtained during the pressing of steel is within 0.7 microns and is achieved, after 6 cycles of deformation and preliminary heat operation - an isothermal annealing. It was established, that ultrafinegrained structure in the steel 35XM is maintained even when heated to 400 °C, and only when heated to 500 °C, the recrystallized grains appears, substantially free of dislocations, with the equilibrium triple grain junctions.

Одним из самых важных направлений современного материаловедения, наряду с созданием новых материалов, является улучшение служебных свойств существующих материалов. Низколегированные стали являются важным классом конструкционных материалов, поэтому улучшение комплекса их механических свойств носит важное фундаментальное и прикладное значение. Получение субмикрокристаллических и нанокристаллических состояний методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет значительно расширить область применения конструкционных материалов благодаря достижению повышенных прочностных свойств. Материалы, полученные с использованием технологий ИПД, привлекают внимание специалистов благодаря ряду уникальных свойств, многие из которых имеют непосредственное практическое применение. К процессам ИПД относится процесс всесторонней ковки, винтовая экструзия, осадка с кручением и т.д. Однако эти способы деформирования неэффективны и трудоемки, так как в одних случаях сдвиговые деформации сопровождаются большими единичными обжатиями в других случаях большими усилиями деформирования. Наиболее же успешным методом интенсивного пластического деформирования на сегодняшний день является метод равноканального углового прессования (РКУП) [1], так как он позволяет получать объемные беспористые субмикрокристаллические заготовки, пригодные для испытаний на растяжение.

Большое количество работ направлено на изучение субмикрокристаллической и нанокристаллической структуры в чистых металлах Al, Cu, Ti и Ni и армко-железе. Но в последнее время все больше работ направлено на стали [2-3], которые показывают также хорошую перспективу использования методов ИПД для измельчения структуры сталей.

Данная работа посвящена исследованию влияния исходного структурного состояния стали марки 35XM на получение ультрамелкозернистой структуры при РКУ-прессовании в равноканальной ступенчатой матрице (рис. 1), а также на стабильность структуры при последующем нагреве. Выбор данного направления исследований связан с тем, что просто равноканальное угловое прессование не всегда в полной мере обеспечивает получение металла с ультрамелкозернистой структурой за небольшое количество циклов и для этого целесообразно использовать предварительную и окончательную термическую обработку.



Рисунок 1 - Равноканальная ступенчатая матрица для прессования

Исходное состояние материала оказывает большое влияние на процесс создания дислокационной структуры, её термомеханическую стабилизацию и после последующей обработки на свойства материала. Наличие в составе сталей легирующих элементов, например, таких как Мо, являющихся сильными карбидообразователями, способствует их дисперсионному твердению и препятствует миграции границ зерен во время отжигов. Соответственно, повышение дисперсности и плотности карбидов и более однородное их распределение в объеме материала позволяют повысить прочностные свойства и термическую стабильность структур, полученных методами ИПД. Такой эффект может быть достигнут не только в результате ИПД, но и за счет оптимизации исходного состояния стали до РКУП. Роль предварительной обработки также заключается в изменении вязкости, пластичности, обрабатываемости, формы и величины зерна, выравнивании химического состава, снятии внутренних напряжений.

Исследование структуры и механических свойств сталей в различных исходных структурных состояниях (мартенситном, феррито-перлитном) при ИПД дают возможность рассмотреть процессы формирования зерна в зависимости от исходного фазового и структурного состояния стали, а также получить представления о влиянии основных упрочняющих факторов, таких, как размер зерна или структурных составляющих, дисперсности и объемной доли дисперсных частиц на прочностные свойства и стабильность субмикрокристаллической структурны к нагреву.

При увеличении количества проходов прессования интенсивность диспергации структуры возрастает, но при этом возрастает и наклёп материала, что в свою очередь приводит к разрушению образца уже после 5-6 циклов РКУП. Для снижения плотности избыточных дислокаций необходимо подвергнуть образцы нагреву. При нагреве (отжиге) деформированного металла происходит рекристаллизация, в результате чего создается качественно новая структура с особыми механическими свойствами, для этого необходима окончательная термическая обработка.

Хочется отметить, что данная работа, выполненная в рамках госбюджетной финансируемой темы «Получение высококачественных материалов совмещением термической обработки и интенсивной пластической деформации» по программе «Грантовое финансирование научных исследований на 2012-2014 годы».

Материал и методика проведения эксперимента

Материалом исследования является конструкционная низколегированная сталь марки 35ХМ с феррито-перлитной структурой. До РКУП в ступенчатой матрице образцы были подвергнуты предварительной термической обработке: отжигу, закалке и нормализации по стандартному режиму. Образцы квадратного сечения 15×15×70 мм подвергали РКУП в равноканальной ступенчатой матрице с углом стыка каналов 125° по маршруту Вс с кантовкой заготовки на 90° вокруг продольной оси, так как данный маршрут позволяет формировать беспористые стальные заготовки с квазиравноосными фрагментами структуры и преимущественно большеугловыми разориентировками между ними [4]. Трение между инструментом и заготовкой снижалось применением пальмового масла в качестве лубриканта.

При повышении температуры РКУП возможно развитие процесса деформационностимулированного роста зерен во время деформирования. Для того чтобы исключить влияние деформационно-стимулированного роста зерен, необходимо осуществлять деформирование при температурах более низких, чем температура начала рекристаллизации материала (0,5÷0,6)Тпл. [5]. Поэтому выбор температурного режима основывается на том, чтобы в процессе горячей деформации первичная рекристаллизация проходила полностью, а собирательная была подавлена. Одной из особенностей нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования, является существенная нестабильность их структуры при нагреве. В частности, температура рекристаллизации В наномикрокристаллических материалах оказывается существенно ниже обычной температуры рекристаллизации чистых металлов и составляет T₁=0,275÷0,35Tпл [1]. Исходя из изученных данных, было предложено проводить деформирование образцов при температурах:

- для стали марки 35XM – (0,5·(1530+273))-273=628°С;

С увеличением количества проходов при РКУП ресурс пластичности теряется и дальнейшая деформация, а также использование в промышленности такого металла невозможно, т.к. происходит его разрушение. Для повышения ресурса пластичности такой металл нужно подвергнуть термической обработке. Как известно, нагрев выше температуры начала

рекристаллизации приводит к сильному росту зерна и резкому падению прочности, поэтому необходимо определить температуру начала рекристаллизации. Рассчитав примерную температуру начала рекристаллизации по принятым формулам [2] проводили лабораторный эксперимент. Образцы после РКУП разрезались на тонкие пластинки толщиной 5 мм и нагревались при температурах в интервале 400 – 600^оС с длительностью выдержки 1 час. Охлаждение образцов проводится в воде.

Обработанные образцы были изучены, используя оптический и сканирующций электронный микроскоп. Прессованные образцы были также протестированы на крутильноразрывной машине при испытании на растяжение и сжатие. Все образцы были исследованы в средней плоскости образца, чтобы избежать влияния периферийных областей. Получаемые образцы рассматривались в двух сечениях: поперечном и продольном.

Подготовка шлифов для металлографических исследований осуществлялась по стандартной методике, для исследования использовались оптический микроскоп Leica, оборудованный микротвердомером. Электронно-микроскопические исследования были выполнены на растровом сканирующем микроскопе JSM 5910 при ускоряющем напряжении 25 кВ в режиме вторичных и упруго отраженных электронов.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 2 показаны фотографии микроструктуры стали марки 35XM исходных структур, наблюдаемые с помощью РЭМ при x500.



а – исходная структура; б – закалка; в –отжиг; г – нормализация

Рисунок 2 – Фотографии микроструктуры стали марки 35XM после предварительной термической обработки, x500

Исходная микроструктура стали марки 35ХМ состоит из феррита и перлита, см. рисунок 2a, характерная для низколегированной стали с содержанием углерода 0,35 %. Размер перлитных колоний соответствует баллу зерна № 7-10 (26-12 мкм). Размер зерна феррита соответствует баллу № 9-10 (15-10 мкм).

После закалки сталь имела структуру игольчатого мартенсита со средним размером бывшего аустенитного зерна 20 мкм.

Микроструктура стали марки 35ХМ после изотермического отжига от 860°С состоит из феррита и пластинчатого перлита, соответствует баллу № 8-10 (22-9 мкм). Хром и молибден находится в цементите перлита. Полученная структура является однородной и нефрагментированной (рисунок 2в).

Для доэвтектоидной стали режим нормализации отличается от режима отжига лишь более высокой скоростью охлаждения, которая обеспечивается в условиях охлаждения на воздухе. В результате нормализации получается структура феррит + перлит, аналогичная структуре отожженной стали, но с еще более дисперсным строением перлита, балл зерна которого соответствует № 8-13 (21-4,5 мкм) (рисунок 2г) и феррита с баллом зерна № 9-13 (13-4,5).

Во всех исходных состояниях наблюдали систему мелких и крупных карбидов различного состава, расположенных на границах и в теле зерен.

Для оценки эффективности РКУП, необходимо сравнить микроструктуру стали до и после деформирования. Фотографии микроструктуры, полученные при изучении стали марки 35XM после прессования представлены на рисунке 3.



а – исходная структура; б – закалка; в –отжиг; г – нормализация

Рисунок 3 – Фотографии микроструктуры стали марки 35XM после 6 циклов РКУП в ступенчатой матрице, x500

Электронно-микроскопическим методом было выявлено формирование субструктуры при РКУП.

В ходе исследования микроструктуры стальных образцов было выявлено, что после каждого цикла деформирования зерно значительно измельчается. Интенсивное измельчение структурных составляющих происходит до 6-го цикла деформирования, при котором удалось получить относительно однородную зеренную и субзеренную структуру с размером 0,3 - 1,8 мкм. Цементитные частицы размером от 3500 до 200 нм имеют несферическую форму. После проведения восьми циклов деформирования размер зерен остается таким же, как и после проведения шести циклов.

В ходе эксперимента сталь марки 35XM со средним размером зерна 18 мкм без проведения предварительной термообработки после РКУП измельчилась в 10 раз, после чего средний размер зерна составил 1,8 мкм (рисунок 3а).

В результате РКУП стали в отожженном состоянии удалось получить более однородную структуру с размером 0,2—1,3 мкм. Цементитные частицы размером от 1300 до 190 нм имеют

несферическую форму. Сталь марки 35XM со средним размером зерна 18 мкм после проведения совмещённой операции предварительной термообработки – изотермического отжига + РКУП измельчилась в 26 раз, после чего средний размер зерна составил 0,7 мкм (рисунок 3в).

После проведения совместной операции предварительной термообработки – нормализации + РКУП минимальный размер зерна, полученный в ходе прессования стали в равноканальной угловой матрице, лежит в пределах 1,1-0,26 мкм (рисунок 3г) и достигается после проведения 6 циклов деформирования, тогда как при прессовании стали в отожженном состоянии получение субультрамелкозернистой структуры достигается уже на четвертом цикле деформирования, что говорит о преимуществе проведения изотермического отжига перед процессом РКУП.

В стали с феррито-перлитной структурой основная часть углерода находится в перлите. В процессе РКУП за счет больших приложенных давлений происходит измельчение карбидов и их перераспределение по структуре за счет переноса углерода на дефектах кристаллического строения и выделения новых частиц в процессе деформации. Несмотря на это, объемное распределение дисперсных частиц карбидов более однородное в структурах, полученных из мартенситного состояния, в сравнении со структурой, полученной из феррито-перлитного состояния. Также в результате наследования исходной зеренной структуры сталей доля большеугловых границ зерен после РКУП стали в мартенситном состоянии больше в сравнении с феррито-перлитным состоянием.

Сформированная результате интенсивной пластической в деформации субмикрокристаллическая структура, помимо малого размера зерна, характеризуется крайне неравновесным состоянием границ зерен, что является причиной наличия в приграничной зоне дальнодействующих полей упругих напряжений и искажения кристаллической решетки. Для плотности избыточных дислокаций необходимо подвергнуть образцы снижения кратковременному отжигу.

Для того, чтобы подобрать необходимую окончательную термическую обработку нужно знать температуру начала рекристаллизации.

Структура, сформированная в ходе РКУП и предварительного отжига получилась наиболее мелкозернистой, поэтому для определения температуры начала рекристаллизации используем образцы после отжига + прессование 6 циклов.

Микроструктура после нагрева образцов из ультрамелкозернистой стали марки 35XM, полученной в результате проведения совместной операции предварительной термообработки – отжига и РКУП, приведена на рисунке 4. Микроанализ показал, что структура по сечению образцов во всех случаях имеет зернистый характер, является достаточно однородной и весьма дисперсной.





Рисунок 4 - Микроструктура стали марки 35XM после нагрева при 300 °C (а), 400 °C (б), 500 °C (в), 600 °C (г) полученная на сканирующем электронном микроскопе
Методом сканирующей микроскопии было установлено, что субультрамелкое зерно в стали марки 35XM сохраняется даже при нагреве до 400 °C и только при нагреве до 500 °C появляются рекристаллизованные зерна, практически свободные от дислокаций (рис. 4, в). При дальнейшем повышении температуры отжига до 600 °C в образцах после РКУП бурно протекает собирательная рекристаллизация, что совпадает с наблюдениями С.С. Горелика [5] при мелком зерне (d≤ мкм) величина движущей силы собирательной рекристаллизации имеет тот же порядок, что и величина движущей силы первичной рекристаллизации. Размер зерен увеличивается и составляет 4,3-3,9 мкм. Зерна при этом становятся равноосными. В структуре обнаруживаются и относительно крупные частицы карбидов с размерами от 40 до 130 нм, что свидетельствует о протекании наряду с процессом рекристаллизации перлита процессов коагуляции карбидной фазы, в результате чего металл становиться еще более хрупким.

Выводы

В работе исследовано влияние исходного структурного состояния стали марки 35XM на получение ультрамелкозернистой структуры при РКУ-прессовании в равноканальной ступенчатой матрице. Основные выводы в результате проведенного исследования:

- 1. Минимальный размер зерна, полученный в ходе прессования стали в равноканальной ступенчатой матрице, лежит в пределах 0,7 мкм и достигается после проведения 6 циклов деформирования и предварительной термической операции изотермический отжиг.
- 2. Выявлено, что размер зерен после РКУП мало зависит от предварительной термической обработки, однако проведение отжига снижает значения твердости, что помогает снизить усилие прессования на первых проходах и в результате чего получить более мелкозернистую структуру.
- 3. Несмотря на это, объемное распределение дисперсных частиц карбидов более однородное в структурах, полученных из мартенситного состояния, в сравнении со структурой, полученной из феррито-перлитного состояния. Также в результате наследования исходной зеренной структуры сталей доля большеугловых границ зерен после РКУП стали в мартенситном состоянии больше в сравнении с феррито-перлитным состоянием.
- 4. Установлено, что ультрамелкозернистая структура в стали марки 35XM сохраняется даже при нагреве до 400 °C, и только при нагреве до 500 °C появляются рекристаллизованные зерна, практически свободные от дислокаций, с равновесными тройными стыками зерен.

Литература

[1] Нано- и микрокристаллические материалы, полученные методами интенсивного пластического деформирования./ В.Н. Чувильдеев, О.Э. Пирожникова, М.Ю. Грязнов и др.// Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации. Нижний Новгород. 2006.

[2] Y. Weng. Ultra-Fine Grained Steels, Berlin, Metallurgical Industry Press, Beijing and Springer-Verlag GmbH (2009) 588.

[3] G.G. Zakharova, E.G. Astafurova, E.V. Naydenkin, G.I. Raab, S.V. Dobatkin. Mater. Sci. Forum. 667–669, 325 (2011)

[4] R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov, Bulk Nanostructured Metallic Materials: Production, Structure and Properties. Moscow, Akademkniga (2007) 398 p.

[5] Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. - М.: МИСИС, 2005. - 432 с.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ Магомедов М.Н.

Россия, ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, mahmag4@mail.ru

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), изучена зависимость модуля упругости (B_T) коэффициента Пуассона (μ), модуля Юнга (Y), модуля сдвига (G), коэффициента теплового расширения (α_p) и теплоемкости (c_v и c_p) от размера и формы нанокристалла простого вещества со свободной поверхностью. Конкретные расчеты проведены для кремния и германия. Показано, что при изоморфном уменьшении размера (числа атомов N) нанокристалла Si или Ge значения: B, Y и G уменьшаются, а функции: μ , α_p , c_v , c_p и $c_p - c_v$ увеличиваются вдоль изотермы. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем заметнее изменение указанных функций при уменьшении размера нанокристалла вдоль изотермы.

DEPENDENCY OF THE LATTICE PROPERTIES FROM SIZE AND SHAPE FOR NANOCRYSTAL OF SILICON AND GERMANIUM Magomedov M.N.

A model of nanocrystal in the form of a rectangular parallelepiped with a variable surface shape (RP-model) is used to study of the dependencies of the modulus of elasticity (B_T), Poisson's ratio, Young's modulus (Y), shear modulus (G), coefficient of thermal expansion (α_p) and heat capacity (c_v and c_p) versus of size and shape of the free-standing nanocrystal of the simple matter. The concrete calculations are done for silicon and germanium. It is shown that at the isomorphous decrease of size (of the number of atoms N) for nanocrystals Si or Ge the values: B, Y and G are decreasing, but functions: μ , α_p , c_v , c_p and $c_p - c_v$ are increasing along isotherm. Than nanocrystal shape deviates from the most energetically stable shape (for RP-model it is cube), the more noticeably the changes of mentioned functions at the decrease of the nanocrystal size along of isotherm.

Кремний и германий играют важную роль в микроэлектронике. Однако размерные зависимости свойств данных кристаллов изучены сравнительно мало. В частности неясна зависимость модуля упругости: $B_T = -V (\partial P/\partial V)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(V)/\partial T]_P$, от размера нанокристалла при различных температурах. Здесь V – объем системы, T – температура, P – давление. Поэтому нами была изучена зависимость модуля упругости (B_T), коэффициента Пуассона (μ), модуля Юнга (Y), модуля сдвига (G), коэффициента теплового расширения (α_p) и теплоемкости (c_v и c_p) от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла простого вещества со свободной поверхностью. Для изучения мы использовали модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), ранее использованную нами в работах [1-4].

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца такой системы при вариации температуры, удельного объема (v = V/N), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s \, dT - P \, dv + \left(\frac{\mu_q}{N}\right) dN + \sigma \, d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma \, d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) \,. \tag{1}$$

Здесь *s*, μ_q и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть число атомов в системе не изменяется dN = 0. Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением:

$$s = -\left[\frac{\partial (F/N)_{in}}{\partial T}\right]_{v,N} - \left[\frac{\partial (\sigma\Sigma/N)}{\partial T}\right]_{v,N} = s_{in} - \left\lfloor \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} + \sigma \cdot \left(\frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N}\right\rfloor$$

где $s_{in} = - [\partial (F/N)_{in} / \partial T]_{v,N}$ – удельная энтропия, без учета поверхности.

Если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных *v* и *N*, то для удельной энтропии и для произведения

коэффициента теплового расширения на изотермический модуль упругости получим:

$$s(T, v, N) = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v, N},$$
(2)

$$\alpha_{p}B_{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T} = (\alpha_{p}B_{T})_{in} - \left\{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left[\frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N}\right\},\tag{3}$$

где $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$ – произведение $\alpha_p B_T$ без учета поверхностного члена в выражении (1).

Давление для всей ограниченной поверхностью Σ системы равно:

$$P(T, v, N) = -\left\lfloor \frac{\partial (F/N)}{\partial v} \right\rfloor_{T,N} = P_{in} - P_{sf}, \qquad (4)$$

где объемное и поверхностное давление определяются выражениями [2-4]:

$$P_{in}(T,v) = -\lim_{N \to \infty} \left[\frac{\partial (F/N)_{in}}{\partial v} \right]_{T,N}, \qquad P_{sf}(T,v,N) = \left[\frac{\partial (\sigma \Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p).$$
(5)

Первый сомножитель в (5) это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \sigma \left[\frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{v} \right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N}.$$
(6)

Выражение для функции Δ_p из формулы (5) имеет вид:

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N}.$$
(7)

Для жидкой фазы выполняется: $(\partial \sigma / \partial \Sigma)_{T,N} = 0$. Это обусловлено динамической природой жидкого состояния, где большая доля атомов находится в делокализованном состоянии. Изотермическое растяжение площади поверхности жидкой фазы вызывает приток к ее поверхности новых атомов из объема. Потому величина σ для жидкой фазы не меняется с ростом Σ , и $\Delta_p = 0$. Что касается твердой фазы, то здесь $\Delta_p \neq 0$, и наличие функции Δ_p в (5) приводит к эффектам, присущим только для твердой фазы наносистемы [2-4]: 1) всегда выполняется: $P_{sf} < P_{ls}$; 2) при определенных условиях поверхностное давление становится растягивающим: $P_{sf} < 0 < P_{ls}$.

Если кристаллическая структура и форма поверхности не изменяются при изотермическом изменении удельного объема v, то функции P_{ls} и Δ_p из (6) и (7) равны:

$$P_{ls} = \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{\nu}\right) \left[\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial \ln(\nu)}\right]_{T,N,k_p,f} = \frac{2}{3} \sigma \left(\frac{\Sigma/N}{\nu}\right), \quad \Delta_p = -\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)}\right]_{T,N} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f},$$

где c(N, f) – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры, f – параметр, управляющий формой нанокристалла.

Как и в работах [1-4] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (N), так и от формы нанокристалла [1-4]. При этом структуру системы, характеризующуюся коэффициентом упаковки k_p , полагаем неизменной: k_p = const. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f, назовем RP-моделью.

В рамках RP-модели изменение нормированного (на значение для макрокристалла) среднего значения первого координационного числа при изменении *N* или *f* описывается выражением [1-4]:

$$k_n^* = \frac{\langle k_n(N,f) \rangle}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}, \qquad Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}, \qquad (8)$$

где $k_n(\infty) = k_n(N=\infty)$ – координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi/(6 k_p)$ – параметр структуры, $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который равен отношению числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Если нанокристалл имеет форму куба, то f = 1.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [2, гл. 3]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right] , \qquad (9)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры «жесткости» и «дальнодействия» потенциала: b > a.

В таблице 1 представлены параметры потенциала Ми-Леннарда-Джонса из [2, 4], и рассчитанные по ним (методом из [2, 5]) значения: Θ – температуры Дебая, первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена при $N = \infty$ и при R = 1 (т.е. при P = 0). Здесь $R(T) = r_o / c(T) = [\rho(T) / \rho(0 \text{ K})]^{1/3}$ – относительная линейная плотность нанокристалла, k_B – постоянная Больцмана.

Кристалл <i>m</i> [a.m.u.]	r_{o} 10 ⁻¹⁰ m	b	а	D / k _B K	Θ(1) K	γ(1)	$q(1) \cdot 10^3$	z(1)
Si 28.09	2.351	4.0	2.48	26921.28	549.06	0.994	5.80	1.006
Ge 72.59	2.450	4.3	2.75	22511.76	334.15	1.046	4.42	1.054

Расчет σ(100) – удельной поверхностной энергии грани (100) был проведен по методу, описанному в [1-4], а расчет коэффициента Пуассона μ – по методу, предложенному в [6]:

$$\mu(N,T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 \cdot X_s(N,T) \cdot R \cdot [\gamma(N)]^2} , \qquad (45)$$

где $X_s(N, T) = \sigma(N, T) / [r_o \cdot B(N, T)].$

В <u>таблице 2</u> представлены использованные для расчетов значения: R – относительной линейной плотности и $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициента теплового расширения из [7], $B(0)_{in}$ – модуля упругости из [2], и рассчитанные для макрокристаллов ($N = \infty$) Si и Ge при указанных значениях температуры значения: $\sigma(100)$ – удельная поверхностная энергия грани (100) и ее изохорная производная по температуре: $\sigma'(T) = (\partial \sigma / \partial T)_{VN}$, функций Δ_p из (7), и µ – коэффициент Пуассона.

Крис- талл	T K	<i>R</i> (<i>T</i>) [7]	$\alpha_p(T)_{in}$ [7] 10 ⁻⁶ K ⁻¹	$\frac{B(0)_{in}}{kbar}$	$\sigma(100)_{in}$ 10 ⁻³ J/m ²	$-\sigma'(T)_{in}$ 10 ⁻⁶ J/(m ² K)	$\Delta_p(\infty, T)$	μ(∞, <i>T</i>)
C!	100	1	1.02	000.02	10 0/m	10 0/(m m)	0.002	0.200
51	100	1	- 1.02	980.23	16/1.4	13.3	0.992	0.209
	300	0.9998	7.91	977.00	1664.5	39.9	0.997	0.209
	1000	0.9971	12.84	963.46	1624.5	45.7	1.014	0.205
	1685	0.9940	14.62	948.43	1583.0	45.8	1.030	0.201
Ge	100	1	6.88	754.01	1288.2	26.1	0.996	0.227
	300	0.9991	17.5	749.00	1278.6	40.5	1.004	0.226
	1000	0.9943	22.7	730.50	1236.9	42.3	1.034	0.223
	1212	0.9927	23.5	724.47	1223.9	42.2	1.044	0.222

Экспериментальные значения удельной поверхностной энергии грани (100) макрокристалла лежат в интервале [2]: $\sigma(100)_{in} = 1060 \div 2350 - для$ кремния, $\sigma(100)_{in} = 800 \div 1900 [10^{-3} \text{ J/m}^2] - для$ германия. Экспериментальные оценки коэффициента Пуассона для макрокристалла изменяются в пределах [8]: $\mu = 0.213 \div 0.223 - для$ кремния, $\mu = 0.199 \div 0.209 - для$ германия. Из сравнения этих оценок с расчетными данными из табл. 2 видно, что согласие между ними вполне хорошее.

Расчет размерной зависимости модуля упругости был проведен по методу, разработанному нами в [9], исходя из формул (3)-(7). Для нормированного модуля упругости получим:

$$B^* = \frac{B_T(N,T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf} \frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1 - k_n^{*})}{\alpha^{1/3}B(0)_{in} \cdot r_0} \Delta B_{sf} \cdot R \cdot \sigma$$
 (10)

Здесь введена безразмерная функция следующего вида [9]:

$$\Delta B_{sf} = -B'(P)_{in}(1 - \Delta_p) + \left\{ \frac{1}{3}(1 - \Delta_p)(1 + 2\Delta_p) + \left[\frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)} \right]_{T,N,k_p,f} \right\},\tag{11}$$

где величину $B'(P)_{in} = (\partial B / \partial P)_{in}$ полагали независящей от температуры макрокристалла и брали равной [2]: $B'(P)_{in} = 4.16$ для Si, и $B'(P)_{in} = 4.35$ для Ge.



На <u>Рис. 1</u> слева показаны изотермо-изоморфные (при f = 1, т.е. для формы куба) зависимости от числа атомов (N) в нанокристаллах кремния и германия (сверху вниз) нормированных (на значение для макрокристалла) следующих функций: модуля упругости B^* – верхние четыре сплошные кривые, модуля Юнга Y^* – средние четыре точечные кривые, модуля сдвига G^* – нижние четыре сплошные кривые. Самая нижняя пунктирная кривая – зависимость T_m^* – нормированной температуры плавления, рассчитанная при T_m . Расчет T_m^* был проведен по методу, разработанному нами в [10] с использованием критерия Линдеманна. На правых графиках Рис. 1 показана изотермо-изоморфная (при f = 1, т.е. для формы куба) зависимость нормированного (на значение для макрокристалла из табл. 2) коэффициента Пуассона μ^* от числа атомов (N) в нанокристаллах кремния и германия (сверху вниз). В каждой четверке изотерм верхняя рассчитана при T = 100 K, а нижняя – при температуре плавления макрокристалла [7]: T_m (Si) = 1685 K, T_m (Ge) =1212 K. Символы на изоморфах $\mu^*(N)$ указывают положение разрешенных (для куба: f = 1) значений N в нанокристалле: $N = f \cdot N_{po}^{3}/1.5396$, где $N_{po} = 1, 2, 3, ...$

Из (3) и (10) для коэффициента теплового расширения получим:

$$\alpha_p(T,N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B^*} + \frac{3k_B \cdot \gamma(N,T)}{2\alpha \cdot c^3 \cdot B_T(N,T)} \left(\frac{1-k_n^*}{k_n^*}\right) G_E(y) , \qquad (13)$$

где $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициент теплового расширения кристалла из табл. 2,

$$G_E(y) = y^2 \exp(y) \left\{ \frac{y[\exp(y) + 1] - 2[\exp(y) - 1]}{[\exp(y) - 1]^3} \right\} > 0, \qquad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}.$$
 (14)

Как было показано в [11], в рамках RP-модели для удельной (на атом) изохорной теплоемкости нанокристалла исходя из (2) можно получить:

$$\frac{c_{v}}{k_{B}} = \frac{c_{v}(T)_{in}}{k_{B}} - \left(\frac{\Sigma}{N \cdot k_{B}}\right) T \left(\frac{\partial^{2} \sigma}{\partial T^{2}}\right)_{v,N} = \frac{c_{v}(T)_{in}}{k_{B}} + \left(\frac{3}{2}\right) \left[\frac{1 - k_{n} * (N, f)}{k_{n} * (N, f)}\right] G_{E}(y),$$
(15)

где $c_v(T)_{in}$ – изохорная теплоемкость без учета поверхностного члена в (1).

Расчет удельной (на атом) изобарной теплоемкости нанокристалла проводился по



На <u>Рис. 2</u> показаны изотермо-изоморфные (для формы куба: f = 1) зависимости функции $\alpha_p(N)$ от числа атомов (N) в нанокристалле Si и Ge. Легко видеть, что $\alpha_p(N)$ возрастает при уменьшении N тем заметнее, чем ниже температура. Для Si нижняя изотерма T = 100 K при $N_0(f=1) \cong 1125$ переходит через ноль. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величины $N_0(f)$, т.е. к усилению изотермической зависимости $\alpha_p(N)$. Поэтому изоморфы $\alpha_p(N)$ с параметром формы $f \neq 1$ лежат выше изоморф кубических нанокристаллов, показанных на Рис. 2.



На <u>Рис. 3</u> показаны изотермо-изоморфные (для формы куба: f = 1) зависимости изохорной (сплошные символы и сплошные линии) и изобарной (открытые символы и пунктирные линии) удельных теплоемкостей от числа атомов (N) в нанокристаллах Si и Ge. Легко видеть, что функции c_v , c_p и $c_p - c_v$ возрастают при уменьшении N. Причем возрастание c_v и c_p тем заметнее, чем ниже температура. С ростом температуры удельная изохорная теплоемкость в соответствии с законом Дюлонга-Пти стремится к величине 3 k_B . Поэтому размерная зависимость изохорной теплоемкости при $T/\Theta_E >> 1$ исчезает (если это не область фазового перехода). Разность $c_p - c_v$ растет как при увеличении температуры, так и при уменьшении N вдоль изотермы. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величин c_v и c_p , т.е. к усилению изотермических зависимостей функций $c_v(N)$ и $c_p(N)$. Поэтому изоморфы $c_v(N)$ и $c_p(N)$ с параметром формы $f \neq 1$ лежат выше изоморф кубических нанокристаллов, показанных на Рис. 3.

Функция $G_E(y) \ge 0$ из (14) удовлетворяет условиям: $G_E(y=0) = 0$, $G_E(y=\infty) = 0$ и достигает максимума: МАХ $G_E(y) = 0.676$, при $1/y = T/\Theta_E = 0.286$. Из этих условий следует: 1) при T = 0 К поверхностные вклады в коэффициент теплового расширения из (13) и в теплоемкость из (15) исчезают, не нарушая третьего начала термодинамики; 2) при $T/\Theta_E = \infty$ поверхностные вклады в

коэффициент теплового расширения из (13) и в изохорную теплоемкость из (15) исчезают, не нарушая закона классической статистической физики о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, частным случаем которого является закон Дюлонга-Пти; 3) при



 $T_{\max}(N, f) = 0.2145 \ \Theta(N, f)$ поверхностные вклады в коэффициент теплового расширения из (13) и в изохорную теплоемкость из (15) достигают максимума.

На <u>Рис. 4</u> показаны изотермо-изоморфные (для формы куба: f = 1) зависимости поверхностного вклада для изохорной (сплошные символы и сплошные линии) и изобарной (открытые символы и пунктирные линии) удельных теплоемкостей от числа атомов (N) в нанокристаллах Si и Ge: $c_{i,sf}(N) = c_i(N) - c_i(N = \infty)$. Для Ge изотермы 1000 и 1212 K сливаются.

Таким образом, при изоморфном уменьшении размера (числа атомов *N*) нанокристалла Si или Ge значения: *B*, *Y* и *G* уменьшаются, а функции: μ , α_p , c_v , c_p и $c_p - c_v$ увеличиваются вдоль изотермы. Причем изменение указанных функций при уменьшении *N* тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб). Показано, что при низких температурах поверхностное давление сжимает, а при высоких – растягивает нанокристалл.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 10–02–00085-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Магомедов М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924 937.
- 2. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- 3. *Магомедов М.Н.* О поверхностных свойствах наноалмаза // Физика Твердого Тела. 2010. Т. 52. № 6. С. 1206 1214.
- 4. *Магомедов М.Н.* О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2011, № 7. С. 104 110.
- 5. *Магомедов М.Н.* Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // Физика Твердого Тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 33 36.
- 6. *Пичугин Е.Ф.* Поверхностное натяжение и прочность твердых металлов // Известия Вузов. Физика. 1962, № 6. С. 77 – 84.
- 7. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // Теплофизика Высоких Температур. 1999. Т. 37, № 4. С. 559 564.
- 8. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- 9. *Магомедов М.Н.* Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т. 39, № 9. С. 9 17.
- 10. *Магомедов М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов // Журнал Технической Физики. 2010. Т. 80, № 9. С. 141 145.
- 11. Магомедов М.Н. О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2012, № 1. С. 99 104.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕЙ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКОЙ Макаров А.В.

Россия, ИМАШ УрО РАН, ИФМ УрО РАН, av-mak@yandex.ru

В обзорном докладе рассмотрены результаты систематического изучения влияния наноструктурирующей фрикционной обработки и последующих термических обработок железа и сталей различных типов легирования на термическую устойчивость нанокристаллических структур (НКС), их сопротивление разупрочнению при нагреве, фрикционную теплостойкость и износостойкость при трении и абразивном воздействии.

Вопрос о термической устойчивости НКС, сформированных в металлах и сплавах интенсивной пластической деформацией (ИПД), представляет значительный научный и практический интерес. Указанные неравновесные дефектные структуры обладают высокой запасенной энергией, вследствие чего для них нередко отмечается ускоренное развитие процессов возврата и роста зерен. У субмикро- и нанокристаллических материалов может наблюдаться даже аномальный рост зерен, связанный с миграцией неравновесных границ. В случае применения объемных методов ИПД, область использования которых ограничена относительно пластичными металлическими материалами, сведения о теплостойкости и эволюции при нагреве субмикро- и нанокристаллического мартенсита, как правило, относятся к низкоуглеродистым сталям. Существенно расширяет возможности исследования свойств нанокристаллического мартенсита различного состава поверхностная фрикционная обработка в условиях трения скольжения, которая позволяет наноструктурировать поверхностные слои даже таких высокопрочных и труднодеформируемых материалов, как закаленные высокоуглеродистые стали, а также термоупрочненные цементованные и быстрорежущие стали [1, 2]. Высокие сжимающие и сдвиговые напряжения в зоне фрикционного контакта, где металл деформируется в условиях сдвига под давлением, создают условия для реализации в слое толщиной до 10 мкм ротационной пластичности, которая и обусловливает в конечном итоге формирование НКС.

Установлено повышенное сопротивление разупрочнению при нагреве субмикро- и нанокристаллических структурных состояний, сформированных фрикционной обработкой в подвергнутых лазерной или объемной закалке армко-железе, углеродистых (0.20-1.35 мас. % С), цементованной хромоникелевой и низколегированных сталях с мартенситными структурами. Электронно-микроскопическими и рентгеновскими исследованиями выявлены основные причины повышенной теплостойкости НКС, сформированных при фрикционной обработке В поверхностных слоях закаленных, а также низкоотпущенных сталей [1-3]: сохранение НКС αфазы до температур нагрева не менее 350°С даже при длительных (до 20 ч) выдержках; формирование в процессе отпуска при 450-550°С «бимодальных» структур, содержащих высокопрочные области с НКС; эффективное закрепление дислокаций углеродом в результате активизации в нанокристаллическом мартенсите процессов деформационного динамического старения и деформационного растворения є-карбидной фазы; замедленным развитием в условиях термического воздействия процессов образования карбидных частиц, возврата в α-фазе и роста рекристаллизованных зерен, отсутствие даже при продолжительных высокотемпературных выдержках катастрофического (аномального) роста отдельных рекристаллизованных зерен вблизи поверхности трения. Важнейшей причиной повышенной термической устойчивости и микротвердости при длительном нагреве НКС трения является большая энергия взаимодействия атомов углерода с дислокациями в α-фазе. превышающая энергию связи между атомами углерода и железа в цементите. Наличие данной энергии приводит не только к эффективному закреплению дислокаций углеродом в результате активизации в нанокристаллическом мартенсите процессов деформационного динамического старения, но и способствует замедлению процессов выделения и роста карбидов при нагреве деформированной мартенситной структуры. Дисперсная карбидная фаза препятствует росту зерен и разупрочнению α -фазы даже при длительном нагреве [3].

Установлено, что с ростом содержания углерода в сплавах эффект повышения теплостойкости при фрикционной обработке непрерывно уменьшается. Это, очевидно, обусловлено снижением стабильности и термической устойчивости дислокационных атмосфер при увеличении степени насыщенности их углеродом, в результате чего примесные атмосферы интенсивнее распадаются (диссоциируют) при нагреве, способствуя карбидообразованию и ускоренному разупрочнению. Дополнительное легирование кремнием (1,66-4,20 % Si) и хромом (0,68-1,06 % Cr) повышает теплостойкость упрочненных фрикционной обработкой сталей при температурах нагрева 400-600°C вследствие тормозящего влияния кремния и хрома на процессы возврата в α-фазе и рост частиц цементита при нагреве деформированных трением сталей. Наноструктурирующая фрикционная обработка скользящим индентором интенсивно упрочняет и повышает также теплостойкость высоколегированных быстрорежущих сталей P6M5 (до 600°C) и P18 (до 650°C), упрочненных карбидами молибдена, хрома, ванадия и вольфрама.

Показано, что упрочненная фрикционной обработкой закаленная сталь 50 и после нагрева до температур 100-600°С обладает повышенной износостойкостью при воздействии закрепленным абразивом (кремень и корунд) и при трении со смазкой вследствие ограничения на теплостойкой наноструктурированной поверхности процессов микрорезания и пластического оттеснения [4]. В условиях же сухого трения скольжения преимущество в износостойкости наноструктурированной стали по сравнению с закаленным недеформированным состоянием сохраняется лишь после нагрева до температуры 350°С, когда еще обеспечивается достаточная прочность основного металла и не происходит глубинного вырывания микрообъемов упрочненного поверхностного слоя, а на поверхностях изнашивания стали, подвергнутой фрикционной обработке и указанным отпускам, наблюдается эффективное подавление процессов схватывания. После же более высокого нагрева (до 400-600°С), вызывающего интенсивное разупрочнение закаленной стали, в условиях адгезионного изнашивания наблюдается ускоренное разрушение градиентного поверхностного слоя деформационно упрочненной стали по глубинным менее прочным слоям (когезионный отрыв материала).

Предложена комбинированная деформационно-термическая наноструктурирующая обработка закаленной конструкционной стали 50, включающая фрикционную обработку с оптимизированным отпуском при 350°С, которая обеспечивает по сравнению с термической обработкой (закалка с отпуском при этой же температуре) рост твердости и износостойкости при трении и абразивном воздействии до 2-3 раз при отсутствии снижения механических свойств (в том числе пластичности) при статическом растяжении [2, 5].

Показано, что наноструктурированные слои, сформированные фрикционной обработкой скользящим индентором и абразивными частицами на поверхностях высокоуглеродистой, конструкционной и цементованной хромоникелевой сталей, подвергнутых лазерной или объемной закалке и низкому отпуску, обладают повышенным сопротивлением тепловому изнашиванию и пониженными коэффициентами трения в условиях трения скольжения с большими (более 2 м/с) скоростями [4]. Эффект повышенной фрикционной теплостойкости высокоуглеродистой стали, подвергнутой деформированию трением, установлен при испытаниях в окислительной (воздух) и безокислительной (азот) средах. Улучшение трибологических характеристик сталей при трении в условиях значительного фрикционного нагрева во многом обусловлено повышенной теплостойкостью наноструктурированных фрикционной обработкой поверхностных слоев .

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований УрО РАН, проекты № № 12-Т-1-1010, 12-П-1-1027.

Литература

1. Макаров А.В. Наноструктурирующая фрикционная обработка углеродистых и низколегированных сталей // Глава в кн. Перспективные материалы. Т. IV: Учеб. пособие / Под ред. Д.Л. Мерсона. – Тольятти: ТГУ, 2011. – 434 с. Гл. 3. – С. 123-208.

2. Макаров А.В. Фрикционная наноструктурирующая обработка стальных поверхностей // Глава в кн. Конструкционные и функциональные материалы на металлической основе: Учеб. пособие / Под ред. А.А.Попова. – Екатеринбург: УрФУ. – 2014. – 264 с. – Гл. 4. С. 119-169

3. Макаров А.В., Коршунов Л.Г., Саврай Р.А., Давыдова Н.А., Малыгина И.Ю., Черненко Н.Л. Влияние длительного нагрева на термическое разупрочнение, химический состав и эволюцию нанокристаллической структуры, сформированной в закаленной высокоуглеродистой стали при фрикционной обработке // ФММ. – 2014. – Т. 115. – № 3. – С. 324-336.

4. Макаров А.В. Технологические приёмы обеспечения износостойкости деталей, образующих пары трения // В кн. Трибология: международная энциклопедия. Т. VI. Технологические методы повышения надёжности работы подвижных трибосопряжений / Ред. К.Н. Войнов. – СПб.: Нестор-История. – 2013. – 404 с. Раздел 5. С. 122-152.

5. Макаров А.В., Саврай Р.А., Горкунов Э.С., Юровских А.С., Малыгина И.Ю., Давыдова Н.А. Структура, механические характеристики, особенности деформирования и разрушения при статическом и циклическом нагружении закаленной конструкционной стали, подвергнутой

комбинированной деформационно-термической наноструктурирующей обработке // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 5-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ И СИЛИЦИДОВ В АЛЬФА-ТИТАНЕ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Манохин С.С., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Ткачев Е.С.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»), manohin@bsu.edu.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям и практическому внедрению наноструктурированного нелегированного титана, применения которого в качестве материала изделий для травматологии, ортопедии и стоматологии интенсивно расширяются.

Развитие современных технологий получения наноструктурированных материалов, во многом обязано разработке и совершенствованию современных экспериментальных методов исследований. В последние годы значительные успехи достигнуты в методах локального элементного анализа материалов: энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами в просвечивающей растровой и дифракционной электронной микроскопии.

В докладе на примере оригинальных исследований титановых сплавов медицинского назначения продемонстрированы методические особенности анализа структурно-фазового состояния металлических материалов с использованием современных методик аналитической растровой и просвечивающей (в том числе высокоразрешающей) электронной микроскопии. Продемонстрированы возможности указанных методов для локального (в нанометровом диапазоне) определения концентраций легирующих элементов, в том числе легких (углерода).

Проведено исследование влияния различных термических обработок нелегированного и легированного кремнием титана марки ВТ1-0 на морфологию, дисперсность, элементный и фазовый состав дисперсных включений карбидов и силицидов в ГПУ – матрице титана.

В частности, методом просвечивающей электронной микроскопии (в том числе сканирующей и высокоразрешающей) приведены результаты исследования дисперсных неметаллических включений в нелегированном альфа-титане марки ВТ1-0. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показано, что частицы являются карбидом титана. Обнаружено, что дисперсные карбиды формируются в ГПУ матрице титана в виде фазы на основе ГЦК-подрешетки атомов титана. Ориентационное соотношение включение-матрица соответствует соотношению: $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}||[011]_{\delta}$ и $(0001)_{\alpha}||(111)_{\delta}$. В системе Ti-Si экспериментально подтверждено формирование силицидов с ГПУ структурой. Данные о кристаллической структуре включений карбидов Ti-C и силицидов Ti-Si в ГПУ титане подтверждают достоверность результатов теоретического моделирования выполненного Липницким А.Г. и его группой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и Науки РФ (Договор № 2014/420.)

АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ – НАНО СТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ В КОМПАКТНЫХ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖАХ А.И. Низовский, В.И. Бухтияров, Я.В. Зубавичус, М.В. Тренихин, А.С. Хлебников, А.А. Велигжанин, Р.С. Сенин, А.В. Калинкин, А.В. Куликов, В.Н. Рогожников, А.В. Порсин

ACTIVATED ALUMINIUM AS NANOSTRUCTURED MATERIAL FOR OBTAINING HYDROGEN FROM WATER IN COMPACT HYDROGEN CARTRIDGES

^{1,4}Alexander I. Nizovskii, ¹Valerii I. Bukhtiyarov, ²Yan V. Zubavichus, ²Roman A. Senin, ²Alexander S. Khlebnikov, ³Mikhail V. Trenikhin, ²Alexey A. Veligzhanin, ¹Alexander V. Kalinkin, ¹Alexander V. Kulikov, ¹Vladimir N. Rogozhnikov, ¹Andrey V. Porsin

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, Russia, 630090 ²National Research Center "Kurchatov Institute", Akademika Kurchatova pl. 1, Moscow, 123182, Russia

³Institute of the Problems of Hydrocarbon Processing, Siberian Branch of RAS, Omsk, Russia ⁴Omsk State Technical University, Omsk, Russia

E-mail: alexniz@inbox.ru

Abstract The reagent for hydrogen cartridge was a commercial alloy of aluminium underwent to a special activation treatment. The method of producing the material which was used for obtaining hydrogen from water as well as the physico-chemical characteristics of this material were described. The mechanisms of the activation of aluminium and the subsequent reaction of activated material with water were studied. It has been shown that the parameters of activation process and the properties of the obtained activated material determined by the characteristics of the starting commercial alloy.

Для надежного автономного обеспечения электроэнергией устройств связи и кинофотоаппаратуры, в том числе и в специальных целях, необходимы компактные источники питания. Таким требованиям, в том числе, соответствуют компактные водородные топливные элементы. При этом возникает необходимость создания устройств - водородных картриджей для компактных водородных топливных элементов. Другим направлением использования таких источников водорода является создание систем беспламенного розжига каталитических систем, функционирующих на углеводородном топливе.

Обработка (активирование) металлического алюминия жидким металлическим сплавом Ga-In (76 вес.% Ga, $t_m = 15.9$ °C) и его последующее старение по специальной методике приводит к изменению как механических, так и физико-химических свойств материала. Одним из последствий такой обработки является его повышенная реакционная способность по отношению к воде и спиртам. Проявление данных свойств является чрезвычайно интересным и полезным для ряда прикладных направлений, связанных с получением чистого водорода и высокоактивных нанопорошков алюминия. Общеизвестны проблемы, связанные с хранением и транспортировкой водорода. Получение водорода из воды с помощью активированного алюминию позволяет получать его в необходимом количестве в контролируемых условиях на месте потребления. Нами были получены результаты, демонстрирующие возможность использования промышленно выпускаемых алюминиевых сплавов, широко применяемых в машиностроении, для получения водорода. Принципиально важным является возможность получения водорода при температурах ниже 0°С. Использование незамерзающих растворов, в том числе спиртосодержащих, позволяет инициировать реакцию разложения воды при низких температурах, которая затем идет с большим выделением тепла.

Вопрос о механизме активирования алюминия жидкими сплавами и последующем взаимодействии с водой до сих пор не является разрешенным. В работе методами рентгеновской дифракции, дифракции синхротронного излучения (СИ), рентгеновской томографии на СИ, рентгеновского флуоресцентного анализа, рентгеноэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии исследовался процесс активирования алюминия и последующего взаимодействия активированного алюминия и сплавов на его основе с водой и спиртами.

В начальном этапе взаимодействия активированного материала с водой наблюдался интенсивный разогрев и выделение водорода, приводившего к полному разрушению образца.

Процесс деструкции образцов происходил в несколько стадий. Сначала материал разрушался на крупные блоки, затем на крупные зерна, размер и форма которых связана с параметрами формирования исходного коммерческого алюминиевого сплава. Финальной стадией разрушения образца являлось формирование однородной массы, состоящей из высокоактивных наноразмерных частиц металла. Для задачи получения нанопорошков алюминия разрушение материала происходило в специально созданных условиях, в которых предотвращалось дальнейшее превращение полученных порошков металлического алюминия в гидроксиды и алкоголяты.

Показано, что параметры активирования и свойства полученного активированного материала определяются характеристиками коммерческого сплава. Исходя из данных об особенностях исходного сплава, можно приготовлять активированный материал, позволяющий получать водород из воды с существенно различающимися скоростями, необходимыми для конкретной задачи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Сколково, проект "УНИХИТ".

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ И АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ВОЗДЕЙСТВИЙ Пермякова И.Е., Глезер А.М.

Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Институт металловедения и физики металлов inga perm@mail.ru

MECHANICAL BEHAVIOUR OF AMORPHOUS ALLOYS AND AMORPHOUS AND NANOCRYSTAL COMPOSITES AT DIFFERENT TYPES OF INFLUENCES Permyakova I.E., Glezer A.M.

This work is devoted to detailed research of influence of heat treatment, SPD and laser impact on nature of deformation behavior, evolution of structures and feature of change of mechanical properties of amorphous alloys and amorphous and nanocrystal composites.

В настоящее время все чаще становятся весьма востребованными многофункциональные материалы, обладающие уникальным сочетанием физико-механических характеристик. Использование экстремальных видов воздействий на твердое тело открывает новые пути и возможности к созданию необычных структурных состояний и свойств. Данная работа посвящена детальному исследованию влияния термической обработки, ИПД и лазерного воздействия на характер деформационного поведения, эволюцию структур и особенности изменения механических свойств аморфных сплавов (АС) и аморфно-нанокристаллических композитов (АНК).

Установлены основные закономерности кинетики кристаллизации и влияния структурных параметров выделяющейся нанокристаллической фазы (размера, объемной доли и объемной плотности) на механические свойства на начальных и поздних стадиях кристаллизации AC на основе железа, никеля, кобальта полученных закалкой из расплава и прошедших термическую обработку. Основными причинами упрочнения AC на ранних стадиях кристаллизации при $V_{\kappa p} \leq 0,5$ являются различие модулей Юнга выделяющейся кристаллической фазы и аморфной матрицы («модульный» фактор упрочнения) и взаимодействие деформационных полос сдвига с нанокристаллическими частицами («структурный» фактор упрочнения).

Установлено, что основной причиной упрочнения аморфного сплава $Fe_{70}Cr_{15}B_{15}$ на ранних стадиях нанокристаллизации является «модульный» фактор упрочнения; в сплавах $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$ – «структурный» фактор упрочнения, зависимость микротвердости от объемной доли (объемной плотности) наночастиц описывается зависимостью $HV \sim K(V_v)^n$, где n = 1/3, близкой к зависимости Орована. Упрочнение AC $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ обусловлено как «модульным», так и «структурным» факторами упрочнения.

Показано, что при постоянной объемной плотности кристаллических наночастиц в сплаве $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$ зависимость микротвердости от размера частиц HV(D) аналогична соотношению Холла-Петча при $D \ge 70-80$ нм и имеет аномальный характер при $D \le 70-80$ нм (кривая с максимумом, соответствующим 70-80 нм).

При взаимодействии деформационных полос сдвига, распространяющихся в аморфной матрице в АНК, и нанокристаллических частиц реализуется пять различных механизмов взаимодействия («поглощение», «огибание», «перерезание», «торможение» и «аккомодация»). Определяющим фактором характера взаимодействия полос сдвига и наночастиц кристаллической фазы является размер наночастиц. В случае, когда размеры кристаллических фаз соизмеримы с толщиной полосы сдвига (50-70 нм), возможны процессы выгибания фронта полосы между наночастицами и, как следствие, изменение ее траектории. Вариант перерезания нанокристаллов полосой сдвига может происходить, при условии, если размер наночастиц превышает некоторый критический, способствуя активизации развития полосы скольжения в кристаллической области под действием концентраторов напряжений.

Установлен новый эффект – пластификация металлических аморфных систем Co_{75,4}Fe_{3,5}Cr_{3,3}Si_{17,8} и Fe₅₈Ni₂₅B₁₇ при частичном превращении в нанокристаллическое состояние. Он проявляется в аномальном росте значений трещиностойкости на определенной стадии объемной нанокристаллизации. «Пластификация» обусловлена, по-видимому, реализацией размерного эффекта – оптимального распределения нанокристаллов характерного размера в аморфной матрице в преддверии объемной кристаллизации. Таким образом, сосуществование аморфной и кристаллической составляющих АНК может приводить не только к увеличению прочностных характеристик, но и способствовать сохранению некоторой ненулевой пластичности материала, что может быть актуально при возможной эксплуатации.

Изучены морфологические особенности макро- и микрокартин деформации и разрушения АС и АНК после отжига, ИПД и лазерного облучения, предложены схемы их формирования, а также установлен ряд закономерностей образования трещин в зависимости от величины нагрузки на индентор, температуры обработки, свойств используемой подложки при микроиндентировании.

Предложена методика определения вероятности формирования трещин в условиях локального нагружения AC на эластичной подложке и тепловой предыстории, позволяющая достоверно определить:

а) температуру отжига, соответствующую вязко-хрупкому переходу материала, которая близка при ее оценке альтернативными методами (*U*-метод на изгиб)

б) температуры нагрева в зоне термовоздействия сфокусированным лазерным излучением.

Кроме того, разработана методика оценки микропластичности тонких лент АС и АНК, основанная на их индентировании. Данный метод дополняет традиционный *U*-метод в тех случаях, когда необходимо исследовать поведение склонности к пластическому течению материала в микрообъемах, где *U*-метод не может быть применен (например, в локальных областях воздействия лазера МС или определении механических свойств отдельных составляющих композитов из АС). Достоинством предложенных методик является возможность проведения исследований, не приводящих к катастрофическому макроразрушению образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-00075 «А»).

РАЗРАБОТКА ТЕПЛОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-FE-SI-NI Попкова И. С., Солонин А. Н., Рязанцева М. А.

Россия, ФГАОУ ВПО «НИТУ «МИСиС», i-popkova@list.ru

Abstract

In this study investigations of structure, mechanical properties and electroconductivity of Al-Fe-Si-Ni alloys are carried out. All experimental alloys are promising as electrical engineering materials. Mechanically treated under regime 1 alloy «AKЖH-36» shows minimal strength degradation during annealing. It demonstrates high electrical conductivity (88 %) and tensile strength 205 MPa.

Введение

Многие регионы нашей страны сталкиваются с проблемой ограниченной пропускной способности ЛЭП. По данным РАО «ЕЭС России», список регионов «пиковых нагрузок» включает 16 областей, в числе которых Московская, Ленинградская, Нижегородская, Архангельская, Волгоградская, а также Краснодарский и Пермский край, Республика Коми, Карелия, Тыва, Дагестан и др. [1]. В связи с этим, энергосетевые компании вынуждены модифицировать существующие линии электропередач путем строительства новых линий, параллельно старым, либо путем увеличения площади поперечного сечения провода. Однако применяемые на сегодняшний день сталеалюминиевые провода имеют ряд недостатков, поэтому существенное повышение пропускной способности линий электропередач указанными методами невозможно. Стальная несущая жила практически не участвует в передаче электроэнергии из-за ее большого удельного сопротивления. Она необходима для придания прочности алюминиевым проводам. Наличие такой жилы в конструкции кабеля заметно увеличению массы кабеля, на которую старые опоры не рассчитаны. Кроме того, оба метода повышения энергопередачи требуют больших затрат на строительство новых опор [1].

Также, серьезной проблемой является обледенение проводов, в результате которого они растягиваются и провисают ниже допустимого уровня, что может привести к их замыканию или обрыву.

В связи с актуальностью описанных проблем, появилась необходимость разработки альтернативных материалов электротехнического назначения, обладающих повышенной стойкостью к нагреву при сохранении высоких значений электропроводности и прочности. Применение таких материалов в качестве проводов в конструкции кабелей линий электропередач позволит повысить пропускную способность, а также бороться с обледенением проводов путем пропускания через них более высокого тока. Сплавы с описанным комплексом свойств, также можно применять для изготовления радиаторов отопления.

Объекты исследования и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы эвтектического типа на основе системы Al-Fe-Si-Ni (таблица 1). Наличие эвтектики в сплавах обеспечивает повышение прочности за счет того, что во время пластической деформации эвтектическая фаза измельчается и равномерно распределяется в объеме сплава. Эвтектикообразующими элементами выбранной системы легирования являются Fe и Ni. Как показали исследования, проведенные panee[2], присутствие железа в сплавах в количестве до 1 масс. % благоприятно сказывается на физикомеханических свойствах. Никель практически не растворяется в (Al) (предельная растворимость Ni составляет 0,05 % при комнатной температуре [3]), а значит, его присутствие в сплаве не приведет к снижению электропроводности; также, никель может входить в состав фаз, которые способствуют упрочнению сплава [4]. Роль легирующих компонентов заключается не только в повышении механических свойств сплава при сохранении высоких значений электропроводности, но и в повышении температуры начала рекристаллизации сплавов. Известно, что во время эксплуатации провода линий электропередач могут нагреваться до температур 250 °C, в результате чего, происходит их разупрочнение и как следствие этого – обрыв. Разупрочнение проводов связано с протеканием рекристаллизации [5, 6]. Чистый алюминий имеет низкую температуру рекристаллизации (менее 100 °C) [3]. Поэтому важно, чтобы в составе сплавов присутствовали элементы, сдерживающие этот процесс.

Сплав	Массовая доля легирующих элементов, %				
АКЖ	Al-0,94%Fe-0,15%Si				
АКЖН–1	Al-0,93%Fe-0,15%Si-0,13 %Ni				
АКЖН-2	Al-0,98%Fe-0,15%Si-0,25 %Ni				
АКЖН-3	Al-1,34%Fe-0,15%Si-0,90 %Ni				
АКЖН–За,	A1-1 22% Fe-0 15% Si-0 95 % Ni				
АКЖН–3б	A1 - 1,22/01 = -0,15/0.01 - 0,75/0101				

Таблица 1 – Химический состав сплавов

Выплавку сплавов осуществляли в лабораторной электрической печи сопротивления в графитошамотовых тиглях. После расплавления алюминия вводили лигатуры Al-10%Fe и Al-10%Ni. После выдержки 20 мин расплав перемешивали и разливали в медную водоохлаждаемую изложницу размерами 66 × 36 × 19 мм. Перед каждым введением легирующего компонента и перед разливкой с поверхности расплава удаляли шлак.

Деформацию слитков проводили методом холодной прокатки на двухвалковом прокатном стане. Конечная толщина полученного проката равна 2 и 1 мм. Сплавы АКЖ, АКЖН–1, АКЖН–2, АКЖН–36 деформировали по схеме 1 (рисунок 1а), сплав АКЖН–3 – по схеме 2 (рисунок 1б), сплав АКЖН–3а – по схеме 3 (рисунок 1в).

Схема 1	Схема 2	Схема 3	
Слиток Прокатка до толщины 10мм. Отжиг в течение 20 мин. Прокатка до толщины 2 мм. Прокатка до толщины 1 мм.	Слиток Отжиг гомогенезации в течение 1 ч. Прокатка до толщины 2 мм. Прокатка до толщины 1 мм.	Слиток Прокатка до толщины 2 мм. Прокатка до толщины 1 мм.	
а	б	В	

Рисунок 1 – Схемы деформационной и термической обработки

Измерение твердости по Виккерсу (ГОСТ 23677 – 79) проводили на твердомере ИТ 5010 с алмазным индентором в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. Число твердости НV определялось как среднее арифметическое из десяти замеров.

Механические свойства образцов оценивали по значениям временного сопротивления (σ_в), и относительного удлинения (δ), которые определяли методом испытаний на одноосное растяжение (ГОСТ 1497-84). Испытания проводили на машине Zwick TC – 250. Испытуемые образцы имели следующие размеры: 120x10x1 мм.

Электросопротивление холоднокатаных образцов измеряли методом двойного моста с четырехзажимным подключением измеряемого электрического сопротивления. Опытные образцы 150х5 мм вырезали из холоднокатаных листов толщиной 1мм.

Изучение структуры сплавов и проведение микрорентгеноспектрального анализа осуществляли на электронном сканирующем микроскопе TESCAN VEGA LMH с приставкой для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (включая INCA Energy 350/X-тах 50). Объектами исследования были шлифы исследуемых сплавов в литом состоянии и после деформации. Использовали режим отраженных электронов.

Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и заложенных в анализатор длин волн характеристического излучения. Количественный анализ проводили на основе разностей интенсивности излучения наиболее сильной линии К- или L- серии характеристического излучения определяемого элемента.

Результаты и обсуждение

С помощью сканирующего электронного микроскопа получили изображения микроструктур сплавов (рисунок 2) и методом рентгеноспектрального микроанализа проводили изучение элементного состава сплавов и идентификацию фаз, исходя из стехиометрических соотношений атомных процентов компонентов, входящих в состав фаз.



АКЖ



АКЖН-1



АКЖН-2



АКЖН-3



АКЖН-За, АКЖН-Зб

Рисунок 2 - Микроструктуры сплавов в литом состоянии

Как показали исследования, во всех сплавах присутствует эвтектика и нелегированный алюминиевый твердый раствор. В сплавах АКЖН-1 и АКЖН-2 присутствует двойная эвтектика состава (Al)+Al₃(Fe,Ni), никель полностью входит в состав фазы Al₃(Fe,Ni) с размером 330-350 нм. В сплавах АКЖН–3, АКЖН–3а и АКЖН–3б кристаллизуется ультрадисперсная тройная эвтектика состава Al₃Fe+Al₉FeNi+(Al), эвтектические включения имеют размер 200-250 нм. Исследование микроструктур после холодной прокатки сплавов показали, что эвтектические фазы сильно измельчаются и равномерно распределяются по объему сплава.

Методом двойного моста проводили измерения удельного электросопротивления исследуемых сплавов на холоднокатаных образцах (степень обжатия 90 %). Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Электропроводность сплавов

Сплав	Электропроводность после деформации (в процентах от чистого алюминия), %		
АКЖ	$90,2 \pm 1,1$		
АКЖН–1	$90,1 \pm 1,1$		
АКЖН–2	$90,2 \pm 1,2$		
АКЖН–3	$88,16 \pm 1,1$		
АКЖН–За	$87,83 \pm 1,2$		
АКЖН–3б	$88,02 \pm 1,2$		

Результаты показали, что все сплавы обладают высокой электропроводностью (таблица 2), согласно международной системе, электропроводность всех сплавов не ниже 55 % IACS. Стоит отметить, что легирование никелем не приводит к снижению электропроводности. Этот показатель находится на одном уровне у сплава АКЖ и АКЖН–1, АКЖН–2. В образцах АКЖН–3, АКЖН–3а и АКЖН–3б электропроводность несколько ниже, чем у остальных, из-за большей объемной доли эвтектики. Исследования механических свойств показали, что присутствие в сплаве ультрадисперсной тройной эвтектики привело к повышению предела текучести на 10-30 МПа и предела прочности на 10-40 МПа (таблица 3).

Таблица 3 – Механические свойства деформированных сплавов

Сплав	σ _{0,2} , МПа	σ _в , МПа
АКЖ	175	195
АКЖН–1	172	192
АКЖН-2	172	188
АКЖН-3	185	215
АКЖН–За	201	236
АКЖН–3б	183	205

Так как изделия, изготовленные из разрабатываемых сплавов, во время эксплуатации могут подвергаться кратковременным нагревам, проводили исследования процессов рекристаллизации на основе анализа температурных зависимостей твердости сплавов (рисунок 3).



Рисунок 3 - Зависимость твердости от температуры отжига

Снижение твердости у сплавов начинается в интервале температур 150-250 °С. Температура половинного снижения твердости сплавов АКЖН-3 с большим содержанием никеля на 20-50 °С меньше, чем у сплавов АКЖН-1 и АКЖН-2, однако твердость при этих температурах выше на несколько единиц (таблица 5). Кроме того, твердость сплавов АКЖН–3 во всем интервале температур снижается лишь на 20 единиц, в отличие от менее легированных сплавов, у которых отмечено снижение твердости более чем на 30 единиц.

Сплав	Т _{пол} , °С	НV при Т _{пол}	$\Delta \mathrm{HV}$
АКЖ	323	40	36,7
АКЖН–1	318	42	31,8
АКЖН–2	323	40	32,2
АКЖН–3	265	42	19,5
АКЖН–За	310	44	27,4
АКЖН–3б	300	43	21,3

Таблица 5 – Температуры половинного снижения твердости исследуемых сплавов

Снижение твердости с повышением температуры может быть связано с возвратом или рекристаллизацией. Для установления причин снижения твердости сплавов был проведен анализ структур в поляризованном свете при разных температурах отжига. Этот способ позволяет легко выявить наличие рекристаллизованных зерен в структуре. Структуры всех сплавов после отжигов были подобны. Примеры типичных микроструктур сплавов приведены на рисунке 4.





T=335 °C

T=350 °C

Рисунок 4 – Типичные микроструктуры исследованных сплавов при разных температурах отжига

Из рисунка 4 видно, что до температуры 335 °C во всех сплавах наблюдается нерекристаллизованная структура. Однако при этих температурах наблюдается падение твердости (рисунок 3), что указывает на прохождение процессов полигонизации. При температуре 335 °C в локальных участках шлифа выявляются первые рекристаллизованные зерна, а при температуре 350 °C структура сплавов полностью рекристаллизована.

Выводы

На основании проведенных исследований, можно сказать, что исследованные сплавы являются перспективными в качестве материалов электротехнического назначения. Минимальное разупрочнение во время отжига имеет сплав АКЖН-36, деформированный по схеме 1, обладая при этом высокой электропроводностью 88 % и пределом прочности на разрыв 205 МПа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Список использованных источников

1 Журнал «Электро 5/2007»: [Электронный ресурс]. М., 2007 URL:http:// http://www.elektrojournal.ru. (дата обращения 06.05.2014).

2 Попкова И. С., Солонин А. Н., «Исследование влияния эвтеткикообразующих добавок на электрические и механические свойства алюминия технической чистоты», VIII Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», Минск 2013, с 247-256.

3 Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник/ У. Х. Энтони, Ф. Р. Эштон, М. Д. Болл и др.; под ред. Дж. Е. Хэтча.- М.: Металлургия, 1989.-422 с.

4 Мондольфо Л. Ф. «Структура и свойства алюминиевых сплавов», М.: Металлургия, 1979.

5 Новиков И. И., Золоторевский В. С. и др. Металловедение т 2.-М.: МИСиС, 2009.

6 Новиков И.И., Строганов Г.Б., Новиков А.И. Металловедение, термообработка и рентгенография.- М.: МИСИС, 1994.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Понории А.А., Бизиканического Н.Г.

Попович А.А., Гюлиханданов Е.Л., Разумов Н.Г.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, popovicha@mail.ru, n.razumov@inbox.ru.

STABILITY STUDIES OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURE AUSTENITIC STEEL OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING Popovich A.A., Gulikhandanov E.L., Razumov N.G.

The results of stability studies of nanocrystalline structure austenitic steel obtained by mechanical alloying during heating and deformation are presented.

Представлены результаты экспериментов по устойчивости нанокристаллического состояния при нагревах и деформационном воздействии на примере порошков из аустенитной нержавеющей немагнитной стали, полученных в результате механического легирования.

Высокотемпературную стабильность металлических сплавов, как правило, принято оценивать по предельной температуре рекристаллизации предварительно деформированного металла. Однако, одним из авторов этой работы в свое время было обнаружено на примере диффузионного азотирования легированного феррита сплавов железа, что в зоне азотирования произошла рекристаллизация с образованием новых зерен. Так как в этом слое возникают либо нитриды, либо смешанные сегрегации из атомов азота и легирующего элемента, имеющего большое сродство к азоту (по типу зон Гинье-Престона), было высказано предположение, что именно эти зоны являются причиной рекристаллизации. Впоследствии подобные явления были изучены и сформировался термин: комплексная реакция рекристаллизации и выделений. Опубликованные нами результаты, касающиеся применения технологии механического легирования для получения порошков стали системы Fe-Cr-Ni-Mn со сверхравновесным содержанием азота, показали возможность образования особой нанокристаллической структуры со своеобразным комплексом свойств [1, 2]. Размеры нанокристаллов находятся в диапазоне от 6 до 20 нм. (рис. 1). На границах много дислокаций, атомные плоскости частично когерентны.

контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен. На изображениях атомных плоскостей вблизи границ зерен часто наблюдается существенное искажение или искривление кристаллической решетки. Некоторые изображения атомных плоскостей обрываются, что указывает на наличие дислокаций. Дифракционная картина, полученная с участков размером 0,5 мкм, представляет собой множество рефлексов, располагающихся на концентрических окружностях. Это свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних зерен в сильнодеформированной структуре и значительных внутренних напряжениях. Рефлексы на окружностях связаны с дифракцией на кристаллической решетке железа. Установлено, что образование подобной структуры происходит в результате комплексного воздействия температуры и интенсивной пластической деформации в ходе механического легирования.

Полученная структура оказалась очень устойчива, полное отсутствие травимости, невозможность выявления высокоугловых границ зерен, высокая твердость и прочность при практически отсутствующей пластичности.

Однако высокотемпературный (1150 – 1200 °C) достаточно длительный (1 – 1,5 часаа) нагрев привел к появлению при травлении к типичной картине рекристаллизации сначала с мелким зерном 1-2 мкм (рис. 2, а), а далее с крупным – до 6 мкм (рис. 1, б). Таким образом, деградация начальной структуры оказалась возможной только при протекании упомянутой выше комплексной реакции.



Рис. 1. Нанокристаллическая структура высокоазотистого порошкового сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N, полученного механическим легированием в течение 3,5 часов в атмосфере аммиак



Рис. 2. Микроструктура порошка высокоазотистой стали системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N после длительного высокотемпературного нагрева: a) 1180 °C, 1 час; б) 1180 °C, 1.5 часа

Эксперименты по деформационному воздействию показали принципиальную возможность получения компактного материала из порошка высокоазотистой аустенитной стали, полученного методом механического легирования, с пределом прочности более 1100 МПа.

Таким образом, для создания конструкционных сталей и сплавов с необходимым запасом пластичности высокая стабильность нанокристаллического состояния может оказаться препятствием в технологической цепочке получения изделий и только управляемая деградация такой структуры может привести к оптимальным результатам. Весь вопрос сводится к тому: возможно ли после разрушения снова восстановить подобное состояние.

Литература:

1. Гюлиханданов Е.Л., Попович А.А., Разумов Н.Г., Силин А.О. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 742-745.

Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O., Gulikhandanov E.L., Anoshkin I.V., Nasibulin 2. A.G., and E.I. Kauppinen. Mechanochemical Synthesis of High Alloyed Powder Alloys of the Fe-Cr-Ni-Mn-N System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2013, Vol. 54, No. 6, pp. 508 - 512.

СОВРЕМЕННЫЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СУБМИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РЕАЛИЗАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ А.И Рудской., Г.Е.Коджаспиров

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

ADVANCED DEFORMATION-THERMAL TECHNIQUES OF SUBMICRO - AND NANOSTRUCTURED METAL ALLOYS PRODUCTION AND PROSPECTS OF THEIR REALISATION IN INDUSTRY A.I.Rudskov, G.E.Kodzhaspirov

St.Petersburg State Polytechnic University

Металлические материалы с субмикрокристаллической (СМК) и нанокристаллической (НК) структурой в последние годы вызывают большой интерес среди специалистов, работающих в различных отраслях промышленности. Эти материалы имеют малый размер зерен и, следовательно, огромную протяженность границ (ГЗ) в их структуре, вследствие чего они обладают целым рядом уникальных физико-механических и функциональных свойств. По сути они представляют собой новый класс материалов с аномально высокими прочностью, относительно низкой температурной сверхпластичностью, повышенной вязкостью, высокими магнитными свойствами. Имеются также сведения о высокой коррозионной стойкости сплавов в СМК и НК состоянии.

Нанокристаллы с размером зерен порядка 10 нм наиболее традиционно получают при помощи специальных методов порошковой металлургии, но серьезным их недостатком является наличие пористости (до 10%) в скомпактированных, спеченных образцах.

В то же время сплавы с размером зерен около 100-500 нм удается получать с использованием интенсивной пластической деформации (ИПД). Этот способ получения СМК и НК материалов обладает двумя важными достоинствами: не приводит к образованию пористости, может быть применен как к чистым металлам, так и к сплавам.

Развитие методов обработки металлов давлением, позволяющих осуществлять большие пластические деформации, позволило в последние годы успешно использовать их для получения в металлических материалах СМК и НК структур. Для осуществления больших деформаций могут быть использованы различные методы обработки - сдвиг под давлением, специальные виды прессования, прокатка на многовалковых станах, пакетная прокатка, всесторонняя ковка и др.

К настоящему времени большинство результатов получено с использованием двух методов ИПД - кручения под высоким давлением и РКУ-прессования. Имеются также работы по получению нано- и субмикрокристаллических структур в ряде металлов и сплавов путем использования всесторонней ковки, РКУ-вытяжки и пакетной прокатки.

К настоящему времени методы ИПД получили активное развитие как способы.предназначенные для получения наноструктур в массивных образцах из различных металлов и сплавов. Тем не менее, вопрос о получении массивных заготовок большого размера и более однородных по микроструктуре остается весьма актуальным и требует проведения дальнейших исследований для создания промышленной технологии. Актуальны также проблемы разработки новых технологически более эффективных схем ИПД, совершенствования оснастки и расширения номенклатуры материалов, в которых можно сформировать наноструктурное состояние.

Весьма эффективно используются различные схемы термомеханической обработки (ТМО) при изготовления СМК стального штрипса, предназначенного для изготовления труб нефтяного и газового сортамента, цилиндрических и др. изделий из стали, применяющихся в судостроении, транспортном машиностроении и др. отраслях промышленности.

Получены положительные результаты при изготовлении опытных и опытнопромышленных партий СМК и НК изделий из титана и его сплавов, изделий из сплавов с эффектом памяти формы (никелида титана) применительно к медицинской и авиационной технике. Многократное увеличение прочности при приемлемой технологической пластичности достигнуто на стали типа IF, применяющейся при изготовлении автомобильного листа.

Стареющие алюминиевые сплавышироко используются в качестве конструкционных материалов в строительстве, авиа – и автомобилестроении. Их растущее применение обусловлено сочетанием комплекса высоких механических свойств, достигаемых в результате дисперсионного упрочнения при термообработке, низкой плотности, высокой коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости. Основным механизмом дисперсионного упрочнения является образование выделяющихся при распаде пересыщенного твердого раствора субмикро- и нанразмерных частиц 2-й фазы.

Применение металлоизделий в СМК и НК состояниях за счет резкого повышения конструктивной прочности и др. функциональных характеристик (биосовместимости в медицинских изделиях и др.) позволяет существенно снизить металлоемкость и повысить долговечность изделий, в ряде случаев - снизить себестоимость изделий (например, за счет применения ТМО), а, в конечном счете, повысить технико-экономическую эффективность.

Согласно аналитическим прогнозам особого внимания заслуживают перспективы применения наноструктурных материалов в медицине и технике конструирования авиационных двигателей нового поколения, в автомобильной промышленности, изготовлении изделий для нефтегазового комплекса, в высокоскоростной формовке сложных деталей для новых автомобилей и самолетов и др.

Масштабное использование этих материалов положительно скажется на развитии машиностроения за счет снижения металлоемкости изделий, повышения качества сварных конструкций и увеличения срока их службы, снижения стоимости примерно на 20-25%, в том числе и за счет затрат на энергоносители и на легирование остродефицитными элементами

Таким образом, в ближайшее время представляется возможным приступить к широкой коммерциализации наноструктурированных материалов в машиностроении, судостроении, топливно-энергетическом комплексе, промышленном строительстве.транспортном и

энергомашиностроении, медицине (стоматология и ортопедия), спортивной индустрии, сельском хозяйстве и других отраслях промышленности.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИПД: РАСПРЕДЕЛЕНИЕФРАГМЕНТОВ ПО УГЛАМ РАЗОРИЕНТИРОВОК И ИХ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю., Ушанова Э.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, rybin.spb@gmail.com

Изучение физической природы и механизмов образования разориентированных структур деформационного происхождения (СДП) является однойодной изфундаментальныхзадач современного материаловедения. Особый интерес представляет случай экстремальновысокихскоростей пластической деформации *¿*. В настоящей работе на базе анализа ранее опубликованных в литературе идей и экспериментальных данныхсделана попытка разориентиованнаяфрагментированнаяструктура. Представлен объяснить, как возникает аналитический обзор существующих представлений 0 механизмах формирования фрагментированных структур в условиях интенсивной пластической деформации(ИПД)кристаллических твёрдых тел. Показано, что существует три качественно разных класса разориентированных границДП:

-малоугловые дислокационные границы с углом разориентации 1-2 град.,

-среднеугловые границы фрагментов с углом разориентации 2-15 град.,

-большеугловые границы межзёренного типасугломразориентации, превышающем 15 град.

Физическая природа происхождения границ каждого изупомянутыхклассовотличается присущей толькоей особостью. Малоугловые границыобразуются в результате случайного переплетения движущихся по кристаллу индивидуальных дислокаций различных систем скольжения. Среднеугловые границы являются следствием возникновения в ансамбле взаимодействующих дислокаций коллективных мод движения, приводящих к появлению в пластически деформируемом кристалле частичных дисклинаций. Формирование среднеугловых границыедёт процессфрагментацию объёма зёрен на стадии ИПД.Большеугловые границы деформационного происхождения являются следствиемфрагментации исходных БУГ и БУГ, формирующихся по ходу пластической деформации.

Последовательный учёт трансляционных и ротационных мод пластичности, действующих соответственно на микро- и мезоскопическом структурных уровнях, позволяет:1) правильно описать морфологические особенности эволюции фрагментированных структур, 2) предсказать спектры разориентировок для различных механизмов фрагментации,3) определить парциальный вклад каждого из них в случаях, когда фрагментацию ведут одновременно несколько различных механизмов деформационного измельчения.

Общая схема рассуждений такова.

Представим экспериментально измеренный спектр разориентировок $F^{exp}(\theta)$ в виде линейной суперпозиции парциальных спектров $\eta_a^{exp} F_a(\theta)$, генерируемых действующими механизмами деформационного измельчения:

$$F^{exp}(\theta) = \Sigma_a \eta_a^{exp} F\alpha(\theta) \tag{1}$$

при выполненииусловий нормировки как для $F_a(\theta)$, так и для η_a^{exp} :

$$\Sigma_{0} F_{a}(\theta) d\theta = 1$$
 $\mu \Sigma_{a} \eta_{a}^{exp} = 1$ (2)

здесь $F_a(\theta)$ парциальная функция распределения разориентировок. Конкретизируем вид функции $F_a(\theta)$ для всех задействованных в процессе пластической деформации механизмов фрагментации. Дляэтоговоспользуемсялибо общефизическимипредставлениями о механизмах формирования ГДП, либоимеющимися на этот счёт литературнымиданными, либо, в необходимых случаях, прибегнемкпомощи компьютерного моделирования. После этого, варьируя в уравнении (1) значения парциальных вкладов η_a^{exp} , определим их оптимальныйнабор - такое их сочетание, которое обеспечивает наилучшее совпадение экспериментального и смоделированного спектров разориентировок.

В качестве примера подробнорассмотрен актуальный в фундаментальном и прикладном отношениях случай интенсивной сверхскоростной пластической деформации в приконтактной зонебьсоединения металлических пластин технически чистой меди, полученном сваркой взрывом.

Сравнение модельных спектров разориентировок, рассчитанных для референтной структуры, а также для фрагментированной структурыприконтактной зоны с экспериментальными данными показало эффективность и надёжность предложенного подходадляизучения физической природы процессов структурообразованияразличных материалов, температурно-скоростных условий деформации и технологических схем нагружения.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИОННОМ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ. Сагарадзе В.В.

Россия, Институт физики металлов УрО ОАН, Екатеринбург, vsagaradze@imp.uran.ru

В последнее время появляются исследования, связанные с обнаружением различных аномальных низкотемпературных диффузионных превращений в сплавах железа, развивающихся в процессе холодного деформационного наноструктурирования, приводящего к генерации большого количества точечных дефектов, которые инициируют или ускоряют эти превращения. К таким аномальным диффузионным процессам можно отнести, в частности, образование деформационно-индуцированных сегрегаций на стоках точечных дефектов (границах зерен и фрагментов), растворение дисперсных фаз (интерметаллидов, карбидов, нитридов и оксидов) в стальной матрице при холодной деформации [1]. На рис.1 представлена кинетика деформационного растворения интерметаллидов Ni₃Ti, Ni₃Al и Ni₃Zr в матрице состаренных аустенитных сталей при 300К.



Рис. 1. Изменение концентрации никеля C_{Ni} при растворении интерметаллидов Ni_3Me в аустенитной матрице в зависимости от степени истинной деформации ε при 300K в предварительно состаренных (823 K, 3 ч) сплавах FeNi₃₅Ti₃, FeNi₃₅Zr₃, FeNi₃₄Al₅

Как видно из рис.1, количество растворенного в γ -матрице никеля ΔC_{Ni} (которое напрямую связано с количеством растворенных частиц Ni_3Me) прямо пропорционально истинной деформации ε , начиная с критической величины ε_0 : $\Delta C_{Ni} = K$ ($\varepsilon - \varepsilon_0$). Коэффициент K и величина критической деформации ε_0 зависят от размера и распределения частиц, температуры деформации, а также от энергии межатомного взаимодействия в частице и возможности перерезания частиц дислокациями. Аналогичная кинетика диффузионных превращений наблюдается при растворении других частиц (например, карбидов) или в процессе образования твердых растворов из разных металлических фаз в процессе сдвига под высоким давлением [1].

Общей особенностью всех этих диффузионных аномалий является наличие некоторой критической степени деформации («инкубационного периода деформации»), при достижении которого вялое развитие диффузии сменяется интенсивной реализацией аномальных диффузионных процессов растворения вторых фаз. В структурном плане обычно критической деформации соответствует такое измельчение отдельных деформационных фрагментов, когда они начинают проскальзывать по границам, вызывая интенсивную генерацию точечных дефектов с соответствующим ускорением диффузионных превращений. Возможно наблюдаемая смена

механизма превращения в данном случае характеризует переход от развитой пластической деформации к мегадеформации.

1. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург. РИО УрО РАН, 2013, 720 с.

Работа выполнена при частичной поддержке Президиума РАН (проект № 12-П-2-1043).

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ КАНАЛОВ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ Сосенушкин Е.Н, Овечкин Л.М., Яновская Е.А., Сосенушкин А.Е. Россия, ФГБОУВПО МГТУ «СТАНКИН» sen@stankin.ru

Аннотация: Представлены результаты компьютерного моделирования и физического эксперимента по угловому прессованию заготовок из сплава АДІ. Выявлена взаимосвязь между величинами радиусов сопряжения каналов матрицы и действующими силами при угловом прессовании. На величину сил деформирования также оказывает влияние угол пересечения каналов матрицы. Для подтверждения изменения структуры прессуемого металла и его механических свойств выполнены микроструктурные и дюраметрические исследования.

К сожалению, традиционные способы холодной [1], полугорячей [2, 3] и горячей объемной штамповки [4, 5], а также гидромеханической штамповки [6], несмотря на значительные накопленные деформации, получаемые металлом, не могут довести структурные преобразования до ультрамелких размеров зерен, в основном этими видами пластической обработки получают фрагменты с малоугловыми разориентировками [7]. Одним из востребованных в промышленности и перспективных способов интенсивной пластической деформации, способным сформировать ультрамелкозернистую структуру и повысить механические характеристики объемных конструкционных металлов, является равноканальное угловое прессование (РКУП) [8-12], протекающее с преобладанием механической схемы деформации, соответствующейпростому сдвигу.

На начальном этапе перестройки структуры дислокационное скольжение, как основной механизм возникновения новых границ зерен, является доминирующим. Однако большие значения накопленных деформаций приводят к некоторому насыщениюкак по размерам зерен, так и по упрочнению обрабатываемого металла, что приводит к преобладанию зернограничных некристаллографических сдвигов, являющихся причиной увеличения угловых разориентировок границ. Чем больше накопленная деформация сдвига и меньше фрагменты структуры, тем интенсивнее изменяются характеристики металла, подвергнутого угловому прессованию [13].

Работа направлена на подтверждение перечисленных теоретических положений о взаимосвязи накопленных деформаций и основных геометрических параметров каналов, структуры металлических материалов и их свойств[14]. Для этого необходимо на моделях [15-17] изучить влияние технологических параметров на кинематику течения металла и энергосиловые условия углового прессования [18-20] и провести физическое моделирование [21] с получением заготовок с измельченной структурой.



Рис. 1. Зависимость силы прессования от хода пуансона при комбинированных радиусах сопряжения каналов; D – характерный размер сечения каналов.

В качестве инструмента моделирования была принята программная среда QFORM, широко используемая инженерами-технологами для выявления особенностей пластического течения при формоизменении металла заготовок по переходам, что позволяет избежать грубых ошибок при проектировании технологических процессов и штамповой оснастки. Получены зависимости влияния радиуса сопряжения каналов в местеих пересечения на силовые параметры углового прессования (рис. 1).

Анализ результатов показывает снижение сил пластического деформирования при увеличении радиусов сопряжения каналов. Несмотря на уменьшение нагрузки на инструмент и заготовку, большие значения радиусов сопряжения могут привести к изменению механической схемы деформации с простого сдвига на изгиб, что повлечет за собой резкое снижение степени деформации, а значит и уменьшение интенсивности измельчения структуры обрабатываемого металла. Вторым технологическим параметром, влияющим на величину сил прессования, является угол пересечения каналов. График на рис. 2 иллюстрирует снижение сил деформирования при увеличении угла пересечения каналов. Однако следует помнить, что при меньших по величине углах пересечения каналов достигаются большие степени деформации за один проход заготовки через каналы.



Рис.2.Зависимость силы прессования от угла пересечения каналов

Построенные компьютерные модели с 12 различными вариантами радиусов пересечения каналов, причем использовались модели с неравными внешним R и внутренним r радиусами, позволили выявить характер изменения работы пластической деформации по ходу углового прессования. Оказалось, что работа деформации увеличивается по ходу пуансона и на ее значение также оказывает влияние величины радиусов сопряжения каналов (рис.3).

Проведенный анализ результатов моделирования позволил спроектировать штамповую оснастку [22, 23] с рациональными, на наш взгляд, значениями радиусов сопряжения каналов и углов их пересечения. На рис. 4 показан универсальный штамп для углового прессования с возможностью переналадки углов пересечения каналов в диапазоне 90°≤θ≤135° среализаций схем прессования с одним и двумя очагами деформации [24].Сначала прессовали составные образцы из свинца с нанесенными координатными сетками по схеме традиционного РКУП с одним очагом деформации, углом пересечения каналов 90° и радиусами сопряжения: внешним – 5 мм; внутренним – 2 мм. Убедившись в работоспособности штамповой оснастки, перешли на прессование заготовок из сплава АД1. Все результаты относятся к угловому прессованию заготовок с квадратным сечением 16×16 и длиной 100 мм.



Рис.3. Зависимость работы пластической деформации от хода пуансона при различных сочетаниях и не равных между собой радиусах сопряжения каналов г, R



Рис. 4. Штамповая оснастка для углового прессования

Изменение координатной сетки на натурных образцах и лагранжевых линий моделей в компьютерном эксперименте совпадают (рис.5).

Сравнение сил углового прессования при моделировании, полученных расчетом по известной зависимости, и по результатам эксперимента приведено на рис.6. Экспериментальной кривой соответствует более плавноенарастание силы прессования и несколько больший ход пуансона для достижения максимальной нагрузки.



Рис. 5. Экспериментальное и теоретическое распределение линий сетки в заготовках: a) - эксперимент; б) - компьютерное моделирование.



Для прослеживания влияния углового прессования на эволюцию структуры сплава АД1проведен микроструктурный анализ исходного состояния металла заготовок и образцов после разного количества проходов через каналы матрицы. На рис.7 приведены результаты микроструктурного анализа заготовок (а) после одного (б) и двух проходов (в) заготовок через очаг деформации. После первого прохода полосовые структуры уже с меньшим по размерам зерном выстаиваются под углом 45° по отношению к структуре не деформированных заготовок. После второго прохода полосы дробятся и фрагментирование структуры увеличивается.

На рис.8 показано распределение микротвердости по сечению заготовок после прессования. С увеличением числа проходов заготовки через каналы твердость увеличивается, что свидетельствует об упрочнении материала заготовки. Разная твердость по сечению заготовок свидетельствует о все еще неравномерной структуре металла. Для повышения однородности деформаций, а, следовательно, и создаваемых структур, следует увеличить количество проходов углового прессования по описанной схеме. Другим путем является изменение геометрических параметров каналов матрицы для углового прессования, а именно: перейти к схеме углового прессования в параллельных каналах, а промежуточный канал изготовить сужающимся, что приведет к наложению дополнительных знакопеременных напряжений при входе в промежуточный канал и на выходе из него [25] и будет способствовать получению заготовкой в 2 раза бо́льших значений деформаций и повышению равномерности структур.



Рис. 7. Динамика изменения микроструктуры в процессе РКУП: а) – продольный шлиф исходная заготовка; б) – поперечный шлиф исходная заготовка; в) – продольный шлиф, 1 цикл РКУП; г) – поперечный шлиф, 1 цикл РКУП; д) - продольный шлиф, 2 цикла РКУП; е) - поперечный шлиф, 2 цикла РКУП

Выводы.

1. Установлена идентичность экспериментальных результатов распределения линий сетки в составной заготовке с результатами компьютерного моделирования. Это говорит о том, что получены достоверные данные по кинематике течения и деформированному состоянию заготовок.

2. При анализе кривых упрочнения, полученных по результатам испытаний образцов на сжатие, выявлено, что при осуществлении двух циклов РКУП, значения уровня напряжений увеличиваются на 60% по сравнению с исходной заготовкой и на 50% по сравнению с заготовкой после одного цикла РКУП.

3. После одного цикла РКУП значение микротвердости увеличивается, особенно в продольных шлифах, на 30-50%, а после двух циклов РКУП на 40-60% по сравнению с исходной заготовкой, что подтверждает повышение механических характеристик в результате упрочнения.



Рис. 8. Распределение микротвердости по сечению микрошлифов при различном количестве циклов РКУП: а) – продольные шлифы; б) – поперечные шлифы.

Литература.

1. Сосенушкин Е.Н. Прогрессивные процессы объемной штамповки. – М.: Машиностроение, 2011. – 480 с.

2. Сосенушкин Е.Н. Развитие систем пластического деформирования.// Вестник МГТУ «Станкин». – 2010. - №2. – С.12-20.

3. Артес А.Э., Сосенушкин Е.Н. Проблемы производства крупных поковок в отечественном машиностроении.// Справочник. Инженерный журнал с приложением. – 2012. - №9. – С.45-50.

4. Артес А.Э., Сосенушкин Е.Н., Третьюхин В.В. Технологические возможности горячей объемной штамповки деталей арматуры из центробежнолитых чугунных труб.// Кузнечноштамповочное производство. Обработка металлов давлением. – 2008. - № 10. – С.30-32.

5. Пономарев А.С., Сосенушкин Е.Н., Климов В.Н. Влияние технологических особенностей обработки давлением на микроструктуру и качество деталей трубопроводной арматуры из высокопрочного чугуна.// Металловедениеитермическаяобработкаметаллов. – 2012. - №1. – С.23-27. [Ponomarev A.S., Sosenushkin E.N., Klimov V.N. Effect of process features of pressure treatment on the microstructure and quality of parts of pipeline fittings from higt-strength cast iron.// Metal Science and Heat Treatment. –2012. – T.54. - №1-2. P. 22-27.]

6. Артес А.Э., Сосенушкин Е.Н., Третьюхин В.В., Окунькова А.А., Гуреева Т.В. Новые ресурсо- и энергосберегающие технологии изготовления деталей обработкой давлением.// Вестникмашиностроения. – 2013. - №5. – С.72-74. [Artes A.E., Sosenushkin E.N., Tret'yukhin V.V., Okun'kova A.A., Gureeva T.V. Resorse- and energy-saving manufacturing technologies based on pressure treatment.// Russian Engineering Research. – 2013. Т.33. №8. Р. 460-462.]

7. Утяшев Ф.З. Современные методы интенсивной пластической деформации. – Уфа: УГАТУ, 2008. – 313с.

8. Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. - Минск: Наука и техника, 1994. – 232с.

9. Боткин А.В., Рааб Г.И., Валиев Р.З. Деформационные и силовые параметры процесса равноканального углового прессования в параллельных каналах // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. -2009. - №6. –С. 3-7.

10. Овечкин Л.М. Исследование процесса равноканального углового прессования. // Кузнечно-штамповочное производство. – 2010. – №6. – С.30-31.

11. Сосенушкин Е.Н., Яновская Е.А., Сосенушкин А.Е. Верхняя оценка силовых и деформационных параметров равноканального углового прессования в параллельных каналах// Известия Самарского научного центра РАН, 2012. Том 14.

12. Sosenushkin E., Sosenushkin A. Simulation of the equal channel angular extrusion technology// IX International congress machines, technologies, materials 2012.September 19-21 2012, Varna, Bulgaria. – P. 110-112.

13. Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Климов В.Н., Сосенушкин А.Е., Сапронов И.Ю. Влияние кинематики течения металла на эволюцию микроструктуры и свойства заготовок при равноканальном угловом прессовании. // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. №11. 2012. С. 19-22.

14. Сосенушкин Е.Н., Яновская Е.А., Сосенушкин А.Е. Формирование мелкозернистой структуры металлов комбинированным методом интенсивной пластической деформации. Труды XX Международной конференции «Математика, компьютер, образование». М.:- Ижевск, 2013. С.193.

15. Сосенушкин А.Е., Артес А.Э., Сосенушкин Е.Н. Математическое моделирование равноканального углового прессования.// Технология машиностроения. - №12. – 2011. – С.53-56.

16. Сосенушкин А.Е, Сосенушкин Е.Н., Яновская Е.А. Моделирование кинематически возможных полей скоростей процесса углового прессования в пересекающихся каналах для расчета энерго-силовых параметров./ Фундаментальные физико-математические проблемы и моделирование технико-технологических систем. Вып. 15. Материалы II международной научной конференции «Моделирование нелинейных процессов и систем». Том 2. – М.: ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», 2013 – С.185-193.

17. Сосенушкин Е.Н., Белокопытов В.В., Сосенушкин А.Е. Температурная интенсификация процесса равноканального углового прессования в параллельных каналах. / В сб. докладов и научных статей «Перспективы инновационного и конкурентоспособного развития кузнечно-прессового машиностроения и кузнечно-штамповочных производств». – Рязань: ОАО «Тяжпрессмаш», 2012. – С.271-279.

18. Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Сосенушкин А.Е. Совершенствование процессов интенсивной пластической деформации. // Вестник МГТУ «СТАНКИН» - 2012. – №1 (18). – С.22-25.

19. Сосенушкин Е.Н., Сосенушкин А.Е. Оценка силовых параметров и деформированного состояния заготовки при равноканальном угловом прессовании. / Труды международной научнотехнической конференции «Современные металлические материалы и технологии». – СПб: Санкт-Петербургский ГТУ, 2011. – С.233-235.

20. Сосенушкин А.Е. Обобщенная расчетная схема процесса углового прессования и автоматизация построения годографов скоростей перемещений./ Труды XV научной конференции «Математическое моделирование и информатика». – М.: ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», 2013 – С.188-190.

21. Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Сосенушкин А.Е. Экспериментальная проверка адекватности компьютерного моделирования процесса равноканального углового прессования./ Состояние, проблемы и перспективы развития кузнечно-прессового машиностроения и кузнечно-штамповочных производств. – Рязань: ОАО «Тяжпрессмаш», 2009. – С.169-174.

22. Патент № 133440 на полезную модель. Штамп для углового прессования. Сосенушкин Е.Н., Сосенушкин А.Е., Яновская Е.А. 20.10.2013. – Бюл.№29.

23. Патент №2440210 на изобретение. Штамп для равноканального углового прессования. Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Сосенушкин А.Е. 20.01.2012. – Бюл.№2.

24. Патент №86507 на полезную модель. Устройство для равноканального углового прессования. Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Артес А.Э., Смирнов А.М., Сосенушкин А.Е. 10.09.2009. - Бюл. №25.

25. Патент № 2509621 на изобретение. Штамп для углового прессования. /Сосенушкин Е.Н., Цфас Г.М., Яновская Е.А., Белокопытов В.В., Сосенушкин А.Е. 20.03.2014. Бюл. №8.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ «АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ – КРИСТАЛЛ» В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ Сундеев Р.В.^{1,2}, Шалимова А.В.¹, Глезер А.М.^{1,2}

¹ ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, Москва, Россия ² МГУПИ, Москва, Россия sundeev55@yandex.ru

STRUCTURAL AND PHASE TRANSFORMATIONS «AMORPHOUS STATE – CRYSTAL» IN METALLIC ALLOYS DURING HIGH PRESSURE TORSION Sundeev R.V., Shalimova A.V., Glezer A.M.

The purpose of present investigation was systematic examination of the characteristics deformation - induced crystallization of the amorphous alloys $Fe_{83}C_{13}B_4$, $Fe_{80}B_{13}Si_7$, $Fe_{76}Cr_{16}Zr_{4,5}B_3C_{0,5}$, $Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$, $Fe_{57}Co_{24}Cr_{16}B_3 \mu$ $Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$. Experimentally was shown that the lower the crystallization temperature of the amorphous alloy, the greater the value of the volume fraction of the crystalline phase was observed after the same high-pressure torsion for different alloys. The results were explained by assuming an adiabatic heating of the shear bands, and also the hypothesis of increase in the concentration of free areas in shear bands during high-pressure torsion treatment.

Из литературных данных известно, что при осуществлении сверхвысоких (мегапластических) деформаций (МПД) в металлических материалах в условиях деформации в камере Бриджмена (кручение под высоким гидростатическим давлением - КВГД) возможно образование нанокристаллической структуры. В литературе имеются лишь отдельные попытки объяснить природу структурных и фазовых изменений, происходящих в материале при МПД. Вместе с тем, для создания функциональных материалов нового поколения путем целенаправленного воздействия на их структуру необходимо систематическое изучение основных закономерностей структурно-фазовых превращений, протекающих в материале в ходе МПД. Нашим коллективом в ходе предварительных систематических исследований деформации интерметаллида Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ в камере Бриджмена была выявлена цикличность структурных превращений, в ходе которых аморфная фаза превращалась в кристаллическую и наоборот [1]. В подробное экспериментальное данной работе предпринято исследование основных закономерностей фазовых превращений в процессе КВГД. Структурные исследования проводили с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Исследования методом ПЭМ осуществлялись на электронных микроскопах JEM-200СХ и FEI Tecnai G2 20F при ускоряющем напряжении 160 кВ. РСА проводили на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием медного и кобальтового излучения.

Как показали электронно-микроскопические исследования [2], образование кристаллической фазы происходит непосредственно в сильно локализованных полосах сдвига толщиной 20-30 нм, реализующих пластическое течение в аморфных сплавах при КВГД. Принято считать, что данное явление связано с особенностями внутреннего строения полос сдвига. В литературе на этот счет имеются две основные гипотезы, в той или иной степени подтвержденные экспериментально. Первая гипотеза. Внутри полосы сдвига при ее распространении в аморфной матрице происходит адиабатический разогрев, вследствие которого активируется кристаллизация. Вторая гипотеза. Диффузионная подвижность атомов внутри полосы сдвига резко увеличивается из-за накопления в ней высокой концентрации областей избыточного свободного объема, внесенных пластической деформацией. Поэтому целью данной работы явилось обсуждение

собственных экспериментальных результатов по деформационной кристаллизации аморфных сплавов как в рамках предположения об адиабатическом разогреве внутри полосы сдвига в ходе деформации в камере Бриджмена при комнатной температуре, так и сообразуясь с гипотезой о наличия свободного объема в полосах сдвига. Для проверки имеющегося в литературе предположения о том, что причиной деформационной кристаллизации аморфных сплавов является локальный адиабатический разогрев в полосах сдвига был поставлен специальный эксперимент. Аморфные сплавы Fe₈₃C₁₃B₄, Fe₈₀B₁₃Si₇, Fe₇₆Cr₁₆Zr_{4.5}B₃C_{0.5}, Fe₅₈Ni₂₅B₁₇, Fe₅₇Co₂₄Cr₁₆B₃ и Fe₅₀Ni₃₃B₁₇, близкие по химической природе, но имеющие различные значения температуры кристаллизации ($T_{\kappa p}$), деформировали методом КВГД в одинаковых условиях (n = 1, $P = 4\Gamma\Pi a$, комнатная температура). Известно, что температура кристаллизации при нагреве аморфного состояния $T_{\kappa p}$ является постоянной величиной, зависящей только от химического состава аморфного сплава и от скорости непрерывного нагрева. Предположим, что в процессе низкотемпературной КВГД, кристаллическая фаза в аморфной матрице возникает в соответствии с первой гипотезой вследствие локального повышения температуры в полосе сдвига. Тогда чем выше значение $T_{\kappa p}$ в конкретном аморфном сплаве, тем ниже должно быть в нем значение объемной доли нанокристаллической фазы V_K. Следовательно, если проанализировать аморфные сплавы, близкие по химической природе, но имеющие различные значения $T_{\kappa p}$, после деформации в одинаковых условиях, то наличие или отсутствие четкой обратной корреляции между значениями $T_{\kappa p}$ и V_K .должно подтвердить или опровергнуть первую гипотезу, связанную с адиабатическим нагревом. Сплавы для эксперимента приготовляли из чистых компонентов методом спиннингования расплава на воздухе. Исходное состояние всех сплавов было аморфным. Экспериментальные значения температуры кристаллизации $T_{\kappa p}$ аморфных сплавов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для сравнения объемных долей кристаллической фазы (V_K), возникших в результате при комнатной температуре, сплавы нагревали в калориметре Setaram DSC 111 со скоростью 20 град./мин. Оценку значений V_K. производили с помощью соотношения:

 $V_{K} = (\varDelta H_{am} - \varDelta H_{\partial ed}) / \varDelta H_{am}$ где V_{K} – объемная доля кристаллической фазы после КВГД, ΔH_{am} и ΔH_{aed} – соответственно теплоты образования кристаллической фазы при нагреве аморфного сплава после закалки из жидкого состояния и при нагреве того же сплава в аморфно – кристаллическом состоянии после КВГД в камере Бриджмена.

Сплав	$T_{\kappa p}$	ΔH_{am}	$\Delta H_{\partial e \phi}$	V_K	$T_{\Pi C}$
$Fe_{50}Ni_{33}B_{17}$	401	72	54	0,25	216,3
$Fe_{58}Ni_{25}B_{17}$	419	84	70	0,17	208,2
$Fe_{83}Cr_{13}B_4$	480	104	91	0,12	247,4
$Fe_{57}Co_{24}Cr_{16}B_3$	493	121	105	0,13	274,9
$Fe_{80}B_{13}Si_7$	514	68	63	0,7	231,8
$Fe_{76}Cr_{16}Zr_{4,5}B_3C_{0,5}$	531	98	86	0,12	288,1

Таблица. Результаты калориметрических исследований аморфных сплавов на основе железа

С помощью ПЭМ проводили сравнение структур на ранних стадиях кристаллизации аморфного сплава Fe₅₀Ni₃₃B₁₇ после отжига 400 ^оС – 30 мин. и после КВГД при комнатной температуре. В первом случае наблюдается гомогенный характер выделения равноосных наночастиц у-Fe (ГЦК) со средним размером 20 нм (рис. 1а). Во втором случае форма выделений существенно иная. Наблюдаются сильно вытянутые наночастицы в виде «строчек» длиной до 300-400 нм и толщиной около 20 нм (рис. 1б).



Рис. 1 – Электронно-микроскопические изображения и соответствующие микроэлектронограммы структуры на ранних стадий кристаллизации аморфного сплава Fe₅₀Ni₃₃B₁₇ после отжига 400 ⁰C – 30 мин. (а) и после КВГД (n = 1) при комнатной температуре (б).

Из таблицы, где представлены результаты калориметрических исследований видно, что наблюдается явная тенденция к изменению объемной доли кристаллической фазы в зависимости от температуры кристаллизации сплавов, причем, чем ниже значение $T_{\kappa p}$, тем выше значение V_K . Этот факт находится в согласии с гипотезой о нанокристаллизации вследствие локального повышения температуры в областях деформационных полос сдвига. Однако, способность к локальному разогреву полос сдвига у исследованных аморфных сплавов неодинакова и зависит при прочих равных условиях от физических параметров, определяющих тепловые характеристики аморфной матрицы в области полосы сдвига. Была проведена теоретическая оценка диссипативной способности полос сдвига. В работе [3] теоретически показано, что нанокристаллизация металлических стекол в процессе деформации КВГД обусловлена существенным повышением температуры внутри полос сдвига, которая, в свою очередь, связано с диссипацией накопленной энергии мегапластической деформации. Согласно предположениям, высказанным в этой работы проведен, расчет температуры разогрева в полосе сдвига T_{HC} после деформации 1 оборот подвижной наковальни. Результаты расчетов также приведены в таблице. Из таблицы видно, что во всех изученных аморфных сплавах на основе железа, 1 - чем ниже $T_{\kappa p}$, тем больший объем закристаллизованной фазы наблюдается в одинаковых условиях деформации; 2 чем выше $T_{\kappa p}$, тем до более высокой температуры должна быть разогрета полоса сдвига, чтобы в ней прошла нанокристаллизация (рис. 2).



Рис.2 – Корреляция между значениями V_K и $T_{\kappa p}$ для аморфных сплавов Fe₅₀Ni₃₃B₁₇ (1), Fe₅₈Ni₂₅B₁₇ (2), Fe₈₃Cr₁₃B₄ (3), Fe₅₇Co₂₄Cr₁₆B₃ (4), Fe₈₀B₁₃Si₇ (5) и Fe₇₆Cr₁₆Zr_{4,5}B₃C_{0,5} (6) с учетом различной диссипативной способности полос сдвига.

Более того весьма вероятно, что в результате КВГД аморфных сплавов локальная температура кристаллизации в полосе сдвига, ввиду особенностей внутреннего строения полос сдвига, может оказаться ниже чем средняя температура кристаллизации сплава. Как и следует из наших измерений и оценочных расчетов. Однако, кристаллизация наблюдается экспериментально. По-видимому, также следует учитывать одновременное влияние повышенной концентрации областей избыточного свободного объема в полосах сдвига (вторая гипотеза). В связи с чем, проведена теоретическая оценка возможного отношения свободного объема в полосах сдвига при деформации ($v_f \,_{ded}$) и при отжиге ($v_f \,_{omx}$) для сплава Fe₅₀Ni₃₃B₁₇, используя зависимость коэффициента диффузии от параметров свободного объема в аморфном состоянии, разработанном в рамках модели Коэна и Торнбулла [4]. Полученное оценочное теоретическое соотношение

 $\frac{\upsilon_{f_{\partial e\phi}}}{\upsilon_{f_{omxc}}} \approx 1,1$ близко к экспериментально определенной, повышенной (примерно на 11 %)

концентрации областей свободного объема в деформационных полосах сдвига в работе [5]. Таким образом, явление деформационной кристаллизации в полосах сдвига при КВГД аморфных сплавов может быть объяснено только с помощью одновременного учета как адиабатического нагрева, так и повышения областей свободного объема в полосах сдвига.

Заключение.

Проведено экспериментальное исследование склонности к деформационной кристаллизации в ходе КВГД серии аморфных сплавов на основе железа, близких по химической природе, но отличающихся различными значениями температур кристаллизации. Экспериментально установлено, что локальное повышение температуры в деформационных полосах сдвига является, по-видимому, основной причиной деформационной кристаллизации в ходе КВГД. Однако, нельзя полностью исключить влияние на деформационную кристаллизацию заметного повышения концентрации областей избыточного объема, что и было подтверждено проведенными в работе численными оценками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-02-00860 и 14-02-00271).

Литература.

1. Глезер А.М., Сундеев Р.В., Шалимова А.В. Циклический характер фазовых превращений типа «кристалл – аморфное состояние» при мегапластической деформации сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ // Доклады РАН, 2011, Т. 440, №1, с.39-42.
2. Глезер А.М., Плотникова М.Р., Шалимова А.В., Добаткин С.В. Мегапластическая деформация аморфных сплавов. 1. Структура и механические свойства // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т.73, № 9. С. 1302-1309.

3. Глезер А.М., Зайченко С.Г., Плотникова М.Р. Природа нанокристаллизации в полосах сдвига при мегапластической деформации аморфных сплавов // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 63-70.

4. Cohen M.H., Turnbull D. J. Molecular transport in liquids and glasses // Chem. Phys. 1959. V. 31. № 5. P. 1164-1169.

5. Donovan P.E., Stobbs W.M. The structure of shear bands in metallic glasses // Acta Met. 1981. V. 29, № 8. P. 1419-1436.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ МЕДИ ЭКЗОГЕННЫМИ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРБИДА ТИТАНА

¹Трофимов Е.А., ¹Никонова О.В., ¹Самойлова О.В., ²Рябошук С.В.

¹Российская Федерация, Южно-Уральский государственный университет, <u>tea7510@gmail.com</u> ²Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, <u>sergey@thixomet.ru</u>

ANALYSIS OF COPPER HARDENING POTENTIALITIES VIA EXOGENOUS DISPERSED PARTICLES OF TITANIUM CARBIDE

¹Trofimov E.A., ¹Nikonova O.V., ¹Samoylova O.V., ²Ryaboshuk S.V.

¹Russia, South Ural State University, <u>tea7510@gmail.com</u>

²Russia, Saint-Petersburg State Polytechnical University, sergey@thixomet.ru

Thermodinamic analysis of phase equilibria realized in the Cu–Ti–C–O system under the conditions of existing molten metal based on copper was carried out. The results allow to consider the conditions of thermodynamic stability of titanium carbide, which is introduced into the melt copper for metal hardening.

Введение в состав металлической меди экзогенных частиц тугоплавких износостойких карбидов (в частности, карбида титана) – перспективный путь получения износостойких проводниковых материалов, а также износостойких материалов с высокой теплопроводностью. Необходимым условием сохранения медью высокого уровня электротехнических свойств в таком материале является минимальная концентрация примесей, растворённых в медной матрице. Результатом взаимодействия жидкого металла с введённым карбидом может стать загрязнение металла титаном и углеродом. Наибольшую опасность представляет загрязнение титаном, поскольку растворимость углерода в меди очень невелика.

С целью определения пределов возможного загрязнения углеродом и титаном меди, находящейся в контакте с карбидом титана, осуществлён расчёт координат поверхности ликвидуса системы Cu–Ti–C. В ходе проведённых в работе расчётов использован программный пакет «FactSage»¹ (версия 6.0) производства «GTT Technologies» (Канада, Германия). В процессе расчётов использованы базы данных FScopp и FACT.

Результаты расчёта для системы Си-Ті-С представлены на рис. 1.

¹ Версия пакета, принадлежащая ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет".



Рис. 1. Поверхность ликвидуса системы Cu-Ti-C

Эти результаты, как и результаты проведённых экспериментов (рис. 2) демонстрируют возможность избежать заметного загрязнения титаном металла, находящегося в контакте с TiC.

Серьёзным препятствием для реализации технологии может стать окисление введённых частиц карбида растворённым в медном расплаве кислородом. С целью определения безопасных пределов содержания кислорода в медном расплаве рассчитаны координаты поверхности ликвидуса системы Cu–Ti–C–O.



Рис. 2. Микрофотография частицы TiC, введённой в медный расплав с целью получения материала с высокими электропроводностью и износостойкостью. На изображение наложены кривые, отражающие содержание различных элементов вдоль прямой, проходящей через фазы

На рис. 3 и 4 представлены примеры рассчитанных диаграмм – фрагменты поверхности ликвидуса системы Cu–Ti–C–O для P = 0,101 MIa при $[\text{Ti}]=10^{-5}$ и 10^{-3} мас. %.





Рис. 3. Разрез диаграммы системы Cu–Ti–C–O при [Ti]=10⁻⁵ мас. % и P = 0,101 МПа

Рис. 4. Разрез диаграммы системы Cu-Ti-C-O при [Ti]=10⁻³ мас. % и P = 0,101 МПа

Комплекс рассчитанных диаграмм вместе с результатами проведённого экспериментального исследования позволяет судить об условиях термодинамической стабильности карбида титана, введённого в медный расплав с целью упрочнения металла. Рассчитанные диаграммы позволяют наглядно представить диапазоны концентраций и температур, для которых равновесным с жидким металлом веществом будет являться TiC, что особенно полезно с точки зрения выбора режима введения частиц карбида в металлический расплав.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-00534.

НАНОСТРУКТУРНЫЙ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МИКРОПРОВОД - ОСНОВА ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН. Хандогина Е.Н., Владимиров Д.Н., Костюнин Н.Н.

Россия, г. Москва, ОАО «ЦКБ РМ» ckbrm@nm.ru

The basis for a new thin-layer structural absorber of electromagnetic waves containing complex fiberglass with nanostructured ferromagnetic microwire (NFMP) is proposed. Absorption of radio waves is carried out thanks to the unique magnetic properties NFMP. We offer "package" that provides effective absorption of incident electromagnetic wave and the minimization of the reflected signal in the centimeter wavelength range at the back reflection of the incident electromagnetic wave less than two percent. This material can be the basis for the manufacture of GRP by the existing conventional technology while maintaining the physical and mechanical properties. Such basis for thin-layer radar absorbing material is first proposed.

Проблема создания конструкционного радиопоглощающего материала достаточно давно стоит в современном военном авиастроении. Задача снижения заметности летательных аппаратов осложняется тем обстоятельством, что материал должен одновременно быть прочным, достаточно легким и поглощать электромагнитные волны в широком диапазоне частот. На наш взгляд решить ее можно исключительно с помощью материалов, обладающих магнитными потерями в сверхвысокочастотном диапазоне.

Рассмотрим теоретические предпосылки расчета радиопоглощающих материалов, т.е. взаимодействие электромагнитной волны с поверхностью объекта, на которую нанесен слой однородного радиопоглощающего материала проводимости σ , обладающего комплексными диэлектрической (ε'_{κ}) и магнитной (μ'_{κ}) проницаемостью. Назначение слоя радиопоглощающего вещества заключается в обеспечении минимального отражения радиоволн от защищаемой поверхности. Принцип работы радиопоглощающих материалов состоит в том, что подающая на объект электромагнитная энергия радиоволны преобразуется в другие виды энергии в самом материале. При этом имеют место явления поглощения, рассеивания и интерференции электромагнитных волн. Вследствие поглощения происходит ослабление поля падающей волны, обусловленное переходом электромагнитной энергии в тепло в результате диэлектрических и магнитных потерь. Материал поглощающих покрытий выбирается исходя из условия наиболее полного поглощения в нем электромагнитной энергии и отсутствия отражения от границ раздела

сред. Почти вся энергия электромагнитной волны, падающей на радиопоглощающий материал, постепенно затухает и превращается в тепло в результате наведения рассеянных токов, магнитогистерезисных или высокочастотных диэлектрических потерь.

В зависимости от электрических и магнитных свойств радиопоглощающие материалы принято разделять на диэлектрические и магнитодиэлектрические вещества, которые обладают одновременно электрическими и магнитными потерями, носят название бикомплексных. Поглощающий материал соответствует своему назначению в том случае, если в нем отсутствует отражение электромагнитной волны от его внешней (по отношению к защищаемому объекту) поверхности, а энергия, проникающая вглубь материала, полностью им поглощается. Выполнение этих условий достигается соответствующим подбором электрических свойств материала, в первую очередь комплексной диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости. Отражение электромагнитной волны от поверхности защищаемого объекта, покрытого поглощающим веществом, также определяется названными характеристиками.

Далее будем рассматривать случай падения на слой поглощающего материала, нанесенного на поверхность защищаемого объекта, плоской волны.

Из известной рекуррентной формулы для входного импеданса плоскослоистой среды [1] для рассматриваемой структуры, когда нижний слой прилегает к металлической поверхности, а верхний - п-ый слой граничит со свободным пространством, в первом приближении можно получить простое выражение:

$$Z_{BX} = -i\frac{2\pi}{\lambda}\sum_{j=1}^{n} d_{j}\mu_{j}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{d}_{\mathbf{j}}$ - толщина **j**-ого слоя, $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{j}}$ - его эффективная комплексная магнитная проницаемость.

Это выражение будет тем более справедливо, если теперь выполнить естественное для данного случая условие:

$$\sqrt{\varepsilon_{\rm cp}\,\mu_{\rm cp}}\,\frac{2\pi}{\lambda}{\rm D}\leq0,3,\tag{2}$$

в котором μ_{cp} и ϵ_{cp} - усредненные в некотором отношении проницаемости слоя толщиной

$$\mathsf{D} = \sum_{j=1}^{n} \mathsf{d}_{j} \tag{3}$$

Используя такой подход можно несколько упростить практическое решение задачи согласования импедансов в широком диапазоне длин волн.

Изложенное выше, в общем, почти очевидно и приведено здесь для того, чтобы лишний раз подчеркнуть необходимость наличия у наполнителя тонкослойного композита очень высоких значений мнимой части магнитной проницаемости. Можно оценить требуемую магнитную проницаемость наполнителя по формуле Лихтенекера для магнитодиэлектрика:

$$\mu'' \approx \left(\mu_{\rm e}''\right)^{1/\nu} \cong \left[\frac{\lambda}{2\pi {\rm d}}\right]^{1/\nu},\tag{4}$$

где **v** - объемная концентрация наполнителя, и при соблюдении условия тонкослойности :

$$\mu'' > (10\varepsilon_e)^{L'v} \cdot \mu'' > (10\varepsilon_e)^{L'v} \cdot (\mathbf{5})$$

Столь значительная магнитная проницаемость на СВЧ не обнаруживается ни у одного из ферромагнетиков. Поэтому при создании покрытия разработчики вынуждены идти на определенный компромисс между реально достижимыми свойствами композита: его геометрией и величиной коэффициента отражения ЭМВ в том или ином диапазоне.

Ясно, что столь большие значения $|\mu|$ ферромагнетика на сверхвысоких частотах могут иметь место лишь в области ферромагнитного резонанса и далеко не у всех материалов. Более того, так как композиционный материал должен обеспечивать необходимые показатели в отсутствии внешнего магнитного поля, то это накладывает еще более жесткие условия на собственные свойства применяемого ферромагнетика, а именно: наличие естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) в рабочей полосе частот РПМ.

Из известных на сегодня ферромагнетиков, обладающих ЕФМР на сверхвысоких частотах (СВЧ) большими значениями |µ| представляется перспективным наноструктурный микропровод в стеклянной изоляции с проводящей жилой из ферромагнитных сплавов (НФМП).



Рис.1.Электронномикроскопическое изображение наноструктурного ферромагнитного микропровода, длина масштабного штриха на снимке 20 и 10 мкм





1 - стеклянный капилляр, 2 - навеска металла, 3 - ВЧ индуктор, 4 – кристаллизатор, 5 – микропровод, 6 – приемное устройство

Особенности технологии изготовления микропровода, а именно - наличие стеклянной оболочки, температурный коэффициент расширения которой отличается от ТКР проводящей жилы, а также ненулевая константа магнитострикции ее сплава, - приводят к явлению естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) и изменениям магнитной проницаемости таких материалов гигагерцовой области. Физически его возникновение обусловлено высокой (практически до насыщения) собственной намагниченностью проводника, связанной с большими магнитоупругими напряжениями жилы. Теоретически возможность возникновения ЕФМР в таком проводе была обоснована в [2]. Некоторые результаты экспериментальных исследований характеристик ЕФМР наноструктурных ферромагнитных микропроводов были представлены в [3] и [4]. Исследования подтверждают наличие высокого уровня магнитных свойств и явления ЕФМР в наноструктурных микропроводах [5-7].

Теоретически возможность возникновения ЕФМР в таком проводе была обоснована в [2]. Некоторые результаты экспериментальных исследований характеристик ЕФМР наноструктурных ферромагнитных микропроводов были представлены в [3] и [4]. Исследования подтверждают наличие высокого уровня магнитных свойств и явления ЕФМР в наноструктурных микропроводах [5-7].

Доказательством наличия ЕФМР на сверхвысоких частотах является характера изменения частотной зависимости (f) отношения погонного сопротивления на частотах СВЧ к погонному сопротивлению постоянному току(R~/R₀). График иллюстрирует резонансный характер частотной зависимости этого отношения и влияние упругих напряжений, создаваемых стеклянной изоляцией.



Рис.3 Зависимость погонного сопротивление сопротивления об образцов микропроводов отжига:

Рис. 4. Зависимость погонного сопротивления образцов от температуры отжига:

Результаты измерений при часовом отжиге одного из типов микропровода на разных температурах приведены на Рис. 4.

Как видно из графика, резонансная частота не претерпевает изменений в результате термической обработки, что вполне объяснимо, т.к. после охлаждения образца магнитоупругие напряжения восстанавливаются, но резонансное значение сопротивления падает, что связано, возможно, с уменьшением намагниченности проводящей жилы.

Приведенные результаты измерения частотной зависимости погонного сопротивления свидетельствуют о наличии существенных СВЧ магнитных свойств, по крайней мере, во внешней части проводящей жилы некоторых типов наноструктурных микропроводов. Воздействуя на микропровод тем или иным образом, можно управлять дисперсией погонного сопротивления и, как следствие, поглощающими свойствами разрабатываемого композиционного материала.

Как показано в работе [6] частота естественного ферромагнитного резонанса в таких микропроводах может находиться в области СВЧ. Оценка максимальной СВЧ магнитной проницаемости микропровода показала, что для сплава на основе железа магнитная проницаемость составляет более 200. Таким образом, микропровод с ферромагнитной наноструктурной жилой в стеклянной изоляции является уникальным материалом, обладающим следующим сочетанием свойств:

- наличие магнитных потерь в диапазоне СВЧ;

- возможность простыми технологическими приемами изменять величину, частоту ЕФМР и регулировать погонное сопротивление микропровода;

- возможность получать непрерывные, до нескольких километров, отрезки микропровода, обладающего заранее заданными характеристиками;

- химическая инертность изоляции;

- выигрышные массо-габаритные характеристики (масса одного километра микропровода менее одного грамма.).

В данной работе предложен к реализации принципиально новый подход к вопросу снижения заметности летательных аппаратов. На каждый час полета самой известной «невидимки» В-2 приходится 55 часов технического обслуживания. Большая часть времени расходуется на восстановление маскирующего покрытия. В этой связи интересно попытаться создать конструкционный радиопоглощающий материал. Специалисты ФГУП ВИАМ [8] предложили конструкционный радиопоглощающий материал трехслойной конструкции с внутренней и внешней силовой оболочкой из стеклопластика на основе стеклоткани и связующего. Поглощение энергии падающей ЭМВ обеспечивает заполнитель, толщиной 100 мм, содержащий науглероженное волокно. Такой КРПМ имеет коэффициент отражения в сантиметровом диапазоне длин волн на уровне -17 – 20 дБ, при сохранении хороших прочностных характеристик.

В данной работе сделана попытка предложить основу для нового тонкослойного конструкционного стеклопластика, содержащего комплексную стеклонить с НФМП. Поглощение радиоволн осуществляется благодаря уникальным магнитным свойствам наноструктурного микропровода. Для использования НФМП, имеющего микронный диаметр, в целях получения комплексной упрочненной нити с особыми электрофизическими свойствами была предложена дублирования. Прочностные характеристики комплексной нити определяются схема механическими свойствами нити-основы. В данной работе мы использовали стеклянную нить, из которой делается стеклоткань, применяемая для изготовления конструкционных стеклопластиков. В дальнейшем из этой комплексной электропроводящей нити (КЭНАМ) были изготовлены несколько типов стеклоткани, содержащей различное количество нитей КЭНАМ, которое определялось как расчетным путем, так и по результатам радиотехнических исследований на модельных образцах.

Для решения поставленной задачи, необходимо подобрать пакет из слоев стеклоткани, дающий оптимальный, т.е. как можно меньший, коэффициент обратного отражения падающей электромагнитной волны. Из общих соображений последовательность слоев стеклоткани с НФМП должна обеспечивать так называемый «мягкий вход», т.е. количество радиопоглощающего элемента должно возрастать от внешней (той, на которую падает ЭМВ) поверхности к внутренней. Для обеспечения требований к физико-механическим свойствам композиционного материала общее количество слоев стеклоткани в композите должно быть не менее 20. Включение комплексной стеклонити в силу малой концентрации, не оказывает влияния на прочностные характеристики композита. Как показывают теоретические выкладки, влияние на результирующий коэффициент отражения могут оказать прослойки из пустой, не содержащей НФМП стеклоткани, обеспечивающей необходимые физико-механические свойства композита. Эти так называемые «пустые» слои могут изменить результирующую диэлектрическую проницаемость композиционного материала, и, следовательно коэффициент отражения. так как мы по сути разносим в пространстве слои поглощающего материала. При этом появляется еще несколько вариантов расположения слоев – например, под углами, что снижает зависимость коэффициента отражения от поляризации падающей электромагнитной волны, позволяя использовать одновременно как магнитные (магнитную проницаемость) так и диэлектрические свойства (проводимость) микропропровода. Очевидное преимущество способа расположения нитей с микропроводом под углом то, что при таком расположении диэлектрическая проницаемость микропровода уменьшается, а магнитная проницаемость возрастает, т.к. имеет место большое различие между величиной магнитной проницаемости вдоль и поперек провода. Вопрос величины угла представляется весьма важным. В дальнейшей работе можно предложить исследование зависимости коэффициента отражения от угла расположения нитей КЭНАМ по отношению к направлению вектора электрической составляющей падающей электромагнитной волны.

Исходя из вышеизложенных соображений, были проведены эксперименты по выбору оптимальной последовательности слоев стеклоткани, содержащей НФМП. Варьировалась не только последовательность слоев, но и их взаимное расположение с учетом направления векторов электрической и магнитной составляющей поля падающей электромагнитной волны. Менялось также количество слоев т.н. «пустой» стеклоткани одновременно с направлением нити КЭНАМ в «смысловой» стеклоткани. В результате многочисленных экспериментов удалось составить «пакет», который обеспечивает эффективное поглощение падающей электромагнитной волны и минимизацию отраженного сигнала в сантиметровом диапазоне длин волн на уровне 17 дБ. Количество слоев варьируется от 8 до 11.

Результирующая толщина типового конструкционного стеклопластика, состоящего из 20-25 слоев стеклоткани, не превышает 2-3 мм. Таким образом «пакет», обладающий свойством поглощать энергию падающей электромагнитной волны, может быть основой для изготовления стеклопластика по существующей стандартной технологии при сохранении физико-механических свойств. Такая основа для тонкослойного конструкционного радиопоглощающего материала предложена впервые.

1.Вайштейн А.А. Электромагнитные волны.-М.: Радио и связь. 1988.-440

2 Гольдштейн Л.Д., Зернов Н.В. Электромагнитные поля и волны. – М.: советское радио, 1971-664с.

3.Л.Г Газян, Л.М Суслов, Радиотехника, №7, с. 92-93, 1988.

4.С.А. Баранов, ЖТФ, 1998, т.68, №1, с.136 - 137

5. O. Acher, P-M Jacquart, C. Bosher, IEEE Trans. on Magn., vol.30, No.6, p.4542, 1994;

6. 5.Khandogina, E.N.Petelin. Magnetic, mechanical properties and structure of amorphous glass coated microwires. J.Magn.Magn.Mater.,2002,v.249,isse 1-2,p.55-59

7. V.A. Tulin, M.V. Astahov, A.O. Rodin. Amorphous ferromagnetic microwire in the microwave cavity Ferromagnetic resonance and absorption. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003 pp. 258-259.

8. А. А. Беляев, А. С. Агафонова, Е. А. Антипова, Е. Д. Ботаногова

Конструкционный радиопоглощающий материал трехслойной структуры с согласующим слоем// Электронный научный журнал «Труды ВИАМ», 2013 г., №7

РАЗДЕЛ 3

Наноструктурные порошки, композиционные, керамические материалы и покрытия

A NEW ULTRAFAST DIFFUSION PATH IN THIN SOLID FILMS

L. Klinger, D. Amram, E. Rabkin

Department of Materials Science and Engineering, Technion – Israel Institute of Technology, 3200 Haifa, Israel.

klinger@tx.technion.ac.il

Atomic diffusion along planar defects in crystals is known to be much faster than in their bulk. These accelerated diffusion paths are especially important in thin films, and in many cases determine their stability. In this work, we observed the thickening of thin nickel films on sapphire substrates during heat treatments, apparently violating mass conservation. At the same time, mass deficit at the lines where grain boundaries intersect the free surface of the film (grain boundary grooves) was measured. We resolved this conundrum by considering accelerated diffusion along the film-substrate interface. Our analytical model of thermal grooving with simultaneous film thickening agrees well with the experimental results. These findings provide new insight into diffusion paths in thin films, with important implications for their stability.

Nickel (Ni) films of 40 nm in thickness were deposited on *c* plane sapphire substrates ((0001) α -Al₂O₃) by electron-beam deposition. The films had a strong [111] out-of-plane texture with a narrow rocking-curve peak (0.15° in width), indicating a very high crystal quality, and a surface roughness of 0.5 nm. X-ray diffraction (XRD) showed two in-plane orientations related by a 60° rotation around the surface normal. The films' microstructure is typical for heteroepitaxial growth of FCC metals on *c* plane sapphire, and is referred to as a "mazed bicrystal" due to intertwined columnar grains of both orientation variants. The films were annealed at 700°C and atomic force microscopy (AFM) was used to determine the films' morphology following annealing. Upon annealing, GB grooving and dewetting of the film occur simultaneously.



The grooves reveal the mazed bicrystal structure, while the hole (exposed substrate) is indicative of dewetting [1]. Typical groove profiles are shown in Fig. 1B. The profiles for short annealing times lack the characteristic ridges on both sides of the boundary, seemingly contradicting the

conservation of matter (the integral over the profile should be zero). For longer annealing times small ridges do form, yet the large, negative mass imbalance remains. This is also evident in the scanning transmission electron microscope (STEM) micrograph from a cross-section of a groove (Fig. 1C)

The unusually flat, ridge-less GB grooves observed in this study seemingly defy the law of matter conservation. It should be emphasized that surface anisotropy alone cannot explain this apparent violation of mass conservation [2]. The apparent violation of this basic law of nature was resolved by observing the slight, but measurable homogeneous thickening of the film. We revisited Mullins's original theory [3] and demonstrated that the observed GB groove morphologies and film thickening can only be understood by adding *ultrafast diffusion along the film-substrate* (nickel-sapphire) interface to the known hierarchy of fast diffusion paths in crystalline solids. We propose that ultrafast Ni self-diffusion along the film-substrate (Ni-sapphire) interface occurs simultaneously with surface and GB diffusion. The accretion of material at the film-substrate interface caused by interface diffusion thus solves the negative mass imbalance observed in Fig. 1B, and leads to an increase in the film's thickness. A bulk sample of coarse-grain polycrystalline Ni was annealed under identical experimental conditions and the GB grooves developed the classical mass-conserving Mullins shape (Fig. 2B). This indicates that the contribution of evaporation and condensation of Ni to the total mass balance is negligible.



We revised the original Mullins model by including both GB and interface diffusion. The major difference between our and Mullins's models is illustrated in Fig. 2C,D. GB grooving by surface diffusion alone conserves mass in the groove 2C). region (Fig. In the framework of our model the material is drained from the GB while groove region, simultaneously a material

surplus builds up at the film-substrate interface in the unperturbed regions of the film (Fig. 2D). The comparison between the GB groove shape for our and Mullins's models is presented in Fig. 2A. In Fig. 2B groove profiles taken from AFM images of film and bulk samples annealed at 700°C for 20 min are shown. The excellent qualitative agreement with our experimental results means that slow surface diffusion is indeed the rate-limiting mass-transport mechanism. By fitting the experimental results with the model, a surface diffusivity of $D_s = (4.3 \pm 1.6) \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ is obtained.

While the structure of the reconstructed Ni(111)-sapphire(0001) interface has been experimentally determined, the atomistic diffusion mechanisms along the interface are still unknown. Nonetheless Ni and sapphire are very dissimilar materials and even the reconstructed interface is associated with some excess free volume which may promote the self-diffusion of Ni atoms along the interface. Based on our results, the metal-ceramic interfaces should be added to the hierarchy of fast diffusion paths for metal atoms in crystalline multiphase solids. This type of diffusion plays a key role in a number of kinetic processes in materials, such as microstructure evolution in metal-ceramic composites or electromigration in metal interconnects. The importance of these results lies also in their implications for thin film stability - a subject of immense technological and scientific interest [1].

References

- 1. D. Amram, L. Klinger, E. Rabkin, Acta Mater. 60, 3047 (2012).
- 2. L. Klinger, E. Rabkin, Interface Sci. 9, 55 (2001).
- 3. W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

О.А. Аверичев¹, аспирант, А.П. Чижиков¹, студент, П.М. Бажин², А.М. Столин²

¹⁻ НИТУ Московский институт сталей и сплавов, г. Москва
²⁻ ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии

наук, г. Черноголовка, E-mail: chegoleg@mail.ru

На сегодняшний день в технологии CBC есть несколько способов получения композитной наноструктурной керамики. Общая особенность этих способов следующая: либо использование исходных нанодисперсных порошков, либо в последующей химической или механической их обработке до получения наноразмерной структуры. Перспективным представляется получение наноразмерных элементов структуры композитной керамики за счет сочетания процесса горения экзотермической смеси исходных компонент в режиме CBC со сдвиговым пластическим деформированием. Эти условия реализуется в методе CBC-экструзии, что вносит ряд совершенно новых особенностей в процесс структурообразования синтезируемых материалов.

В работе представлены экспериментальные результаты разработки процесса CBC-экструзии для получения длинномерных изделий с наноразмерной структурой из композиционных керамических материалов, содержащих износостойкую составляющую (TiC, TiB₂) и оксидную эвтектику (Al_2O_3 -ZrO₂). Установлено, что получение наноразмерных элементов структуры регулируется режимными параметрами процесса горения исходных компонент экзотермической смеси и высокотемпературного деформирования, а также конструктивными особенностями прессформы и временем нахождения синтезированного материала в зоне деформации. Полученные композиционные материалы обладают равномерным распределением фаз по объему образца, низкой пористостью (не более 5%) и высокой микротвердостью (до 2100 кг/мм²).

Одной из важных областей приложения метода CBC-экструзии являются многофункциональные электродные материалы для электроискрового легирования(ЭИЛ). Этот метод применяется для создания защитных покрытий на металлических и неметаллических материалах, деталей и инструментов, подвергающихся износу и воздействию окружающей среды.

Учитывая стоимость получения CBC-электрода с наноразмерной структурой, обработка методом электроискрового легирования инструмента увеличивает его стоимость на 10 – 20 %.

154

Увеличение стойкости, и, соответственно, ресурса инструмента возрастает в 2 – 10 раза. Таким образом, потребитель уменьшает свои затраты на производство либо закупку инструмента в 2,5 и более раз. Это принесет предприятиям значительный экономический эффект и позволит увеличить потенциал роста этих предприятий.

ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИАНА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Айткенова Г.Т., Афанасьев Д. А., Ибраев Н. Х.

Республика Казахстан, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Институт молекулярной нанофотоники, E-mail: niazibraev@mail.ru

Aitkenova G. T. Afanasyev D.A., Ibrayev N. Kh.

Republic of Kazakhstan, E.A. Buketov Karaganda State University, Institute of Molecular Nanophotonics, E-mail: <u>niazibraev@mail.ru</u>

В работе приведены результаты исследований фотовольтаических свойств солнечных ячеек на основе пористых пленок диоксида титана, сенсибилизированных красителем. Пористые пленки получены при электрохимическом анодировании титана в растворе на основе фторида аммония и этиленгликоля. Установлено, что с увеличением времени анодирования толщина пленок растет и это приводит к росту количества адсорбированных молекул красителя. Показано, что обработка поверхности пористого TiO_2 в растворе $TiCl_4$ в сочетании с воздействием ионной плазмы приводит к росту вольт-амперных характеристик солнечных ячеек.

The results of studies of photovoltaic properties of solar cells based on porous titanium oxide films sensitized dye are shown in this work. The porous film obtained by electrochemical anodization of titanium in the solution based on ammonium fluoride and ethylene glycol. The thickness of films grows with increase of anodizing time. Growth of the thickness of the film leads to growth of amount of adsorbed dye molecules. The treatment of the surface of porous TiO_2 in solution $TiCl_4$ combination with the impact of the ion plasma leads to increase current-voltage characteristics of solar cells.

Синтез упорядоченных наноструктур TiO_2 , на основе наночастиц, нанотрубок и наностержней [1, 2], а так же использование их в солнечной энергетике [3-5] вызывает повышенный интерес многих исследовательских групп. В гибридных солнечных элементах на основе TiO_2 , происходит перенос заряда с оптически возбужденной молекулы красителя в полупроводниковый слой на основе диоксида титана. Фотоэлектрохимические ячейки на основе TiO_2 используются для деградации загрязняющих веществ или окисления воды. Нанотрубки TiO_2 так же применяются в качестве газовых сенсоров и суперконденсаторов [6, 7].

В 1999 году Zwilling и др. сообщали об анодировании титана в растворах фторсодержащих электролитов с образованием пористых нанотрубок диоксида титана. Позже Gong и соавт. получили нанотрубки с использованием более высоких напряжений [8, 9]. Хотя нанотрубки титана могут быть также образованы другими способами [10], метод анодирования приводит к получению структурированной пористой матрицы с регулируемой морфологией. Параметры анодированных пленок, например, длина нанотрубки, диаметр, гладкость, зависят от условий анодирования, таких как напряжение, состав электролита, температура и продолжительность анодирования. После анодирования, аморфные нанотрубки можно отжигать для увеличения подвижности электронов, сенсибилизировать красителями или полимерами для повышения поглощения солнечного света [11, 12].

Более длинные нанотрубки имеют больше центров рекомбинации, более высокое сопротивление, и более низкое напряжение холостого хода [13, 14]. Таким образом, для обеспечения эффективного сбора электронов, необходима оптимальная длина трубок соизмеримая с длиной

диффузии электронов. Длина диффузии в нанотрубках составляет 10-100 мкм и 10 мкм в наночастицах титана [14-15].

Считается что для получения наибольщего КПД (коэффициент полезного действия) солнечной ячейки надо использовать нанотрубки с диаметром 100 нм [13], So и др. сообщают, что изменения диаметра нанотрубки в 100-200 нм не оказывает существенного влияния на эффективность солнечных батарей [16].

Пленки анодированного титана содержащие массив нанотрубок TiO₂ рассматривают в качестве альтернативы пленкам на основе наночастиц TiO₂, в сенсибилизированных красителем солнечных элементах. Анодированные пленки получают путем потенциостатического анодирования титановой (Ті) фольги [17, 18] или тонких пленок Ті, нанесенных на различные подложки с проводящими покрытиями [19]. Нанотрубчатая морфология этих массивов предлагает большую площадь внутренней поверхности, не уменьшая геометрическую и структурную упорядоченность пленки [17]. Вертикальная ориентация кристаллических массивов нанотрубок приводит к одномерному переносу заряда вдоль оси нанотрубки [17], что позволяет увеличить вероятность достижения электронов внешней электрической цепи. Как пример в работе [20] был достигнут КПД 2,9% при использовании 360 нм прозрачной пористой пленки анодированного титана. С ростом толщины нанотрубчатой пленки TiO₂ происходит рост эффективности преобразования световой энергии в электрическую до 6,9% [21]. Сравнение солнечных элементов, изготовленных из анодированных пленок TiO₂ с пленками, собранными на основе наночастиц TiO₂, показало, что в солнечных элементах сенсибилизированных красителем на основе нанотрубок TiO₂ наблюдается увеличение эффективности сбора заряда и увеличение рассеяния света [22]. Однако, КПД солнечных ячеек на основе анодированных пленок TiO₂ ниже КПД ячеек на основе наночастиц TiO₂. Одним из путей увеличения КПД солнечных ячеек на основе анодированных пленок титана может стать обработка поверхности анодированных пленок с целью улучшения их электрофизических и оптических характеристик. Обработка поверхности фотоанодов TiO₂ не только увеличивает концентрацию сорбируемых молекул красителя на поверхности TiO₂, но также улучшает электронные взаимодействия между сенсибилизатором (красителем) и поверхностью TiO₂, тем самым увеличивая КПД солнечных ячеек. Также следует отметить, что использование ионного травления пленок анодированного TiO₂ для улучшения фотовольтаических свойств солнечных ячеек на основе анодированных пленок полностью не изучено.

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению пористых анодированных пленок TiO_2 для их использования в сенсибилизованных красителем солнечных ячейках. Исследовано влияние обработки поверхности пористых пленок TiO_2 на основные фотовольтаические свойства солнечных ячеек.

Пленки пористого диоксида титана получали методом анодного окисления металлического титана в двухэлектродной ячейке. Был использован электролит содержащий 0,25% масс. NH₄F, 3,5% H₂O и 96% масс. C₂H₆O₂. Кислотность электролита измерена электрохимическим анализатором Consort C932 и составляет pH = 4,5. В качестве анода использовали предварительно очищенную титановую фольгу (60 мкм), в качестве катода – платиновый электрод. При анодировании поддерживалось постоянное напряжение – 80 В, продолжительность процесса анодирования – 24 и 48 ч.

Образцы анодированных пленок диоксида титана подвергались обработке в водном растворе 0,2 М TiCl₄, на водяной бане при температуре 60 °C. Затем отжигали при 320 °C в течении 1 часа. После отжига оксидные пленки подвергали ионному травлению.

Для исследований влияния условий обработки TiO₂ на основные фотоэлектрические показатели солнечных ячеек были приготовлены образцы. Поверхность пленок подвергалась термической обработке, обработке раствором TiCl₄ и ионному травлению в потоке инертного газа.



Рисунок 1. Микроструктура пленки анодированного титана в растворе этиленгликоль - фторид аммония

Микроструктура пленок оксида титана приведена на рисунке 1. Изучение элементного состава пленки показало присутствие атомов титана и кислорода, что свидетельствует об образовании на поверхности пленки диоксида титана. Незначительное присутствие углерода на снимке свидетельствует о наличии органических соединений на поверхности титана. Диаметр пор пористого оксида титана составляет d = 110 нм. Расстояние между порами l = 250 нм. Толщина оксидного слоя – h=8 мкм.

В пленки анодированного оксида титана сорбировались молекулы красителя Z-907 на основе рутения (Sigma-Aldrich). Концентрация молекул красителя в пленке определялась по спектрам поглощения этанольных растворов красителя до и после сорбции молекул на поверхность пленки TiO₂.

Сорбция молекул люминофоров производилась из раствора этилового спирта с концентрацией красителя 10⁻⁴ моль/л. Адсорбция производилась следующим образом: брался раствор с известной концентрацией люминофора, объемом 1,5 мл. Анодированные пленки TiO₂ с одинаковыми размерами выдерживалась в растворе красителя в течении 24 часов. Затем пленка извлекалась из раствора и сушилась при комнатной температуре.

Из спектров поглощения установлено, что процесс сорбции приводит к уменьшению оптической плотности раствора, что говорит об уменьшении концентрации молекул в растворе и протекании физической сорбции молекул на поверхности пленки TiO₂ (рисунок 2). Определено, что ростом времени сорбции происходит насыщение пленки красителем и процесс сорбции замедляется.



Рисунок 2. Спектры поглощения красителя Z-907: 1) до сорбции; 2) после сорбции 24 часов. Исходная концентрация красителя в растворе C=10⁻⁴ моль/л

Для проверки фотовольтаических свойств пленок TiO₂ была собрана солнечная ячейка по методике наиболее приближенной к методике сборки ячеек Гретцеля. Для измерения вольт-амперной характеристики собиралась электрическая схема с амперметром, вольтметром и реостатом, включающую источник света со спектром излучения максимально приближенным к спектру

солнечного света. Электрическая схема для измерения вольтамперной характеристики показана на рисунке 3.



1 – источник питания; 2 – собирающая линза; 3 – солнечный элемент; 4 – амперметр; 5 – реостат; 6 – вольтметр

Рисунок 3 Электрическая схема измерительной установки

Были измерены вольт-амперные характеристики солнечных элементов на основе анодированных пленок титана с разными способами обработки поверхности (рисунок 4). Во все пленки краситель (Z-907) сорбировался 24 часа при одинаковых условиях.



Рисунок 4. Зависимость вольт-амперной характеристики сорбированного красителем анодированного титана (длительность анодирования 48 ч): 1 – отжиг и обработка в растворе TiCl₄, 2 – отжиг, обработка в растворе TiCl₄, и ионное травление.

Измерения фотовольтаических характеристик проводились при комнатной температуре. Освещение поверхности ячейки проводилось со стороны прозрачного электрода FTO с платиновым покрытием. В таблице 1 приведены основные параметры, такие как величина напряжения холостого хода U_{xx}, тока короткого замыкания I_{к3}, фактора заполнения FF пленок оксида титана, полученных при разных временах анодирования и разных условиях обработки поверхности.

Виды обработки поверхности оксила титана	Время анолирования	U _{xx} , мВ	I _{к3} , мкА/см ²	FF
	24	10	3,3	0,6
Без обработки	48	75	40	0,17
Отжиг при 320°С	48	467	6	0,21
Отжиг и обработка в растворе TiCl ₄	48	535	155	0,11
Отжиг, обработка в растворе TiCl ₄ и N ₂ травление	24	70	10	0,35
	48	303	200	0,165

Таблица 1. Параметры ячеек Гретцеля на основе пленок анодированного титана при их разной обработке

По данным таблицы 1 видно, что с увеличением времени анодирования от 24 часов до 48 часов увеличивается эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Так же на эффективность преобразования солнечного элемента влияет отжиг, обработка в растворе TiCl₄ и ионное травление подложек. Термический отжиг приводит к испарению органических остатков электролита и других загрязнений с поверхности оксидной пленки. Так же уменьшается дефектность оксидной пленки в результате термической обработки. Обработка TiCl₄ может приводить к увеличению удельной поверхности пленки и улучшению взаимосвязи между элементами пористой пленки TiO₂. Ионной травление очищает и активирует рабочую поверхность оксидной пленки. После тщательного очищения поверхности оксида титана улучшается сорбция молекул красителя. Вследствие чего увеличивается поглощение света пористой пленкой. Таким образом, каждое из технических действий приводит к улучшению эффективности световой энергии энергии в электрическую солнечными ячейками на основе этих пленок. Наилучшие показатели преобразования световой энергии в электрическую наблюдаются для пленки с временем анодирования 48 часов, термически отожженной, обработаной в растворе TiCl₄ и ионной плазме.

Время анодирования и толщина получаемых оксидных пленок влияет на эффективность преобразования световой энергии в электрическую энергию. С ростом толщины пленки происходит рост эффективности преобразования световой энергии в электрическую.

Термическая обработка, обработка в растворе TiCl₄ и ионное травление влияют на эффективность преобразования световой энергии в электрическую. Наилучшие показатели наблюдаются для пленок, которые последовательно обработаны термически, обработаны раствором TiCl₄ и ионным травлением. Каждый из этапов увеличивает эффективность преобразования световой энергии в электрическую.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.T., Patel R., Jeon H., Kim D.J., Shin J.-S., Kim J.H. Facile fabrication of vertically aligned TiO_2 nanorods with high density and rutile/anatase phases on transparent conducting glasses: High efficiency dye-sensitized solar cells // J. Mater. Chem. 2012. -V. 22. -P. 6131–6138.

2. Chen R.S., Chen C.A., Tsai H.Y., Wang W.C., Huang Y.S. Ultrahigh efficient single-crystalline TiO₂ nanorod photoconductors // Appl. Phys. Lett. 2012. –V. 100. -P. 123108:1–123108:4.

3. Roy P., Berger S., Schmuki P. Ti O_2 nanotubes: Synthesis and applications // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. - V. 50. - P 2904–2939.

4. Lockman Z., Ismail S., Sreekantan S., Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. The rapid growth of 3 μ m long titania nanotubes by anodization of titanium in a neutral electrochemical bath // Nanotechnology. 2010. - V. 21. –P. 055601:1–055601:6.

5. Paulose M., Mor G., Varghese O., Shankar K., Grimes C. Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays // J. Photochem. Photobiol. A. 2006. -V. 178. -P. 8–15.

6. Li Y., Yu X., Yang Q. Fabrication of TiO2 nanotube thin films and their gas sensing properties// J. Sens. 2009. –V. 2009. –P. 402174:1–402174:19.

7. Lu X., Wang G., Zhai T., Yu M., Gan J., Tong Y., Li Y. Hydrogenated TiO_2 nanotube arrays for supercapacitors // Nano Lett. 2012. -V. 12. -P. 1690–1696.

8. Zwilling V., Aucoututier M., Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // Electrochim. Acta. 1999. -V. 45. -P. 921–929.

9. Gong D., Grimes C., Varghese O., Hu W., Singh R., Chen Z. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // J. Mater. Res. 2001. -V. 16. -P. 3331–3334.

10. Varghese O., Gong D., Paulose M., Grimes C., Dickey E. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays // J. Mater. Res. 2003. -V. 18. -P. 156–165.

11. Ghicov A., Tsuchiya H., Macak J., Schmuki P. Annealing effects on the photoresponse of TiO_2 nanotubes // Phys. Stat. Sol. A. 2006. -V. 203. -P. R28–R30.

12. Fabregat-Santiago F., Barea E., Bisquert J., Mor G., Shankar K., Grimes C.A. High carrier density and capacitance in TiO_2 nanotube arrays induced by electrochemical doping // J. Am. Chem. Soc. 2008. -V. 130. - P. 11312–11316.

13. Ghicov A., Albu S., Hahn R., Kim D., Stergiopoulos T., Kunze J., Schiller C.-A., Falaras P., Schmuki P. TiO_2 nanotubes in dye-sensitized solar cells: Critical factors for the conversion efficiency // Chem. Asian J. – 2009. -V. 4. - P. 520–525.

14. Peter L. Transport, trapping and interfacial transfer of electrons in dye-sensitized nanocrystalline solar cells // J. Electroanal. Chem. – 2007. -V. 599. - P. 233–240.

15. Kang S.H., Kim H.S., Kim J., Sung Y.E. An investigation on electron behavior employing verticallyaligned TiO₂ nanotube electrodes for dye-sensitized solar cells // Nanotechnology. -2009. - V. 20. - P. 355307:1–355307:6.

16. So S., Lee K., Schmuki P. Ultrafast growth of highly ordered anodic TiO_2 nanotubes in lactic acid electrolytes // J. Am. Chem. Soc. – 2012. - V. 134. - P. 11316-11318.

17. Grimes C. A. Synthesis and application of highly-ordered arrays of TiO_2 Nanotubes..// J. Mater. Chem. 2007. –V. 17. –P. 1451-1457.

18. Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S., Schmuki P. Smooth anodic TiO_2 nanotubes // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. -V. 44. -P. 7463-7465.

19. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. Transparent highly ordered TiO_2 nanotube arrays via anodization of titanium thin films // Adv. Funct. Mater. 2005. -V. 15. No 8. -P. 1291-1296.

20. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Ong K.G., Grimes C.A. Fabrication of hydrogen sensors with transparent titanium oxide nanotube-array thin films as sensing elements. // Thin Solid Films. 2006. -V. 496. - P. 7.

21. Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells. // Nat. Nanotechnol. 2009. -V. 4. -P. 592-597.

22. Zhu K., Neale N.R., Miedaner A., Frank A.J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays // Nano Lett. 2007. -V. 7. № 1. -P. 69-74.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ ВАРФАРИНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Алёшина Н. А., Долинина Е.С., Парфенюк Е. В.

Российская Федерация, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, <u>ana@isc-ras.ru</u>, <u>evp@isc-ras.ru</u>

Разработка лекарственных препаратов нового поколения может осуществляться по двум направлениям: поиск новых, неизвестных соединений, обладающих фармакологическими свойствами, и оптимизация характеристик уже известных препаратов, использующихся клинически. В настоящее время все больше средств и внимания уделяется созданию улучшенных систем доставки известных лекарственных препаратов, т.к. такие разработки не требует больших капиталовложений, а достигаемые эффекты весьма значительны для здравоохранения и экономики. Оптимальная подобранная система доставки может кардинально повлиять на эффективность терапевтического действия лекарственного вещества и улучшить его потребительские свойства, например, увеличить его биодоступность, минимизировать побочные эффекты, обеспечить его контролируемое высвобождение, повлиять на стабильность лекарственного препарата в процессе изготовления и хранения и т.д.

Варфарин - высокоэффективный и широко применяемый клинически антикоагулянт непрямого действия, который используется для профилактики и лечения тромбоза.



Этот недорогостоящий препарат имеет высокую биодоступность, доказанную эффективность, и в отличие от других антикоагулянтов имеет антидот. Однако в то же время варфарин обладает рядом серьезных недостатков: 1) очень узкое терапевтическое окно; 2) концентрация варфарина в плазме зависит от многих факторов и, прежде всего, от его взаимодействия с другими медикаментами или питательными веществами, поступающими в кровь; 3) его антикоагуляционный эффект наступает с задержкой в несколько

дней. Все это вызывает значительные флуктуации концентрации препарата в плазме, которые могут привести к угрожающем жизни побочным эффектам: к кровотечениям или наоборот к тромбообразованию.

Данная работа является частью обширного исследования, посвященного разработке улучшенной системы доставки для лекарственного вещества варфарин на основе нанопористых частиц диоксида кремния. Предполагается, что композит варфарина с нанопористым кремнеземом может, с одной стороны, способствовать замедленному высвобождению варфарина, что приведет к уменьшению его дозы и длительному поддержанию его терапевтической концентрации, а с другой - защитить антикоагулянт от конкурирующих взаимодействий с другими лигандами (лекарственными препаратами, питательными веществами) за связывание с белком.

Выбор оптимальной матрицы диоксида кремния является важнейшей задачей при создании такой систем доставки. Матрица должна обеспечить наибольшую «загрузку» варфарина и удерживать его достаточно прочно. Поэтому были синтезированы нанопористые материалы диоксида кремния, содержащие на поверхности различные по природе функциональные группы (гидроксильные (I), фенильные (II), метильные (III), меркаптопропильные (IV), аминопропильные (V)), которые схематично представлены на рисунке 1:



Эти материалы были получены «прививкой» указанных функциональных групп на поверхность основы – немодифицированного нанопористого диоксида кремния, полученного зольгель методом с использованием водного моносахарида в качестве агента, формирующего поры [1]. Введение функциональных групп доказано методами элементного анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Характеристики пористой структуры материалов получены с помощью метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Как показали результаты, полученные материалы имеют размер пор около 3 нм. Исследования методом просвечивающей микроскопии показали, что



материалы являются аморфными, а размер

Рисунок 2. Снимки образца меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния, полученные на просвечивающем микроскопе частиц составляет 20-30 нм (на рисунке 2 в качестве примера приведены снимки меркаптопропилмодифицированного диоксида кремния).

Одним из простейших способов «загрузки» варфарина в матрицы синтезированных образцов и получения композитов является метод адсорбции из раствора. Так как варфарин является слабой кислотой (pK_a 5.34 [2]), а материалы диоксида кремния содержат на поверхности кислотно-основные группы, то исследование адсорбционной емкости синтезированных образцов по отношению к варфарину было проведено из растворов с различным значением pH. Количество адсорбированного варфарина определялось спектрофотометрически по разнице его концентраций в растворе до и после адсорбции. На основе сравнения полученных изотерм адсорбции были выявлены эффекты природы поверхностных функциональных групп и pH среды на адсорбционную емкость синтезированных нанопористых материалов. Проведенные исследования позволили определить, при каких условиях и какие нанопористые матрицы диоксида кремния способны к наибольшей «загрузке» препарата.

1. Y.Wei, J. Xu, H. Dong, J. H. Dong, K. Qiu, and S.A. Jansen-Varnum. Chem. Mater. 1999, 11, 2023-2029

2. C. Öğretir, S.Aydemir, M.Duran, M.S. Kılıckaya. J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 1477–1485

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕЦЕПТОРОВ

М.В. Алфимов, В.А. Сажников

Россия, Центр фотохимии РАН, sazhnikov@yandex.ru

Проблема обнаружения, идентификации и измерения малых концентраций летучих химических соединения (ЛХС) (и, в частности, летучих органических соединений (ЛОС, англ. VOCs от volatile organic compounds) актуальна как для мониторинга состава воздуха в окружающей атмосфере или в замкнутых помещениях, так и для неинвазивной диагностики состояния здоровья человека, в том числе в стрессовых ситуациях.

Очевидно, что диапазоны концентраций ЛХС, которые необходимо измерять с помощью разрабатываемых сенсорных материалов, следует оценивать исходя из регламентируемых значений предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных примесей в воздухе и тех типичных значений концентраций летучих соединений в выдохе человека, которые характерны для здоровых и больных людей.

Концентрации газообразных примесей в воздухе часто выражаются в миллионных долях (млн⁻¹) (parts per million, ppm), исходя из общего соотношения:

$$c (MЛH^{-1}) = c (ppm) = (p_A/p_0) \times 10^6$$
,

где p_A – парциальное давление паров аналита, p_0 – общее давление (обычно 760 мм.рт.ст.). Аналогичные выражения можно записать для миллиардных (ppb) и триллионных долей (ppt) с коэффициентами 10⁹ и 10¹² соответственно.

Так как парциальное давление аналита определяется массой его паров, содержащихся в данном объеме, то концентрации, выраженные в ppm, легко пересчитываются в концентрации, выраженные в мг/м³. Для температуры 25°C соотношение между концентрациями в ppm и в мг/м³ равно:

$$c (mg/m^3) = c (ppm) \times (M_w/24.45)$$

где М_w выражено в (г/моль).

Например, для аммиака ($M_w = 17.03$ г/моль) 1 ppm = 0.70 мг/м³, для этанола 1 ppm = 1.9 мг/м³, для бензола 1 ppm = 3.2 мг/м³. Таким образом, для обычных ЛХС концентрация аналита, равная 1 ppm, соответствует содержанию паров в воздухе в количестве 1-5 мг в одном кубическом метре.

Согласно распоряжению Минздрава РФ, ПДК в рабочей зоне для таких вредных для здоровья ЛОС как бензол и толуол равны соответственно 5 и 50 мг/м³ (т.е. 1.6 и 13.2 ppm). В США установленные законом значения предельно допустимых концентраций (permissible exposure limit, PEL) для бензола и толуола равны 1 и 200 ppm, соответственно.

Концентрации ЛХС в выдохе человека, как правило, гораздо меньше, чем обычные значения ПДК вредных примесей в воздухе (десятки и сотни ppb по сравнению с десятками и сотнями ppm). Средние значения концентраций ЛХС могут отличаться для разных людей (например, средняя концентрация ацетона в выдохе здоровых людей может колебаться в пределах от 300 до 900 ppb). Однако для больных диабетом средние значения концентраций выдыхаемого ацетона колеблются уже в области концентраций больше чем 1800 ppb, вследствие чего ацетон является классическим биомаркером диабета.

Анализ литературных данных о концентрациях ЛХС в выдохе здоровых и больных людей показывает, что для установления факта значительного отклонения содержания биомаркеров в выдохе человека от нормы необходимо иметь сенсорные устройства, измеряющие, например, концентрации аммиака в интервале 700 ppb – 3 ppm, ацетона – в интервале 0.3-3 ppm, пропанола – в интервале 1–50 ppb. Таким образом, сенсоры, разрабатываемые для контроля ЛХС в выдохе человека, должны обеспечивать возможность измерений концентраций летучих биомаркеров в интервалах от 1-100 ppb до 5 ppm.

Современные методы анализа, позволяющие достаточно точно определить концентрации ЛОС в окружающем воздухе или в выдохе человека, основаны в основном на газовой хроматографии и массспектрометрии. Однако соответствующее оборудование, как правило, сложно, дорого, и его миниатюризация представляет большую проблему.

В ЦФ РАН в течении ряда последних лет ведется разработка сенсорных материалов и устройств на основе флуоресценции. Как известно, методики аналитической химии, основанные на флуоресцентном анализе, являются одними из самых простых (требуются источник света и фотодетектор, функцию которого может в некоторых случаях исполнять глаз), и в то же время очень чувствительных (в настоящее время в лабораторных условиях возможна регистрация флуоресценции одной молекулы). Непрерывный прогресс в создании новых миниатюрных источников света и фотодетекторов на базе нанотехнологий делают такие методики все более перспективными с практической точки зрения. В настоящее время в ЦФ РАН качестве основы разрабатываемых сенсорных систем, включающих сенсорные материалы и считывающие устройства, используются малогабаритные оптоволоконные спектрофлуориметры и флуоресцентные зонды.

Возможность создания на основе флуоресценции портативных сенсорных устройств, работающих в реальном времени, является одним из основных очевидных преимуществ разрабатываемых флуоресцентных сенсорных материалов. Для адсорбции газообразных аналитов на поверхности твердых сенсорных элементов в количествах, необходимых для измеряемого изменения интенсивности флуоресценции, требуется в среднем от 1 до 10 секунд. Процессы десорбции (т.е. восстановления исходного состояния) могут протекать также достаточно быстро. Еще одним преимуществом флуоресцентных сенсорных материалов является возможность использование для усиления выходного аналитического сигнала какого-нибудь механизма усиления флуоресценции. В частности, усиление флуоресценция молекул может быть достигнуто с помощью плазмонного резонанса. Например, показано, что эффективный квантовый выход молекулы флуоресцеина может быть увеличен почти в 5 раз, если ее поместить на расстоянии порядка 20 нм от поверхности серебряной наночастицы диаметром около 70 нм. В литературе есть указания, что использование плазмонного резонанса позволяет в некоторых случаях достичь усиления более чем на три порядка.

Возможность создания матриц из сенсорных элементов, каждый из которых содержит один флуорофор, также является одним из существенных преимуществ разрабатываемого подхода. Благодаря тому, что каждый флуорофор имеет специфический отклик на разные аналиты, становится возможной идентификация целевого аналита на основе анализа суммарного сигнала от матрицы элементов. Как известно, этот принцип использован Природой при построении обонятельной системы животных и человека, которая характеризуется исключительно высокой селективностью.

Для проведения количественных измерений при малых концентрациях аналитов на основе оптоволоконной техники и соответствующей газовой схемы был сконструирован специальный контрольно-измерительный стенд (КИС), позволяющий создавать в измерительной ячейке контролируемые малые концентрации аналитов [5]. В настоящее время на базе этого стенда создана установка, имитирующая выдох человека.

Проведенные в ЦФ РАН эксперименты показали, что концентрации ЛХС в пределах от сотен ppb до сотен ppm сравнительно легко могут быть измерены с помощью сенсорных материалов на основе органических или неорганических полимерных слоев, содержащих в своем составе молекулы органических флуорофоров-индикаторов [1-16]. В присутствии аналитов цвет (т.е. длина волны) флуоресценции и яркость (т.е. интенсивность) флуоресценции образцов на основе таких материалов изменяются вследствие взаимодействий между молекулами флуорофоров и аналитов.

Схематическое изображение супрамолекулярного флуоресцентного рецепторного центра приведено на рис. 1. Молекула флуорофора, иммобилизованная на поверхности подложки за счет межмолекулярных сил или ковалентного связывания, является супрамолекулярным рецептором для молекул аналита, которые диффундируют по поверхности матрицы между поверхностными сайтами, образованными за счет межмолекулярных взаимодействий между молекулами аналита и функциональными группами поверхности (например, гидроксильными группами).



Рис. 1. Схематическое изображение супрамолекулярного рецептора, изменяющего цвет флуоресценции при взаимодействии с молекулой аналита.

На рис. 2 приведено схематическое изображение одного из типов разрабатываемых сенсорных материалов.



Рис. 2. Схематическое изображение структуры сенсорного материала на основе кремнеземных микро- и наночастиц и иммобилизованных на наночастицах SiO₂ флуорофоров.

Целевыми аналитами работ в ЦФ РАН были молекулы, относящиеся к различным классам органических летучих соединений, таким как альдегиды, спирты, ароматические соединения. В качестве флуорофоров были изучены красители различных классов, а также хелатные комплексы. В первую группу входили такие красители как Нильский красный, Родамин бЖ, Акрифлавин и т.п. Наиболее подробно были исследованы материалы на основе ряда 9-диариламиноакридинов, впервые синтезированных в ЦФ РАН [1-7]. Во вторую группу изученных флуорофоров-индикаторов входил дибензоилметанат дифторида бора (ДБМВГ₂) и его производные [8–12]. В качестве матриц использовались полимеры (полистирол, ПММА, целлюлоза) или кремнеземные микрочастицы с немодифицированной или модифицированной поверхностью.

На рис. 3 приведен пример флуоресцентного отклика на пары ацетона сенсорного полимерного ПММА, допированного молекулами элемента основе сольватофлуорохрома 9на дитолиламиноакридина. В этом случае флуоресцентный отклик при образовании супрамолекулярного комплекса краситель/аналит заключается в сдвиге максимума полосы флуоресценции и уменьшении ее интенсивности. На рис. 4 проиллюстрирован пример флуоресцентного отклика другого типа. Было установлено, что ДБМВF₂, адсорбированный или ковалентно-привитой на поверхности микро- или наночастиц SiO₂, образует флуоресцирующие эксиплексы с бензолом и его метилпроизводными. В этом случае флуоресцентный отклик сенсорного элемента состоит в уменьшении интенсивности первоначальной флуоресценции и появлении новой эксплексной полосы флуоресценции. В качестве характерного примера на рис. 4 приведен результат экспонирования одного из образцов в парах толуола. Видно, что в присутствии толуола интенсивность полосы флуоресценции молекул ДБМВF₂ ($\lambda_{\text{макс}} = 425$ нм) уменьшается со временем, однако одновременно наблюдается рост интенсивности полосы флуоресценции эксиплексов ДБМВF2/толуол ($\lambda_{\text{макс}} = 490$ нм). Наличие изоэмиссионной точки $(\lambda = 443 \text{ нм})$ свидетельствует о том, что никаких других продуктов при облучении образца светом в полосе поглощения ДБМВF2 (360-380 нм) не образуется. Полное преобразование спектра происходит в течение нескольких десятков секунд, причем реакция полностью обратима.



Рис. 3. Изменение спектра флуоресценции пленки полиметилметакрилата, содержащей 9-ДТАА, в насыщенных парах ацетона. Кривые записаны с интервалом в 10 сек.

В качестве примера измерений малых концентраций аналитов на рис. 5 представлены результаты, полученные с помощью контрольно-измерительного стенда для сенсорного элемента на основе Родамина 6Ж (аналогичные результаты были получены с помощью элементов на основе Нильского Красного).



Рис. 4. Изменение спектра флуоресценции сенсорного элемента на основе флуорофора ДБМВF₂, адсорбированного на микрочастицах SiO₂, в присутствии насыщенных паров толуола ($\lambda_{возб} = 375$ нм). Кривые записаны с интервалом 3 с.



Рис. 5. Флуоресцентный отклик ($\lambda_{возб} = 500$ nm, $\lambda_{набл} = 550$ nm) на различные концентрации паров ацетона сенсорного элемента на основе силикатных частиц, модифицированных красителем Родамин 6Ж.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сажников, В.А. Сольватофлуорохромные свойства 2,7-диметилзамещенного 9дитолиламиноакридина. / В.А. Сажников, А.А. Хлебунов, М.В. Алфимов. // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – С. 28–31.

2. Плотников, В.Г. Межмолекулярные взаимодействия и спектрально-люминесцетные свойства оптических молекулярных сенсоров. / В.Г. Плотников, В.А. Сажников, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – С. 349–362.

3. Sazhnikov, V.A. Rational Design of Optical Chemosensor Materials / V.A. Sazhnikov, M.V. Alfimov // Chemical Engeneering Transaction. – 2008 – V. 15. – P/ 267–274.

4. Khlebunov, A. A Study of Optical Chemosensor Materials / Khlebunov A., Ionov D., Aristarkhov V., Sazhnikov V., Alfimov V. // Chemical Engeneering Transaction. – 2008 – V. 15. – P/ 293–300.

5. Хлебунов, А.А. Экспериментальный комплекс для изучения характеристик оптических сенсорных материалов. / А.А. Хлебунов, Д.С. Ионов, П.В. Комаров, В.М. Аристархов, В.А. Сажников, А.Н. Петров, М.В. Алфимов // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – С. 145–150.

6. Alfimov, M.V. Optical Chemical Sensors on the Base of Arrays of Ink-Jet Printed Micro- and Nanoparticles. /M.V. Alfimov, V.A.Sazhnikov, A.A. Khlebunov, D.S. Ionov, A.N. Petrov, V.M. Aristarkhov, A.Y. Men'shikova, N.N. Shevchenko, A.V. Yakimansky // Techn. Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conf., May 3-7, 2009, Houston, Texas, USA, V. 1, P. 554.

7. Сажников, В.А. 9-Дифениламиноакридины в качестве молекулярных флуоресцентных хемосенсоров для определения паров полярных растворителей и аминов. / В. А. Сажников, В. М. Аристархов, С. К. Сазонов, А. И. Ведерников, С. П. Громов, М. В. Алфимов/ Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – С. 1-7.

8. Sazhnikov, V.A. Synthesis, structure and spectral properties of 9-diarylamino-substituted acridines / V.A. Sazhnikov, A.A. Khlebunov, S.K. Sazonov, A.I. Vedernikov, A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, L.G. Kuz'mina, J.A.K. Howard, S.P. Gromov, M.V. Alfimov // Journal of Molecular Structure. – 2013. – V. 1053. – P. 79–88.

9. Сажников, В.А. Тушение флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле, парами полярных растворителей. /В.А. Сажников, В.М. Аристархов, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 437. – С. 201-204.

10. Сажников, В.А. Спектры флуоресценции и структура мономеров и димеров дибензоилметаната дифторида бора, адсорбированного на силикагеле. /В.А. Сажников, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, А.А. Сафонов, А.А. Багатурьянц, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, М.В. Алфимов // Химия высоких энергий. – 2011. – Т. 45. – С. 347–351.

11. Сажников, В.А. Кремнеземные наночастицы с ковалентно привитым флуорофором как супрамолекулярные хеморецепторы с селективным откликом на аналиты. /В.А. Сажников, А.М. Музафаров, В.Н. Копысов, В.М. Аристархов, Ю.Н. Кононевич, И.Б. Мешков, Н.Н. Воронина, М.В. Алфимов // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7. – С. 1–7.

12. Kononevich Y.N. Synthesis and Photophysical Properties of Alkoxysilyl Derivatives of Dibenzoylmethanatoboron Difluoride / Y.N. Kononevich, I.B. Meshkov, N.V. Voronina, N.M. Surin, V.A. Sazhnikov, A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, M.V. Alfimov, A. M. Muzafarov. /Heteroatom Chemistry. – 2013. – V. 24. – P. 271-281.

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE

В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков, В.В. Басов

Республика Казахстан, Карагандинский государственный индустриальный университет,

Vi-ta.z@mail.ru

Композиционные материалы системы Al–Si–Fe имеют ряд перспективных характеристик, а именно высокие механические свойства в сочетании с низким коэффициентом термического расширения, стабильность механических характеристик при повышенных температурах, малый вес по сравнению со сплавами на основе Fe. Особое внимание при получении композиционных материалов уделяется порошковой металлургии при исследовании сплава: измельчение, предварительная формовка, спекание. Анализ литературы показал, что температура существенно влияет на механические характеристики композиционных материалов на основе алюминия-кремния-железа, наибольшая пластичность обнаруживается вблизи или выше температуры плавления, местное расплавление существенно связывает сверхпластичные участки [1-6].

Цель настоящего исследования: изучение и анализ микроструктуры и механических характеристик композиционного материала системы Al–Si–Fe.

Учитывая, что выплавка сплава носит весьма трудоемкий характер, для получения сплава системы Al-Si-Fe, решено воспользоваться методами порошковой металлургии в сочетании с равноканальным угловым прессованием с противодавлением (РКУПП). Для обеспечения способности сплава к деформированию и возможного исключения формирования фаз с низкосимметричным типом кристаллической решетки, необходимо обеспечить деформирование в однофазной области, соответствующей формированию фаз с кристаллической решетки относится фаза т₅, которая имеет гексагональную решетку с осями симметрии шестого порядка, на основании чего выбиран состав соответствующий составу фазы т₅, то есть Al 71, Fe 19, Si 10, атомарных процентов, что соответствует Al59, Fe32, Si9, весовых процентов.

Фазовый состав сплава при указанном химическом составе зависит от температуры. До температуры 755°С фазовые состав представлен высокотемпературной фазой AlFeSi. При достижении температуры 755°С происходит формирование фазы Al8Fe2Si, которая обозначается τ_5 . Фаза Al8Fe2Si имеет гексагональную решетку с параметрами a=1,2404 и c=2,6234. Присутствие фазы τ_5 наблюдается вплоть до температуры 551°С. При дальнейшем снижении температуры, фаза τ_5 полностью трансформируется в фазу τ_6 , обладающую моноклинной решеткой. При содержании алюминия в диапазоне 59-70% при комнатной температуре весь кремний оказывается связанным в фазах Al9Fe2Si2, Al13Fe4, а также присутствует в растворенном виде в фазе (Al) – твердом растворе кремния и железа в алюминии с кристаллической решеткой типа ГЦК. Таким образом наиболее предпочтительным является фазовый состав, представленный фазой τ_5 .

Анализ процесса компактирования и последующего равноканального углового прессования с противодавлением проведен при помощи программного комплекса DEFORM-3D. Для моделирования была создана модель заготовки и оснастки. Заготовка имела размеры 20х30х100 мм. Для создания порошкового материала во вкладке «свойства» задана начальная пористость заготовки. После предварительного компактирования для придания заготовке размеров, соответствующих размерам канала матрицы и исключения рассыпания заготовки, начальная пористость составила 50% от плотности компактного материала. Материал задан сплавом, имеющим в своем составе Al, Si и Fe. Расчет проведен при комнатной температуре. Влияние РКУПП на поведение пористого материала оценивалось по следующим показателям: гидростатическое давление, интенсивность напряжений, интенсивность деформации, плотность и величина объема заготовки (рисунок 1) [9, 10].

Результаты моделирования РКУПП пористого материала в угловой матрице показали, что уплотнение заготовок по поперечному сечению происходит не равномерно. Большее уплотнение наблюдается в зонах с преобладанием сжимающих напряжений. Зоны с повышенными значениями интенсивности напряжений и интенсивности деформаций подвержены большему уплотнению, по сравнению с зонами, где эти значения меньше. Для оценки уплотнения были выбраны пять

характеристических точек, показывающих изменение плотности по всему сечению заготовки. Две точки расположены у внешнего радиуса заготовки, две – у внутреннего радиуса при РКУПП, пятая точка расположена в центре заготовки.



Рисунок 1 – Напряженно-деформированное состояние пористой заготовки при РКУПП

На начальных шагах расчета плотность заготовки во всех точках составляет 0,5 плотности компактного материала. При начале движения пуансона в первую очередь начинают уплотняться слои заготовки, расположенные непосредственно под пуансоном. При этом заготовка постепенно начинает продавливаться пуансоном через стык каналов инструмента. Край заготовки упирается в промежуточный канал инструмента, создавая тем самым подпор, что усиливает уплотнение слоев заготовки, расположенных ближе к правому верхнему краю заготовки. В этот период времени плотность в точке 5 практически не отличается от начальной плотности заготовки, при этом в точке 1

плотность уже составляет 0,574 плотности компактного материала. Когда рассматриваемая область заготовки достигает зоны стыка каналов инструментов, разница значений плотности внутренних и внешних слоев заготовки составляет уже 40% от начальной плотности заготовки. Наиболее интенсивно уплотняются слои, расположенные у внутреннего радиуса заготовки. Интенсивное уплотнение внешних слоев заготовки, находящихся у внешнего радиуса, начинается в тот период, когда внутренние уже вышли из очага деформации и интенсивность их уплотнения уже заметно снижена. В момент, когда заготовка доходит до ступени в выходном канале инструмента слои, испытывавшие слабое уплотнение при прохождении очага деформации, начинают интенсивно уплотняться. Таким образом, происходит выравнивание значений плотности заготовки. За счет влияния ступени различие значений плотности по сечению заготовки не превышает 5%. Среднее значение плотности заготовки уже после первого цикла РКУПП составляет 74% от плотности компактного материала, тогда как использование угловой матрицы обеспечивает только плотность 70% от плотности компактного материала. Такой прирост значений плотности заготовки возможен благодаря реализации всестороннего сжатия при деформировании в новом инструменте для РКУПП. Объем заготовки в результате проведения первого цикла РКУПП уменьшается на 30%. Дальнейшее использование РКУПП при деформировании заготовок обеспечивает на третьем цикле характер деформирования, соответствующий деформированию компактной заготовки, о чем свидетельствует отсутствие уменьшения объема заготовки на третьем цикле РКУПП.

После проведения моделирования перешли к реализации физического эксперимента. В качестве исходного материала использовались технически чистые Al и Si, а также сталь марки 08кп. Согласно анализу литературы, углерод, содержащийся в стали не будет оказывать существенного влияния на характеристики сплава, но в то же время будет способствовать снижению вероятности образования фаз иглообразной формы и благоприятно влиять на формирующуюся микроструктуру [103, с. 21]. Все исходные материалы были измельчены в виброистирателе, затем отсеяны с получением порошка фракции 0,3-0,5 мм. Исходные порошки смешивались из соотношения 59%Al-9%Si-32%Fe. Выбор процентного соотношения обусловлен химическим составом фазы т₅,обладающей высокосимметричной кристаллической решеткой, позволяющей осуществлять деформирование полученного материала.

Для придания формы, соответствующей форме канала инструмента для РКУПП порошок был скомпактирован в специально подготовленной оснастке на кривошипно-горячештамповочном прессе. После проведения предварительных формовочных операций заготовки нагревались до однофазной области в электропечи, выдерживались при этой температуре и подвергались РКУПП. Каналы матрицы обрабатывались смазочным материалом. В качестве смазки использовалось пальмовое масло. Смазку применяли перед каждым циклом прессования. Нагрев заготовок перед прессованием осуществлялся в электропечи. Исследования технологии получения композиционного материала системы Al-Fe-Si выявили, что процесс структурообразования непосредственно зависит от режимов предварительного нагрева и выдержки до деформирования. Уже на стадии выдержки наблюдается формирование компактного материала с относительно равномерным распределением структурных составляющих по объему образца. Для деформирования полученного сплава использован метод равноканального углового прессования с противодавлением (РКУПП). Наиболее рациональным способом подготовки материала к РКУПП, обеспечивающим формирование композиционного материала способного к последующей пластической деформации является нагрев предварительно скомпактированного порошка до 650°С и выдержка в течение 90 минут с ускоренным охлаждением. Микроструктура материала после ускоренного охлаждения представлена на рисунке 2.

Анализ микроструктуры показывает присутствие нескольких фазовых составляющих, основная фаза, имеющая серый цвет соответствует составу фазы τ_5 . Полного подавления перехода фазы τ_5 в фазу τ_6 не произошло, о чем свидетельствует наличие кристаллов белого цвета с составом фазы τ_6 . При спекании роста исходных частиц порошка не наблюдалось. Все исходные компоненты во время механической активации, компактирования и последующего спекания полностью переходят в интерметаллидные соединения.

После проведения предварительной обработки, образцы подверглись РКУПП. Исследование механических свойств после 3 циклов РКУПП выявило, что фазы, образованные в результате нагрева и выдержки при РКУПП имеют различные механические свойства. Механические свойства были

оценены по значениям микротвердости и предела прочности при испытании на сжатие. Минимальной микротвердостью обладают фазы, имеющие светлый окрас при исследовании на оптическом микроскопе. Для этих фазовых составляющих характерны значения микротвердости 60±5 H₁₀. Максимальной твердостью обладают серые фазовые составляющие, химический состав которых соответствует фазе с гексагональной кристаллической решеткой, их твердость составляет 150±6 H₁₀. Предел прочности компактного материала составляет 130-140 МПа. Для устранения негативного влияния межчастичного пространства осуществлена подготовка к деформированию в следующем порядке. Предварительно измельченные исходные материалы смешивались в заданном соотношении, после чего подвергались механической активации путем совместного измельчения. В результате механической активации происходит измельчение частиц материала до фракции 0,1-0,3 мм и равномерное перемешивание компонентов материала.



Рисунок 2 – Микроструктура композиционного материла Al-Fe-Si после компактирования, спекания при температуре 650°С (выдержка в течение 90 минут) и ускоренного охлаждения, полученная на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах

Следующим этапом являлось компактирование. Компактирование осуществлялось при нагрузке 25 тонн с выдержкой 5 мин. под нагрузкой. Для дегазации нагрев осуществлялся в 2 этапа: до температуры 500°С, выдержка 30 мин и нагрев до 900°С с выдержкой 30 мин. Двухэтапный нагрев обеспечивает свободный выход газов для исключения вздутия образцов при нагреве и других искажений их формы. После нагрева охлаждение до температуры 610°С производилось с печью, затем образцы охлаждались в воде для подавления перехода гексагональной фазы τ_5 , в моноклинную фазу τ_6 . Следующим этапом было измельчение полученного спека и повторное компактирование с нагревом до 650°С, выдержкой в течение 90 минут, РКУПП и ускоренным охлаждением. В результате такой обработки получен композиционный материал с равномерным распределением по всему сечению образца фазового состава (рисунок 3).



Рисунок 3 – Микроструктура композиционного материала системы Al-Si-Fe после РКУПП,

полученная на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах

Межчастичные пространства не были выявлены ни на оптическом ни на сканирующем электронном микроскопе. В результате спекания предел прочности составил 140 МПа, после проведения повторного измельчения и компактирования происходит увеличение предела прочности до 165 МПа. Также наблюдается большая однородность значений микротвердости. Анализ распределения микротвердости показал, что наименьшие значения микротвердости наблюдаются в центральных зонах образца, а наибольшие значения микротвердости в периферийных областях и составляют 195,5 H₁₀.

Выводы: Разработана и исследована технология получения композиционного материала системы Al–Si–Fe. В ходе исследований выполнено моделирование процесса компактирования и равноканального углового прессования с противодавлением порошкового материала в программном комплексе DEFORM-3D. Результаты моделирования показали, что порошковый материал в результате реализации рассматриваемой технологии получения уже после 3 циклов проявляет свойства компактного материала. Реализован физический эксперимент по получению и исследованию композиционного материала. Реализован физический эксперимент по получению и исследованию композиционного материала системы Al–Si–Fe. Получен композиционный материал с равномерным распределением по всему сечению образца фазового состава с пределом прочности 165 МПа и микротвердостью 195,5 H₁₀.

Литература

1 Gaidarova V. Structure modification of rapidly solidified Al-11wt% Si alloy by the addition of 2wt% Fe// Vacuum. - 2007. - N \otimes 81. - P. 1082–1087.

2 WangE.R., Hui X.D., Wang S.S., Zhao Y.F., Chen G.L. Improved mechanical properties in cast Al– Si alloys by combined alloying of Fe and Cu // Materials Science and Engineering A. - 2010. –№527. –P. 7878–7884.

3 Fang X., Shao G., Liu Y.Q., Fan Z. Effects of intensive forced melt convection on the mechanical properties of Fe containing Al–Si based alloys // Materials Science and Engineering A. - 2007. -№ 445–446. – P. 65–72.

4 Houa L.G., Cui C., Zhanga J.S. Optimizing microstructures of hypereutectic Al–Si alloys with high Fe content via spray forming technique// Materials Science and Engineering A. - 2010. –№527. –P. 6400–6412.

5 Hassan S.B., Aponbiede O., Aigbodion V.S. Precipitation hardening characteristics of Al–Si–Fe/SiC particulate composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2008.–№466. – P. 268–272.

6 Srivastava V.C., Mandal R.K., Ojha S.N., Venkateswarlu K. Microstructural modifications induced during spray deposition of Al–Si–Fe alloys and their mechanical properties // Materials Science and Engineering A. - 2007. –№471. –P. 38–49.

7 Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Андреященко В.А.и др. Разработка и совершенствование технологии получения и деформирования сплава системы Al-Si-Fe с целью обеспечения способности к пластическому деформированию и придания высокого уровня физико-механических характеристик: отчет о научно-исследовательской работе. – Темиртау, 2012. – 34 с.

8 Найзабеков А.Б., Андреященко В.А.Анализ и исследование возможности получения сплава системы Al-Si-Fe методом равноканального углового прессования// Труды международной научнопрактической конференции «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы». – Алматы; Республика Казахстан, 2012. - С. 313-317.

9 Найзабеков А.Б., Андреященко В.А. Разработка технологии получения и деформирования сплава системы Al-Si-Fe// Труды X Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Алматы; Республика Казахстан, 2013. - С. 212-219.

10 Найзабеков А.Б., Андреященко В.А. Анализ и исследование технологии получения композиционного материала системы Al-Si-Fe совмещением метода порошковой металлургии и равноканального углового прессования// Труды Международной школы-семинара «Инновационные технологии и исследования, направленные на развитие зеленой энергетики и глубокой переработки продукции». - Усть-Каменогорск; Республика Казахстан, 2013. - С. 46.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ Ті/ТіN НА АЛЮМИНИИ Арсеенко М.Ю., Ковалева М.Г., Прозорова М.С., Харченко В.А., Тюрин Ю.Н.*, Мамунин К.Н.

Россия, Белгородский государственный университет, Kovaleva@bsu.edu.ru *Украина, Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, y.n.tyurin@mail.ru

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE COMBINED COATING Ti/TiN ON THE ALUMINUM

Arseenko M., Kovaleva M., Prozorova M., Harchenko V., Tyurin Yu.*, Mamunin K.N.

Russian Federation, Belgorod State University, Arseenko_m@bsu.edu.ru *Ukraine, E.O. Paton Electric Welding Institute NASU, y.n.tyurin@mail.ru

The paper presents the results of study of the structure and mechanical properties of the coatings Ti/TiN, obtained by a combination of detonation technology and vacuum arc deposition. The results of investigations of the coatings with electronic and optical microscopy, microhardness and tribological tests are presented. It was found that the vacuum-arc deposition of TiN coatings on the surface of titanium powder coating increases wear resistance and reduces the coefficient of friction.

В настоящее время значительный интерес вызывают защитные покрытия, обладающие хорошими физико-механическими и химическими показателями [1]. Сравнительно новым направлением в этой области считается модификация поверхности с помощью детонационной технологии [2] и значительный интерес вызывают защитные детонационные покрытия на основе титана, обладающие хорошими физико-механическими и химическими показателями [1,3]. Дальнейшее улучшение детонационных покрытий (повышение стойкости к износу, увеличение микротвердости и т.д.) возможно за счет осаждения на них тонких защитных пленок [4]. Для этих целей широко применяется ионно-плазменное осаждение.

Комбинированные покрытия Ti/TiN наносили с помощью двух технологий: детонационной (Ti) и вакуумно-дуговой (TiN). В качестве подложки был использован алюминиевый сплав АД31 (6060, 6063) (Fe-0.35Cr-0.06Cu-0.10Mg-0.05Ti-0.15, все в wt%).

Для нанесения покрытия на основе титана (толщина 500-560 мкм) (рис. 2,а,б) в работе использовали порошок титана Grade 1 0-45 µm (Raymor Industries Inc) (рис. 1) и многокамерную детонационную установку (МКДУ) [5,6]. Покрытие наносили с частотой 20 Гц. Скорость перемещения составила 2000 мм/мин, расстояние до образца - 50 мм. Порошок напыляли на двухкамерном устройстве с длиной ствола 500 мм и диаметром выходного сопла 18 мм. Далее поверхность образцов механически шлифовали (R_a = 0.156 мкм).

Вакуумно-дуговое осаждение покрытий TiN (толщина 1.5-2 мкм) (рис. 2,в) на поверхности покрытий из порошка титана было проведено с использованием установки УВНИПА 1-002. Для повышения адгезионной связи вакуумно-плазменных конденсатов TiN с покрытиями из порошка титана проводили травление их поверхности ионами титана с использованием стационарного дугового источника. В качестве распыляемого материала использовали катод – титан марки ВТ-00 (диаметр 0,06 м). Режимы травления: $P = 2.1 \times 10^{-3}$ Па, $I_{дутн} = 60$ А, напряжение в течение 1 мин U = 1000 В + 1 мин (U = 1400 В). Режимы напыления: $P = 2.7 \times 10^{-2}$ Па, U = 100 В, время – 5 минут. Толщина слоя контролировалась по времени при известной скорости конденсации. Шероховатость поверхности после напыления TiN составила $R_a = 0.615$ мкм.



Рис. 1. Микроструктура порошка титана Исследование микроструктуры и элементного состава порошка и покрытий проводили на электронном микроскопе Quanta 600 FEG и Quanta NOVA NanoSEM (РЭМ). Пористость покрытий определяли с помощью оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51. Измерение микротвердости было проведено с помощью микротвердомера DM-8B по Виккерсу при нагрузке 50 г. Исследование износостойкости проводили с помощью автоматизированной машины трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по стандартной схеме испытания "шарик (Al_2O_3 диаметром 6 мм) - диск" на воздухе при нагрузке 10 Н, линейной скорости 15 см/сек, радиусом кривизны износа 5-6 мм, пути трения 1000 метров.

Исследование микроструктуры и элементного состава поперечного шлифа образцов с покрытиями на основе титана показало, что получены равномерные покрытия, плотные с хорошим прилеганием к подложке, основная масса материала покрытия деформирована и плотно упакована (рис. 2,a,б). Пористость покрытий составила ~ 0,24%.



a) режим BSE, x250 б) режим BSE, x500 Рис. 2. РЭМ изображения поперечного шлифа образца с н

в) х20000

Рис. 2. РЭМ изображения поперечного шлифа образца с покрытием на основе порошка титана (до шлифовки) (а-б), и образца с комбинированным покрытием Ti/TiN (в)

Покрытие TiN заполняет множество дефектов на поверхности порошкового покрытия, проникая в различные поры и полости, что обуславливает хорошее сцепление пленок с порошковым подслоем.

Установлено, что твердость покрытий из порошка титана (по поперечному шлифу) составила 1300 ± 250 HV_{0.05}, что выше, чем твердость материала подложки 129 ± 8 HV_{0.05}. Наличие широкого диапазона полученных значений твердости покрытий обусловлено их различным фазовым составом [7].

Установлено, что износ полученных комбинированных покрытий Ti/TiN составляет 1,466х10⁻⁵ мм³·H⁻¹·м⁻¹, что меньше по сравнению с износом покрытий из порошка титана - 2,527х10⁻⁵ мм³·H⁻¹·м⁻¹

и материала подложки – алюминиевый сплав AD31 (14,445х10⁻⁴ мм³·H⁻¹·м⁻¹). Установлено, что трибоиспытания поверхности подложки (AD31) сопровождаются интенсивным износом (зафиксирован перенос материала на контртело) (рис.3 ,а); трибоиспытания поверхности покрытий из порошка титана и комбинированных покрытий Ti/TiN характеризуются направленной пластической деформацией без видимых признаков схватывания (рис. 3,6,в).







Рис. 4. Экспериментальная зависимость коэффициента трения от пути трения для образцов с покрытием: 1 – Ti, 2 - Ti/TiN

Исследование свойств комбинированных покрытий Ti/TiN показывает, что вакуумно-дуговое осаждение покрытий TiN на поверхность покрытий из порошка титана повышает их износостойкость и понижает коэффициент трения (рис. 4).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» в рамках Гранта Президента РФ МК-215.2013.8. <u>Список литературы</u>

- 1. Морель Ст., Морель Сл. // Автомат. сварка. 1992. №3. С. 48-50.
- 2. Kulkami A., et.al.: Mater. Sci. Eng., 2004, A369 (1-2), P. 124-127.
- 3. Астахов Е.А. // Автомат. сварка. 2004. №11. С. 20-22.
- 4. Погребняк А.Д., и др. // ЖТФ. 2011. Т.81. Вып. 7. С. 124-131.
- 5. Kovaleva M., Tyurin Yu., et.al.: Surf. Coat. Technol., 2013, 232, P. 719-725.
- 6. Тюрин Ю.Н., и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2009. №5. С. 27-33.
- 7. P. Noli, P. Misaelides, A.D. Pogrebnjak: Appl. Surf. Scince., 2005, V. 172, P. 242-248.

РАЗРАБОТКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОЗДУХА

И. Л. Балихин, Е.Н. Кабачков, Е.Н. Куркин, Т. В. Резчикова

Россия, Институт проблем химической физики РАН, gurov@icp.ac.ru

Исходя из многочисленных литературных данных важнейшими условиями проявления TiO₂ высокой фотокаталитической активности является высокая удельная поверхность порошка и анатазная структура его кристаллической решетки. Большинство традиционных способов получения TiO₂[1-5] основаны на реакциях гидролиза солей титана в растворах, приводящих к выпадению в

осадок гидратированных форм TiO₂ с последующим их выделением и высокотемпературной обработкой до получения кристаллического TiO₂. Необходимость высокотемпературной обработки усложняет аппаратное оформление процесса, кроме того, отжиг приводит к укрупнению частиц получаемого TiO₂, снижению величины удельной поверхности материала в результате спекания, ограничивает возможности технологии получением преимущественно рутильной формы TiO₂.

Известно, что получение кристаллической формы TiO₂возможно непосредственно кристаллизацией из раствора, если гидролиз проводить в гидротермальных условиях. Такие способы позволяют получать высокоактивный нанокристаллический порошок TiO₂непосредственно из раствора, однако требуют сложного оборудования для работы под избыточным давлением.

В настоящей работе показана возможность выделения кристаллической фазы TiO₂ из сернокислотного раствора, содержащего суспензию высокодисперсного порошка TiNu окислитель (CrO₃,HNO₃).На первой стадии происходит растворение TiN за счет его окисления до четырехвалентного состояния ионами шестивалентного хрома по реакции:

$$6\text{TiN} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 38 \text{ H}^+ \rightarrow 6\text{Ti}^{4+} + 6 \text{ NH}_4^+ + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, \tag{1}$$

Материальный баланс реакции соответствует экспериментальным значениям концентрации ионов Cr³⁺, наблюдаемым по достижении равновесия в системе (рисунок 1).

Скорость растворения TiNyвеличивается с ростом температуры и дисперсности исходного порошка. Одновременно с появлением Ti⁴⁺в растворе происходит гидролиз с выпадением высокодисперсного кристаллического осадка TiO₂:

$$Ti^{4+} + 2 H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+$$
(2)

Конкуренция двух указанных реакций определяет экстремальный вид зависимостей концентрации ионов титана в растворе от времени нагрева.

Получение закристаллизованных частиц непосредственно из раствора снимает необходимость последующей термообработки осадка, исключая тем самым возможность укрупнения осадка в результате спекания и его рутилизацию при высоких температурах.

Основной акцент в исследованиях сделан на изучении возможности управления дисперсностью, фотокаталитической активностью и фазовым составом порошка TiO₂, осаждаемого из раствора (таблица 1).

таолица 1 – фазовый состав и удельная поверхность порошков диоксида тита	Таблица
--	---------

Температура синтеза, °С	55	85	100
Удельная поверхность, м ² /г	250	320	340
Фазовый состав	анатаз + рутил	анатаз + рутил	анатаз



Рисунок 1 -зависимость концентрации ионов Ti⁴⁺ в растворе от времени нагрева реакционной смеси.

1 – крупнокристаллический TiN(6 м²/г), температура 55 °C; 2, 3, 4 – микроволновой TiN(20 м²/г), температура 55, 75, 85 °C соответственно.

Для оценки фотокаталитической активности полученных порошков были проведены их испытания по методике «родаминового теста». Об активности судили по скорости обесцвечивания нанесенного на испытуемый порошок красителя, под действием фотокатализа, инициируемого ультрафиолетовым облучением. Результаты сравнительных испытаний различных порошков приведены на рисунке 2. Испытаниям подверглись два коммерческих образца TiO₂немецких производителей - DegussaP25, представляющий собой смесь анатаза и рутила с удельной поверхностью 50 м²/г, и HombifineN – анатаз с удельной поверхностью 300 м²/г (лучший на сегодняшний день коммерческий фотокаталитический материал), два образца TiO₂ с удельной поверхностью 15 и 25 м²/г, полученные в хлоридном микроволновом плазмохимическом процессе, состоящие из анатаза и рутила в процентном отношении 25/75, образец анатазногоTiO₂с удельной поверхностью 120 м²/г, полученный ранее гидролизом теграхлорида титана и два образца нового TiO₂(анатаз с удельной поверхностью 320 м²/г, приготовленный окислением TiN азотной кислотой и анатаз с удельной поверхностью 320 м²/г, приготовленный окислением TiNтриоксидом хрома). Для сравнения был испытан плазмохимический порошок оксида алюминия, заведомо не обладающий фотокаталитической активностью.



Рисунок 2 - активность фотокатализаторов TiO₂ в родаминовом тесте: 1 - плазмохимический Al₂O₃, 2 - плазмохимический TiO₂ (15 м²/г), 3 - плазмохимический TiO₂ (25 м²/г), 4 – DegussaP25, 5 – новый фотокатализатор, приготовленный из TiN (160 м²/г), 6 - TiO₂, полученный гидролизом TiCl₄, 7 - HombifineN, 8 – новый фотокатализатор, приготовленный из TiN (320 м²/г).

По скорости деградации красителя на поверхности TiO_2 под действием УФ-А излучения исследованные образцы очень сильно различаются. Наименьшей активностью обладают образцы полученные в плазмохимическом процессе (кривые 2,3), в которых помимо активной анатазной фазы присутствует рутил, при этом для образца с большей удельной поверхностью отмечается несколько большая скорость разложения красителя. Близкий по фазовому составу образец DegussaP25, также полученный в высокотемпературном газофазном процессе, но обладающий вдвое большей поверхностью, показывает заметно большую фотокаталитическую активность. Высокую активность демонстрирует образец, полученный гидролизом тетрахлорида титана, немного уступая промышленному образцу HombifineN, несмотря на значительное отставание от него по величине удельной поверхности (120 и 320 м²/г, соответственно).

Деградация красителя на поверхности образцов TiO₂, синтезированных из TiN, происходит с различной скоростью, которая зависит от способа получения порошка. Если образец с удельной поверхностью 120 м²/г, полученный окислением нитрида с помощью азотной кислоты при темпертуре 100 °C и концентрации TiN 50 г/л, лишь немного превосходит порошок DegussaP25, то образец с удельной поверхностью 320 м²/г, полученный окислением нитрида с помощью CrO₃ при темпертуре 100 °C и концентрации TiN 8 г/л, является рекордсменом в нашем исследовании, обгоняя по активности лучший коммерческий фотокатализатор HombifineN. Несущественные изменения
насыщенности в контрольных экспериментах с Al₂O₃ убедительно доказывают фотокаталитическую природу окисления красителя на поверхности исследуемых образцов TiO₂.

Разработанный метод синтеза нанокристаллических порошков TiO_2 , позволяющий гибко управлять дисперсностью и фазовым составом получаемого TiO_2 . Отличительной чертой нового метода является образование наноразмерных кристаллических частиц TiO_2 непосредственно из раствора, в отличие от известных способов, основанных на гидролизе солей четырехвалентного титана, когда из раствора выпадают гидратированные формы оксида, требующие для обезвоживания и кристаллизации TiO_2 дополнительной высокотемпературной обработки осадка. Благодаря этому удается получать порошки с высокой удельной поверхностью (до 340 м²/г), а Определены условия получения нанопорошка анатазной модификации, обладающего максимальной фотокаталитической активностью, пригодного для использования в качестве фотокатализатора в устройствах очистки и обеззараживания воздуха (рисунки 3 и 4).



Рисунок 3 –микробиологическое состояние воздуха в отделении кардиореанимации ГКБ №70 до установки фотокаталитических очистителей воздуха. Характеристика помещения: площадь 160 м², высота потолков 3.5 м, окна – частично открыты, двери – периодически открыты. Штриховая область – значительное превышение ПДК колониеобразующих единиц по СанПиН 2.1.3.2630-10.



Рисунок 4 – микробиологическое состояние воздуха в отделении кардиореанимации ГКБ №70 после 5 суток работы двух фотокаталитических очистителей воздуха TIOKRAFTVR400A(режим работы low в 120 м³/ч на каждый прибор).

Анализ полученных результатов показывает, что применение фотокаталитических воздухоочистителей позволяет снизить уровни патогенной микрофлоры, включая споры плесневых грибов, более чем в 10-20 раз без осуществления каких-либо дополнительных специальных мероприятий, связанных с переделкой приточно-вытяжной вентиляции. Наличие людей в помещениях не препятствует достижению указанных уровней очистки. Результат достигается через 1-3 суток после начала применения приборов.

Список использованных источников

1. Получение диоксида титана: пат. 2 317 345 Рос. Федерация: МПК⁷ С22В 34/12/ Роше Э. Ж. и др.; № 2005115123/02; заявл. 17.10.2003; опубл. 20.02.2008, Бюл. № 5 – 21 с.

2. Способ получения фотокаталитического нанокомпозита, содержащего диоксид титана: пат. 2435733 Рос. Федерация: МПК⁷ С01G23/053 / Седнева Т. А. и др.; № 2010130409/05; заявл. 20.07.2010; опубл. 10.12.2011, Бюл. № 34 – 12 с.

3. Способ получения диоксида титана: пат. 2281913 Рос. Федерация: МПК⁷ С01G23/053/ Вахменина О. Н. и др.; № 2004129905/15; заявл. 27.03.2006; опубл. 20.08.2006, Бюл. № 23 – 9 с.

4. Способ получения диоксида титана с применением водного раствора фторида: пат. 2392229 Рос. Федерация: МПК⁷ С01G23/053/ Гордиенко П. С. № 2007132063/15; заявл. 16.01.2006; опубл. 20.06.2010, Бюл. № 17 – 11 с.

5. Способ получения фотокатализатора на основе диоксида титана: пат. 2408427 Рос. Федерация: МПК⁷ С01G23/053/ Зверева И. А. и др.; № 2009127551/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 11 – 12 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti,Al)N-Ni.

Белов Д.С. (Belov Dmitry Sergeevich)

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», (d.belov@email.com)

В работе исследованы монофазные ионно-плазменные вакуумно-дуговые наноструктурные покрытия (Ti,Al)N-Ni, нанесенные на твердосплавные пластины TT10K86 и BK6. Металлический компонент Ni, не взаимодействует с (Ti,Al)N и блокирует рост образующихся зародышей, что позволяет наноструктурировать покрытие, уменьшив размер кристаллитов со 120 – 100, для однофазного TiN, до 13 нм при изменении концентрации металла от 0 до 26 %(ат.). При этом увеличивается твердость покрытий с 23-25 ГПа до 50-52 ГПа с одновременным сохранением их вязкости, о которой можно судить по относительной работе пластической деформации, достигающей значения 70%.

Полученные покрытия характеризуются коэффициентом трения порядка 0,44, когезионным характером разрушения и отсутствием полного истирания покрытий вплоть до 90 Н. Так же приведены результаты исследований физико-механических, трибологических свойств полученных покрытий. Исследована термическая стабильность покрытий системы (Ti,Al)N-Ni вплоть до температур 800°C, как в вакууме, так и на воздухе.

Стойкостные испытания по резанию стали 35ХГСА твердосплавным инструментом с разработанными покрытиями показали более чем в 2,5 увеличение срока их эксплуатации по сравнению с базовым покрытием на основе нитрида титана

The work covers studying of single-phase (Ti,Al)N-Ni coatings prepared by an ion-plasma vacuumarc method deposited on carbide plates TT10K8b (SNUN 120408) and VK6. Metallic component Ni do not interact with (Ti,Al)N. These elements become arranged along the nucleus boundaries in the resulting nitride phase, impeding nuclei growth and reducing the grain size of the ceramic component. Adding metal into the coating reduces the nitride phase crystalline grain size from 120 - 100 for single-phase TiN to 13 nmfor a broad range of copper content (from 0 to 26 at.%). Coating hardness increase from 23-25 GPa (typical for TiN) to 50-52 GPa.

The obtained coatings are characterized by a coefficient of friction in the order of 0.44, cohesive nature of destruction and lack of complete coatings abrasion up to 90 N. The results of investigations of physical-mechanical, tribological properties of coatings obtained. The thermal stability of the (Ti, Al)N-Ni coatings was investigated up to temperatures of 800 C in a vacuum and in air.

Cutting resistance tests on steel 35HGSA by hard alloy tools with the developed coatings showed more than 2.5 increase in their lifetime compared to the base coating based on titanium nitride.

Методика исследований

Осаждение покрытий осуществляли на установке ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения с тремя испаряемыми катодами, оснащённой сепараторами капельной фазы, в атмосфере реакционного газа азота ($P_{N2} = 3*10^{-3}$ Па). При получения покрытий (Ti,Al)N-Ni использовали катоды

из сплавов BT5 и с памятью формы на основе никелида титана (50 ат.% Ti и 50 ат.% Ni) и комбинированные из сплава BT5 со вставкой из Ni. Ток испаряющей дуги (I) на катодах из сплава BT5 во всех процессах оставался постоянным (120+/-5 A). На катодах, содержащих никель, он изменялся от 120 до 160 A, отрицательное напряжение смещения (U_b), подаваемое на подложку, варьировалось от -80 до -160 B. Время напыления покрытий составляло 90 минут, их толщина была в пределах 3,9-4,1 мкм.

Покрытия TiN-Ni характеризуются значительно большими значениями твердости, чем TiN, возрастающей с 20-22 до 52-54 ГПа по мере увеличения концентрации Ni до 8 % (ат.) соответственно, а затем уменьшалась до 22-24 ГПа для покрытий, содержащих 26%(ат.) Ni. Это, по видимому, связано с уменьшением размера кристаллитов TiN с 100-120 до 14 нм, при увеличении содержания никеля до 26%(ат.), однако следует отметить, что наблюдаем спад в твердости может быть связан с увеличивающимся содержанием мягкого пластичного металла и развивающейся пористости. Значения коэффициентов $H \cdot E^{-1}$ и $H^3 \cdot E^{-2}$ для покрытия TiN- до12 % (ат.)Ni достигают величин 0,104 и 0,567ГПа, что говорит о значительном сопротивлении упругой и пластической деформации при относительной работе пластической деформации 70-75%.

Химический состав и энергия связи элементов фаз покрытия были исследованы на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) РНІ 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Исследование элементного состава покрытий осуществлялось также методом электронной Ожеспектроскопии (ЭОС) на установке "PHI-680" фирмы "Physical Electronics". Послойное распыление материала проводилось пучком ионов Ar⁺ энергией 1 и 2 кэВ со скоростью порядка 5 и 20 нм/мин, разворачиваемого в растр 1×1 мм при угле падения 60 град. Концентрацию Ni в покрытиях (Ti,Al)N-Ni варьировали в пределах от 0 до 26 %(ат.) за счёт использования различных катодных систем и изменения тока дуги, испаряющей никельсодержащий катод.

Оценку адгезионной/когезионной прочности в системе «покрытие – подложка» проводили методом царапания по результатам разрушения образцов при определенной нагрузке. Исследования осуществляли на приборе Revetest (CSM Instruments, Швейцария). Изучаемую поверхность царапали алмазным индентором типа Роквелла с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке. Были определены критические нагрузки: L_{c1}, которая обозначает момент появления первой трещины, и L_{c3}, соответствующая полному истиранию покрытия до подложки. В процессе исследования измеряли акустическую эмиссию (AE), силу трения индентора (FF), коэффициент трения (µ), глубину погружения индентора (h), проводили микроскопические наблюдения характера разрушения покрытий вдоль царапины [1].

Термическая стабильность нанокристаллических материалов является одним из самых проблемных их свойств. В силу их неравновесного состояния при нагреве, в силовых полях, при других видах воздействия в наноструктуре могут происходить процессы, приводящие к её деградации и изменению свойств материала.

Для ее оценки полученное наноструктурное покрытие (Ti,Al)N-Ni подвергалось термическому воздействию в вакууме 10⁻³ Па при температурах 600 °C, 700 °C, 800 °C в течение 1 часа.

Жаростойкость наноструктурного керамикометаллического покрытия на подложках из сплава ВК6 оценивали по увеличению массы образца вследствие его окисления на воздухе в электропечи в алундовом тигле (<u>ГОСТ 6130-71</u>). Температура проведения исследований составляла: 600, 700 и 800°С. Продолжительность эксперимента была 1,5 часа. Привес образцов определяли на аналитических весах GR-202 (AND) с точностью до 10^{-4} г. с периодичностью один раз каждые 3, 5 и 10 минут в течении первых 20, 40 и 60 минут соответственно

Результаты и их обсуждение

Измельчение структуры, в ходе формирования нитридной фазы Ni располагается по границам зародышей и ограничивает возможность их роста, и наличие в покрытии мягкого пластичного никеля

влияет на трибологические свойства композитного покрытия (Ti,Al)N-Ni, в частности, снижая силу трения и уменьшая коэффициент трения.

Так, средняя величина коэффициента трения твердого сплава без покрытия составляет 0,72 – 0,75; с покрытием TiN – 0,58; с наноструктурированным покрытием (Ti,Al)N-Ni – 0,45. Это говорит о хорошей трибологической адаптируемости покрытия за счет наличия никеля, оказывающего смазывающее действие во время трения.

Важнейшим свойством любого покрытия является его адгезионная/когезионная прочность в системе «покрытие-подложка», исследованная нами методом измерительного царапания.

На рисунке 1 приведены характерные для полученного покрытия (Ti,Al)N-Ni результаты измерения FF, µ, AE, h. Смена прерывистого контакта при скольжении индентора по поверхности первых и вторых образцов на непрерывный происходит соответственно при L_{c1} порядка 9H, что приводит к резкому повышению уровня AE и сопровождается образованием первых трещин и началом отделения от краёв царапины микроскопических частей покрытия.



Рисунок 1 – Результаты измерительного царапания покрытия (Ti,Al)N -8 %(ат.)Ni, проведенного для изучения адгезионной/когезионной прочности: параметрические зависимости h (1), AE (2), μ (3), FF(4) от приложенной нагрузки на индентор и длины царапины

Это подтверждается оптическим изображением области разрушения покрытий (рисунок 2 б, в). По мере нарастания нагрузки происходит их когезионное разрушение, проявляющееся в образовании множества диагональных трещин на дне царапины и фрагментировании покрытия без отделения крупных сколов и его отслаивания от подложки (рисунок 2 в), что объясняется наноразмерной структурой исследуемых покрытий и сдерживанием роста трещин разветвленной сетью границ зерен. Это определяет, помимо высоких значений твёрдости, сохранение вязкости материала керамикометаллического покрытия (Ti,Al)N-Ni, о которой судили по относительной работе сопротивления пластической деформации [2]. Для исследуемых покрытий эта величина, как отмечалось выше, лежит в пределах от 65 до 75 %. Эти же покрытия имеют высокое значение параметра H³·E⁻² характеризующего сопротивление пластической деформации.

По мере постепенного истирания покрытий с увеличивающейся нагрузкой на индентор коэффициент трения и сила трения равномерно возрастают (рисунок 2). При нагрузке L_{c3} 64,4 Н зафиксировано локальное истирание до подложки, о чём свидетельствует появление на дне царапины участков с металлическим блеском (см. рисунок 2 г). При этом наблюдается изменение интенсивности роста FF и μ .



Рисунок 2 – Фотографии царапины на поверхности покрытия (Ti,Al)N - 8 %(ат.)Ni при нагрузках на индентор: a) 8,4 H ; б) 14,2 H ; в)48,2 H; г) 64,4 H; д) 72,3H; е) 90,0 H

Представленные выше результаты по измерительному царапанию позволяют сделать вывод о когезионном механизме разрушения исследуемых керамико-металличеких наноструктурных покрытий, отличающегося от характерного для покрытий TiN разрушения при аналогичных испытаниях – по адгезионному механизму, с отделением крупных фрагментов от подложки [3].

Существенное влияние на высокую адгезионную прочность, когезионный характер разрушения исследуемых керамикометаллических покрытий оказывает, по-видимому, отсутствие заметного макронапряжённого состояния изучаемых вакуумно-плазменных конденсатов [4]. Оно характеризуется растягивающими макронапряжениями, определенными методом $\sin 2\psi$, от 85 ± 40 до 120 ± 40 МПа для керамикометаллических покрытий (Ti,Al)N-Ni (от 2,8 до12% (ат.)).

Термическая стабильность

Результаты исследования структуры покрытий после термической обработки приведены в таблице 1. Характерным изменением в них является понижение микродеформаций при нагреве образцов выше 700 °C, что свидетельствует об уменьшении концентрационных неоднородностей и дефектности кристаллической решётки ТiN в области действия напряжений, соответствующей размеру кристаллита. Период решётки нитрид титана не изменяется вплоть до 700 °C. При дальнейшем росте температуры наблюдается его увеличение. Одновременно с этим неизменным в пределах погрешности измерений остаётся размер зерна нитридной фазы покрытия, что связано, повидимому, с тем, что никель, введённый в покрытие, капсулирует её зерно, затрудняя тем самым процессы рекристаллизации.

Характеристики	Температура отжига, °С						
субструктуры TiN	0	600	700	800			
Параметр решетки, Å	4,2388 ± 0,0007	$4,2392 \pm 0,0005$	4,238 ± 0,0003	4,2420 ± 0,0005			
Размер блоков D, нм	$11,5 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,4$	$12,1 \pm 0,6$	19,5 ± 0,6			
Микродеформации, %	$0,22 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,4$	$0,08 \pm 0,01$			

Таблица 1 – Изменение параметров субструктуры покрытий (Ti,Al)N-12%(ат.)Ni при высокотемпературном отжиге

Это говорит о том, что структура данных покрытий при отжиге вплоть до 700 °С является термостабильной. Выше данной температуры при 800 °С наблюдается некоторое увеличение размеров зерна, что свидетельствует о том, что в системе начались рекристаллизационные явления.

Об отсутствии заметных изменений в структуре и составе покрытий при термическом воздействии до температуры 800 °C свидетельствуют также значения их твёрдости, изменяющиеся в пределах погрешности измерения до 51-53 ГПа для покрытия (Ti,Al)N-12 %(ат.)Ni. После термической обработки при температуре 800 °C наблюдается уменьшение твёрдости до значения 30 – 31 ГПа, сопровождаемое увеличением размеров блоков и уменьшением микродеформаций.

Важным фактором долговечности работы изделий при высоких температурах является обеспечение покрытием стойкости к высокотемпературному окислению композиции покрытиеоснова (жаростойкости).

Результаты исследования жаростойкости керамикометаллических покрытий представлены на рисунке 3. Начальная масса исследованных покрытий, оцененная по объёму сформированного слоя, составляла около 0,013-0,011 грамм.



Рисунок 3 – Кинетика окисления образцов из сплава ВК6 без покрытия (1) и с покрытием (Ti,Al)N-12 %(ат.)Ni (2,3,4) на воздухе при температурах 600 °C (1,2), 700°C (3) и 800°C (4)

Как видно из рисунка 3, вплоть до 800 °С включительно, образец с керамикометаллическим покрытием (Ti,Al)N-12 %(ат.)Ni окисляется на воздухе незначительно, прирост массы составил менее

0,005 кг/м² за 1,5 часа. В образцах отожженных при температурах 600 и 700 °C на поверхности концентрация кислорода составила более 64 %(ат.), азота менее 10 и 5 %(ат.) соответственно. При этом следует отметить, что в составе покрытия после окисления при температуре 800 °C полностью отсутствует азот, а соотношение концентраций кислорода и металлических элементов свидетельствует о наличии в покрытии оксидной фазы TiO₂.

Заключение

- 1. Установлен когезионный механизм разрушения наноструктурных покрытий (Ti,Al)N-Ni (от 2,8 до12% (ат.)). Определены критические нагрузки, характеризующие появление первой трещины (13,5-14,2 H), а также локальное истирание покрытия до подложки (61,9-64,4 H). Полного истирания покрытий не происходит вплоть до нагрузки 90 H, что говорит о их высокой адгезионной прочности.
- 2. Исследуемое наноструктурное керамикометаллическое покрытие (Ti,Al)N-Ni характеризуется термической устойчивостью структуры и состава при нагреве вплоть до 800 °C и жаростойкостью до 800 °C.

Цитируемая литература:

- 1. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Тi-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантантов/ Д.В. Штанский, М.И. Петржик, И.А. Башкова, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко, Е.А. Левашов// Физика твердого тела. 2006. Том 48, № 7, с. 1231 1238.
- 2. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers/ Yaomin Zhou, Reo Asaki, We-HyoSoe, Ryoichi Yamamoto, Rong Chen, Akira Iwabuchi// Wear. 1999. Vol. 236, p. 159.
- V.N. Anikin, I.V. Blinkov, A.O. Volkhonskii, N.A. Sobolev, S.G. Tsareva, Ion-plasma Ti-Al-M Coatings on a Cutting Hard-Alloy Tool Operating under constant and Alternating-Sign loads, Russ. J. Non-Ferrous Met., 2009,50(4), p424-431.
- 4. 19.M.Bromark, M. Larson, P.Hedenqvist, M.Olsson/ PVD coatings for tool applications: Tribological evaluation //Surf.Eng.-1994.-V.10.-P.205-214.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ SiO₂/CdO@CdS И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ. Бирюков А.А., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю

Россия, СФТИ НИТГУ, E-mail: abba1983@mail.ru

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES SiO₂/CdO@CdS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC PROPERTIES.

Biryukov A.A., Svetlichniy V.A., Gotovtseva E.Yu.

Russia, SPTI National ResearchTomsk State University, E-mail: abba1983@mail.ru

In work is shown way of the syntheses nanoparticles sulfide cadmium stabilized monolithic porous material on base dioxide silicon. Composites $SiO_2/CdO@CdS$ exhibit a high photocatalytic activity. under irradiation ≥ 365 nm. Fotokatalitiz investigated by dint of expansion of Nile blue in alcoholic solution.

Пористый диоксид кремния благодаря своим физическим и химическим своиствам, в числе которых большая удельная поверхность, позволяет получать функциональные нанокомпозитные материалы различного состава, применяющиеся в качестве механических присадок, адсорбентов в

медицине и хроматографии, люминесцентных меток, в фотокатализе, полупроводниковых технологиях. Нами получены нанокомпозиты состава SiO₂/CdO@CdS, исследованы их спектрально люминесцентные, поверхностные и фотокаталитические свойства. Показана возможность использования синтезированных композитов для разложения органических загрязнений воды на примере нильского синего.

Композиты были получены в несколько стадий. На первом этапе получали композиты состава SiO₂/CdO золь гель методом по реакции гидролиза тетроэтоксисилана. В качестве порообразователя использовали полиэтиленгликоль ($M_w = 3500$). Прекурсор ацетат кадмия добавляли в систему после начала реакции гидролиза (в различных соотношениях). На втором этапе полученные композиты SiO₂/CdO подвергали механическому истиранию в агатовой ступке до размера частиц не более 200 мкм. Отдельно насыщали дистиллированную воду (V = 30 мл) газом сероводородом (H₂S) путем прямого барботирования его в H₂O. Насыщенный раствор делили на три равные части, далее к раствору добавляли по 0,5 г порошков SiO₂/CdO, плотно закупоривали и выдерживали в течение суток. Далее порошки промывали дистиллированной водой и сушили при 100 °C в течении часа. В результате получался композитный материал, где для части оксида кадмия происходило замещение кислорода серой с образованием CdS, (CdO + H₂S \rightarrow CdS + H₂O; Δ Gp = -127 КДж/моль).

Образование наночастиц CdS подтверждено данными УФ-видимой спектроскопии. На рисунке 1 приведены спектры возбуждения образцов, которые имеют характерную для полупроводников $A^{II}B^{VI}$ структуру. Край полосы возбуждения CdS (аналога поглощения) для всех образцов находятся в диапазоне короче 500 нм. Из полученных спектров был рассчитан средний размер наночастиц CdS, который составил 5,5 5,8 и 6,5 нм для образцов 1, 2 и 3, таблица 1. Наряду с этим показано, конечные композиты представляют из себя, бинарную систему, где ядром являются частицы CdO, а оболочкой служат частицы CdS (CdO@CdS) распределенные в матрице SiO₂. Удельная поверхность для синтезированных композитов SiO₂/CdO@CdS лежит в диапазоне от126 до 60 м²/г.



Рис. 1 Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{воз}$ = 390 нм) образцов SiO₂/CdO@CdS: 1, 2 и 3 таблица 1

SiO ₂ /CdO@Co	dS				
№ образца	Sуд(BET), м2/г	Объём пор, см3/г	Размер пор, нм	Syд(T-plot), м2/г	D, нм
-		-		(микропоры)	
1	124	0.75	24,1	13,8	5,5
2	126	0.70	22,3	22,2	5,8
3	60	0.61	27,2	67,5	6,5

Таблица 1 Основные характеристики синтезированных композиционных материалов SiO₂/CdO@CdS

Исследование фотокаталитической активности композитов SiO2/CdO@CdS

Отмечено, из водного раствора по отношению к HC для синтезированных образцов SiO₂/CdO@CdS характерна высокая сорбционная способность, в то время как из спиртового высокой сорбционной способности не наблюдается. В связи с чем, фотокаталитическое разложение HC на синтезированных композитах, проводили из спиртовых растворов.

<u>Методика эксперимента</u>: в стеклянные пробирки, содержащие 10 мл спиртового раствора HC ($C_{\rm hc} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л) добавляли 8 мг порошка композита и облучали люминесцентной УФ лампой (6 W) с максимумом спектра излучения – 365 нм. Расстояние от УФ лампы до облучаемого раствора составляло 1 см. Время облучения УФ лампой 20÷240 мин. После облучения растворы центрифугировали в течение 5 мин, со скоростью 5000 об/мин для удаления катализатора. Фотораспад красителя оценивали по падению оптической плотности в максимуме длинноволновой полосы поглощения ($\lambda = 627$ нм).

На рисунке 2 представлены кинетические кривые фотодеградации HC из спиртовых растворов на катализаторах SiO₂/CdO@CdS. Все синтезированные композиты проявляют каталитическую активность, и уже через 60 мин облучения порядка 60 % красителя распадается. Фотодеградация HC в реализуемом эксперименте, притекает за 4 часа, то есть оставшиеся 40 % красителя фотодеградируют с гораздо меньшей скоростью. Подобное поведение деградации HC, возможно связано с образованием в растворе продуктов распада красителя, которые в свою очередь либо ингибируют процесс образования активных частиц ('OH или 'O₂'), либо приводят к их быстрой рекомбинации на продуктах распада.



Рис. 2 Деградации НС из спиртовых растворов под УФ - облучением в присутствии образцов –1, 2 и 3, таблица 1. Сорбция НС из спиртового раствора SiO₂/CdO@CdS без облучения – образец 1, таблица 1.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ.

студ. 4 курса Бобрынина Е.В., проф., д.т.н., Толочко О.В, доц., к.т.н., Ларионова Т.В. wolffiria@mail.ru, ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», Санкт-Петербург, Россия.

Защита от магнитного излучения в современном мире является актуальной проблемой. Самый распространенный способ защиты на сегодняшний день это экранирование. Экранирование это процесс замыкания линий магнитного поля в толще материала обладающего высокой магнитной проницаемостью. Такими свойствами обладают материалы на основе железа. При необходимости работы в сильных магнитных полях рекомендуют использовать сплавы железо-кобальт, имеющие высокую индукцию насыщения, но в виду высокой цены используют данный материал редко.

Для изготовления магнитных поглощающих экранов целесообразно использовать композиционные материалы на основе металлонаполненных полимерных матриц, содержащих частицы ферромагнитных порошков. Получение и термическая обработка порошков железа и железо-кобальт являются многостадийными и дорогостоящими. Порошок, должен быть с узким распределением по размерам, с равномерным распределением компонентов и не должен содержать диамагнитных примесей. В виду этого предлагается более простой способ получения наполнителей.

В настоящей работе показана возможность получения порошковых материалов на основе железа легированных кобальтом методом термохимического синтеза. Сущность метода заключается в распылительной сушке водных растворов солей, последующем отжиге с целью их разложения и восстановлении оксидного порошка до металлического. Достоинствами метода являются - простота, отсутствие механического воздействия на металл, высокая чистота получаемого материала, гомогенное распределение компонентов. Полученные порошки были использованы в качестве наполнителей для композиционных материалов на основе полимерных матриц, исследованы их структура и магнитные свойства.

Температура для термической обработки выбиралась по результатам ТГА. При помощи рентгенофазового анализа исследовался фазовый состав образцов. Морфология частиц с помощью СЭМ.

По данным термогравиметрического анализа была выбрана температура отжига 400°С, отжиг проходил в окислительной атмосфере с целью удаления летучих компонентов. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1. На дифрактограмме 1 после отжига наблюдаются пики соответствующие оксиду железа. Далее проводилось восстановление порошка в атмосфере водорода при температуре 650°С 1 час с медленным охлаждением в печи, на дифрактограмме 3 присутствуют только пики железа.



Рис. 1. Рентгенограммы порошка железа. (1) -нитрат железа, (2)-оксид железа, (3)-восстановленные порошки железа.



Рис.2. Микрофотографии порошков. СЭМ. (а) – состав 100% Fe, (б) – состав 90% Fe- 10% Co, (в) – состав 70% Fe- 30% Co, (г) – состав 50% Fe- 50% Co.

На рис. 2 приведены микрофотографии полученных порошков. Исследования СЭМ показали, что с увеличением содержания кобальта форма частицы меняется от округлой к граненой, при неизменном размере частиц.

Методом термохимического синтеза были получены порошки железо-кобальт разного состава, с равномерным распределением компонентов, не содержащих диамагнитных примесей. Вследствие чего они могут быть использованы в качестве наполнителя для создания композиционного материала на полимерной основе. Такие композиционные материалы могут быть использованы для защиты от электромагнитного излучения экранированием, в электронике, радиотехнике, а также в ряде изделий специального назначения.

ПЛАВИЛЬНАЯ ПЫЛЬ – НАНОПИГМЕНТ ДЛЯ СТРОЙМАТЕРИАЛОВ

Буторина И. В, Федотова Е. С.

Россия, СПбГПУ, butorina_irina@mail.ru

The characteristics of the melting dust formed in steelmaking units and at shimmering of molten ferrous metals such as specific formation, chemical and particulate composition are given. It is shown that melting dust is the most dangerous component comprising dust emissions of metallurgical enterprises. Organization of its efficient capture will make the complicated ecological situation in the metallurgical centers significantly healthier, and it will be cost effective because collected dusts can be considered as a marketable product as a superfine iron oxide pigment for coloring concrete and other building materials.

Под плавильной пылью понимают пыль, образующуюся при различных операциях с расплавами металлом: переливах, рафинировании и литье. На долю этой пыли приходится около 50% всех пылевых выбросов металлургических комбинатов. Основной особенностью этой пыли является ее дисперсность на наноуровне и химический состав, в основу которого входят оксиды различных тяжелых металлов. Эти факторы превращают плавильную пыль в высокотоксичное вещество, которое из-за малых своих размеров глубоко проникает в дыхательные пути человека, насыщая ткани токсичными оксидами тяжелых металлов. С другой стороны благодаря своему составу уловленная плавильная пыль и черной и цветной металлургии, могла бы использоваться в качестве пигментов для красок и бетонов. Химический и дисперсный состав плавильной пыли зависит от множества факторов, среди которых: химический состав расплава, его температура и температура , контактирующей с ним газовой фазы. В таблице 1 приведены дисперсный и химический став пыли, отходящей от сталеплавильных печей. Пробы пыли для проведения анализа взяты на газовых трактах плавильных печей непосредственно перед газоочисткой.

Вид печи	d ₅₀ , мкм		Химический состав						
		F_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	SiO ₂	ZnO	S
Мартеновская	0,01-0,3	86,4	1,94	2,26	1,16	0,47	5,9	1,1	1,2
Конвертерная	0,01- 0,5	58	0,48	10,6	0,9	1,68	13,9	2	0,19
Электродуговая	0,5-1,0	53	0,78	11,5	11,45	нд	0,1	14,8	1,0

Таблица 1.Химический и дисперсный состав плавильной пыли

Как видно из таблицы дисперсный состав пыли, отходящей от сталеплавильных печей, находится пределах наноуровня. Благодаря этому составу пыль может рассматриваться как пигмент, что улучшает свойства красителя. Дисперсный размер природного ультратонкий железооксидного пигмента составляет 5-15 мкм. Основной составляющей сталеплавильной пыли является высший оксид железа гематит F₂O₃, благодаря чему, уловленная пыль имеет коричневую окраску, как и все железооксидные пигменты. Учитывая, что помимо гематита в состав плавильной пыли входят и другие оксиды железа: вюстит и магнетит, имеющие черный окрас, и чем больше в пыли этих оксидов,, тем более густой коричневый тон имеет плавильный пыль. Кроме того в состав плавильной пыли входят оксиды других металлов: Al₂O₃, ZnO. Оба этих оксида являются основой других пигментов Al – серебристого, а ZnO – белого. Их присутствие в сталеплавильной пыли придает ей более светлые тона. Наличие в сталеплавильной пыли значительного количества оксидов кальция и кремния – основных составляющих бетонов, обеспечивает сродство ее с бетонной основой. Вредной составляющей в плавильной пыли является сера, наличие которой в строительных материалах уменьшает их прочность, но количество серы во всех видах пыли невелико и вряд ли может существенно изменить свойства бетонов. Повсеместное внедрение систем внедоменной десульфурации чугуна обеспечивает значительное снижение содержания серы в сталеплавильной пыли.

Наиболее пригодна для использования в качестве пигмента плавильная пыль, образующаяся в процессах перелива жидкого металла. В данном случае происходит испарение расплава и конденсация его паров в холодном воздухе. При таких условиях концентрация паров металла над расплавом мала, что снижает размер капель конденсата, а следовательно и дисперсный размер частиц пыли. Расчеты с помощью уравнения Максвелла показывают, что в этих условиях генерируется однородная по составу ультратонкая пыль размером не более 0,1 мкм. При сливе чугуна по литейному двору доменного цеха на каждую тонну жидкого металла в окружающую среду выбрасывается до 1,4 кг пыли, а при заливке чугуна в конвертер непосредственно в атмосферный воздух поступает 0,5 кг пыли на тонну выплавленной стали. Большинство мировых крупных металлургических комбинатов с полным металлургическим циклом производят около 7млн. т чугуна и 10 млн т стали, а следовательно от неорганизованных источников доменного и сталеплавильного цехов в окружающую среду и теряемой как ценное сырье.

В последнее время металлургические предприятия РФ стали включать в свои экологические программы мероприятия по улавливанию неорганизованных выбросов плавильной пыли. Они предусматривают установку локальных или общих укрытий над сливными желобами доменных печей. Газы, образующиеся под укрытиями, подаются в современные матерчатые карманные фильтры, обеспечивающие улавливание пыли с эффективностью не менее 99,9 %. Олнако уловленная пыль в данном случае загрязнена углеродной спелью, которая представляет собой пластинчатые углеродные частицы, образующиеся над расплавом чугуна в результате возгонки содержащегося в нем углерода. Для ее улавливания перед матерчатыми фильтрами необходимо устанавливать циклонные аппараты. Углеродная спель является хорошим сырьем для производства графитовых смазок и графитовых электродов. Кроме того она может использоваться в качестве наполнителя при изготовлении различных покрытий для стройиндустрии: красок, эмалей, обоев, пленок и панелей. Такие покрытия уменьшают проникновение электромагнитных излучений в жилые и производственные помещения. Для локализации выбросов при заливке чугуна в конвертер, его отделяют от печного пролета специальными дверями, а затем осуществляют аспирацию и очистку образующейся там атмосферы в газоочистных установках, смонтированных на крыше цеха. Для раздельного сбора железооксидной пыли и углеродной спели здесь тоже необходимо использовать двухступенчатую очистку в циклон- матерчатый фильтр. Улавливаемая этой системой плавильня пыль может быть использована в качестве пигментов не только для бетонов, но и для красителей. Электроплавильные печи являются мощным генератором плавильной пыли. В них в пыли угорает от 2 до 10 % садки. За большинством электродуговых печей установлены матерчатые пылеуловители, которые с достаточной эффективностью улавливают эту пыль. Количество пыли плавильной пыль, уловленной за электродуговыми печами может составлять 6-9 кг/т электростали. Цена на железооксидного пигмента для бетонов колеблется в пределах 70-100 рублей за килограмм. При такой цене обустройство всех неорганизованных выбросов плавильной пыли системой локализации и очистки не только позволит резко сократить загрязнение окружающей среды выбросами высокотоксичной пылью, но и быстро окупив реконструкцию, сможет лавать предприятию большую прибыль, которая даже без учета реализации пыли плавильных печей, может составить 40 мил. долларов США в год.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ В ПРОЦЕССЕ ИЗНОСА:

АДАПТИРУЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Вайнштейн Д.Л.

Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», <u>d_wainstein@sprg.ru</u>

Wear resistance increasing during wear: adaptive nanostructured wear resistant coatings Dmitry Wainstein

The up-to-date metals cutting technology is aimed on maximal application of high speed dry cutting that increases productivity and lowers costs on pollution of production area and environment by coolants. The tools have to operate in very hard tribological conditions: local heating of tool surface up to 1000 °C together with high contact stresses. The traditional approach of tool materials design aimed on maximal strength and hardness of outer working layers with passive wear resistance can not provide satisfactory lifetime. The alternative approach of tools operating time improvement is presented in the report: ion plasma nitride-based coatings on high speed steels or carbide tool substrate that generate protective secondary structures on the wear surface during operation.

The report demonstrates features of transformations in chemical composition, electronic and atomic structure of the wear surface on various stages of tool operation obtained by a complex of surface analysis techniques: X-ray photoelectron and Auger spectroscopy (XPS, AES) including Auger microscopy; High resolution electrons energy losses spectroscopy (HREELS); Extended electron energy losses fine structure (EELFS); Secondary ions mass spectroscopy (SIMS). There is shown the necessity to increase initial disequilibrium of adaptable wear resistant coatings including nanostructuring and formation of multilayer nanolaminate nitride-nitride coatings that provide formation most resistant oxide phases through "natural selection". The mechanisms of anomalous decreasing of heat conductivity of nanolaminate nitride-metal coatings at 5 - 15 nm thickness of layers are presented additionally.

Ключевая тенденция современной обработки металлов резанием заключается в максимальном использовании высокоскоростного сухого резания для повышения производительности и уменьшения затрат, связанных с загрязнением производственных помещений и окружающей среды вследствие применения смазочно-охлаждающих жидкостей. При этом инструмент оказывается в очень жёстких трибологических условиях: локальный разогрев поверхности до 1000 °C в сочетании с высокими контактными напряжениями вызывают интенсивное взаимодействие вещества на поверхности инструмента с обрабатываемым материалом И атмосферой. Традиционный подход к инструментальным материалам, связанный с достижением максимальной прочности и твёрдости наружных рабочих слоёв и пассивным сопротивлением процессам износа, в данных условиях не обеспечивает приемлемые эксплуатационные свойства вследствие формирования на поверхности продуктов износа с худшими по сравнению с исходным материалом свойствами (вторичные структуры 1 рода [1]). Динамика износа подобного инструмента показана на рис. 1, кривая 1.



Рис. 1. Схема динамики износа традиционного (TiN — кривая 1) и адаптирующегося наноструктурированного ((TiCrAl)N — кривая 2) покрытий.

Однако возможно конструирование покрытий с составом, обеспечивающим формирование в зоне износа вторичных структур с лучшими, чем у исходного материала, свойствами [1, 2]: большей твёрдостью, меньшими коэффициентами трения и теплопроводности. Такие вторичные структуры (вторичные структуры 2 рода) позволяют растягивать во времени как область приработки, так и область установившегося износа (рис. 1, кривая 2). Этот альтернативный подход повышения износостойкости инструмента на основе быстрорежущих сталей и твёрдых сплавов на основе WC с нанесёнными на поверхность ионно-плазменными нитридными покрытиями, обеспечивающий формирование на поверхности защитных неравновесных трибооксидов в процессе износа при взаимодействии с атмосферой и обрабатываемым материалом в условиях высоких температур и механических контактных напряжений, будет обсуждён ниже.

Малая скорость износа на установившейся стадии связана с локализацией трибологических процессов в тонких поверхностных слоях покрытия. Поэтому для их изучения следует применять методики с хорошей локализацией по глубине. Такие возможности предоставляют методы электронной спектроскопии с информационной глубиной 3 — 10 атомных слоёв. Исследования проводились на спектрометре ESCALAB Mk2 (VG, Великобритания) при вакууме 2·10⁻⁸ Па с использованием комплекса методов анализа поверхности: рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии (XPS, AES), включая Оже-микроскопию; спектроскопии потерь энергии медленных электронов высокого разрешения (HREELS); анализа протяжённой тонкой структуры потерь энергии электронов (EELFS) [3]; масс-спектроскопии вторичных ионов (SIMS). Параметры регистрации спектра оптимизировались для достижения оптимального разрешения и соотношения «сигнал-шум».

Требования к исходному состоянию покрытий

Адаптирующиеся покрытия конструируют с использованием подходов неравновесной термодинамики [4, 5]. Для обеспечения максимальной гибкости системы, обеспечивающей формирование благоприятных вторичных структур, исходное покрытие должно быть максимально неравновесным, но, разумеется, сохранять при этом хорошие механические свойства. Эта неравновесность достигается химическим составом покрытия и его наноструктурированием. Химический состав покрытия должен обеспечивать генерацию достаточно широкого спектра оксидов, из которых в процессе селективного износа отбираются обладающие наибольшей твёрдостью и меньшими по сравнению с исходным покрытием коэффициентами трения и теплопроводности. Наноструктурирование облегчает диффузию элементов из покрытия в зону износа и блокирует распространение трещин от поверхности вглубь покрытия. Наиболее эффективны наноламинатные многослойные покрытия с толщинами слоёв различного состава не более 15 нм: благодаря очень коротким диффузионным путям они выступают как единая термодинамическая система при сохранении высоких механических свойств индивидуальных слоёв.

Приработка. Начало формирования защитных оксидов

Стадия приработки является наиболее агрессивной по своему внешнему воздействию на режущий инструмент. Она во многом определяет дальнейшее поведение инструмента при резании. Защита от накопления повреждений является первой и наиболее значимой функцией покрытия на этой стадии. В этой связи фазовый состав и структура трибооксидов имеет важнейшее значение.

На рисунке 2 показаны изображения в характеристическом излучении О KLL₅₁₂ (a) и О KLL_{508.5}, N KLL_{377.5} (б) зоны износа передней грани концевой фрезы с наноламинатным многослойным покрытием (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N после резания в течение 15 с. Кинетические энергии Оже-линий О KLL (508.5 eV) и N KLL (377.5 eV) соответствуют Al₂O₃ и нестехиометрическому сложному нитриду. Режущая кромка фрезы и зона износа представлены на рисунке 5, а. Подробная картина распределения оксидов алюминия и нестехиометрических нитридов в зоне износа показана на рисунке 5, б. Полученное изображение позволяет представить распределение фаз в зоне износа. Тончайшие пленки оксидов алюминия отделены между собой островками нестехиометрического нитрида, отличающегося по своему химическому составу от основной массы нитридного покрытия. Эта картина соответствует самой начальной стадии трибоокисления. В этот момент мы можем наблюдать различные стадии окисления, как распада

нитрида и формирования метастабильной фазы, так и полного окисления. Пленки трибооксидов динамически возникают и уносятся с поверхности трения. Характерная толщина этих оксидов, определённая двумя методами: по изменению соотношения интенсивностей характеристических линий и глубинным профилированием — составляет 1.9 нм после 15 с резания, а после 30 с возрастает до 2.7 нм. Несмотря на столь малую толщину, эти оксиды являются эффективной защитой.



Рис. 2. Оже-микроскопия поверхности концевой фрезы с покрытием (TiAlCrSiY)N/(TiAlCr)N после 15 с резания. а — картина распределения кислорода (линия O KLL 512 эВ); б — синтезированное изображение: розовый — O KLL 508.5 эВ, зелёный — N KLL 377.5 эВ, соответствующая неравновесному нитриду.



Рис. 3. Координация атомов в оксидных областях, определённая методом EELFS: а — 15 с резания, б — 30 с.

На рисунке 3 представлены Фурье-трансформанты спектра потерь энергии от оксидной области на поверхности многослойного покрытия на ранней стадии износа после 15 (а) и 30 (б) с резания. Межатомные расстояния в ближайших координационных сферах можно определить по положению пиков на графике. Точная аттестация типа межатомных расстояний осуществляется на основании информации о фазовом составе покрытия и продуктов износа и имеющихся кристаллографических данных для этих фаз. На начальной стадии резания в течение 15 с формируются смесь оксидов Al и Si со структурой муллита. После 30 с резания процесс формирования оксидов развивается, увеличивая разнообразие оксидов на поверхности износа. Наблюдается формирование сапфироподобной фазы Al₂O₃ и сильно дефектного оксида хрома Cr₂O₃.

Установившийся износ.

Динамическая генерация вторичных защитных плёнок на поверхности износа продолжается и на стадии установившегося износа. Их толщина достигает 100 ... 150 нм. На этой стадии происходит адаптация вторичных оксидных плёнок путём селективного износа: из множества образующихся оксидов поливалентных металлов, входящих в состав покрытия, на поверхности остаются более прочные, а менее прочные удаляются из контактной зоны. Рассмотрим эти процессы на примере многослойных наноламинатных покрытий (AlTiCr)N/WN и (AlTiCr)N/NbN [6].



На рис. 4 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры от поверхности износа на стадии установившегося износа с результатом синтеза пиков индивидуальных соединений по базе фотоэлектронных спектров программы UNIFIT 2007 [7]. На рис. 4, а линия W4d_{5/2} при 243.1 эВ соответствует WN. Энергии связи в оксидах больше, чем в нитриде, вследствие большей полярности химической связи. Компоненты с энергиями связи 248.1 и 254.7 эВ соответствуют WO₂ и WO₃. Наиболее сильный пик соответствует трибооксиду WO₃ с очень низким коэффициентом трения [8]. Следовательно, его количество максимально на поверхности лунки износа. Таким образом, в результате процессов адаптации трибосистема подбирает наиболее подходящие к текущим трибологическим условиям структуру и состав вторичных плёнок. Аналогичные процессы наблюдаются и для других компонентов покрытия. На рисунках 4, б — д представлены фотоэлектронные спектры поверхности кратера износа на инструменте с наноламинатным покрытием TiAlCrN/NbN. Видно, что на поверхности происходит интенсивное трибоокисление атомов металлов, входящих в покрытие, под воздействием высокой температуры и механических напряжений при контакте покрытия со стружкой, образуя оксид титана TiO_2 и поливалентные оксиды Cr и Nb. Интенсивность трибоокисления различна для каждого металла, входящего в комплексный нитрид. Титан превращается в ругил TiO₂, его доля на поверхности 62.0% при 38.0% в нитриде (рис. 4, д). Nb, интенсивно окисляясь при высоких температурах, формирует 45.0% NbO и 28.0% of Nb₂O₅ (рис. 4, б). Сг окисляется, образуя 28.0% Сг₂О₃ и 39.0% СгО₂ (рис. 4, в). По данным XPS и EELFS, 70.0% А1 в нитриде окисляется (рис. 4, г) с образованием сапфиро-подобной фазы Al₂O₃. Все эти твёрдые оксидные плёнки с низким коэффициентом трения и меньшей по сравнению с исходным покрытием теплопроводностью хорошо защищают покрытие и основной материал инструмента от накопления механических и тепловых повреждений при относительно малой толщине, составляющей единицы десятки нанометров.

Механизмы аномального снижения теплопроводности в наноламинатных покрытиях TiAlN/Ag

Снижение теплопроводности наноламинатных покрытий может осуществляться не только с помощью формирования трибооксидов на поверхности износа, но и направленным формированием многослойной наноламинатной структуры «нитрид-металл».

При исследовании серии образцов наноламинатных покрытий типа TiAlN/Ag с различной толщиной индивидуальных слоёв (см. Таблицу 1) была установлена зависимость теплопроводности от толщины индивидуальных слоёв Ag (Рис. 5). При толщине серебряного слоя меньше 30 нм теплопроводность нанокомпозита становится меньше, чем у однослойного нитридного покрытия. Для объяснения этой аномалии были проведены исследования особенностей электронной структуры этих покрытий методами XPS и HREELS.

№ образца	Кол-во парных слоёв	Буферный слой TiAlN, нм	Толщина слоя TiAlN, нм	Толщина слоя Ag, нм	Общая толщина покрытия, нм
3BL	3	150	150	150	1050
6BL	6	150	150	15	1140
6BL*	6	100	40	40	580
35BL	35	150	15	15	1050

Таблица 1. Параметры микроструктуры исследованных покрытий TiAlN/Ag.



Рис. 5. Изменение теплопроводности наноламинатных покрытий TiAlN/Ag в зависимости от толщины металлического слоя.



Рис. 6. Величина сдвига фотоэлектронных линий в зависимости от толщины серебряного слоя: а — размерный сдвиг остовного уровня Ag 3d; б — размерный сдвиг валентного уровеня Ag 5s и изменение его относительной интенсивности; в — фотоэлектронные спектры валентной зоны.

На рис. 6 показаны размерные сдвиги [9, 10] остовных (а) и валентных уровней серебра в зависимости от толщины серебряных слоёв. Видно, что положение энергетических уровней нелинейно зависит от толщины слоя. Особо важными являются трансформации валентной зоны вблизи уровня Ферми (рис. 6, б, в). С уменьшением толщины снижается общая интенсивность линии валентной зоны и в большей степени — концентрация электронов вблизи уровня Ферми. Таким образом, при уменьшении толщины слоя уменьшается степень металличности Ag, снижающая теплопроводность. При этом по данным HREELS снижается интенсивность плазмонов, ответственных за теплоперенос электронным газом.



Рис. 7. Спектры фононных потерь (а) и изменения энергий акустических (LA, TA1, TA2) и оптических (TO1, TO2) фононных мод. в — схема теплопередачи в системе «металл-нитрид-металл»

На рис. 7 показаны спектры фононных потерь от слоёв Ag, полученные методом HREELS. С уменьшением толщины слоёв происходит снижение интенсивности продольной акустической моды фононных колебаний, ответственных за решёточный теплоперенос, с ростом поперечных акустических и оптических мод.

Снижение интенсивности плазмонов и продольных фононов, разумеется, снижают теплопроводность серебра. Однако наибольшую роль в наблюдаемом снижении теплопроводности играют границы раздела диэлектрических и металлических слоёв, на которых происходит смена механизмов передачи тепловой энергии с фононной на плазмонную и обратно. При этом значительная часть теплового потока отражается от границ, что снижает общую теплопроводность системы. В многослойных наноламинатных нитрид-нитридных покрытиях, например, (AITiCr)N/WN, изменение теплопроводности с уменьшением толщины слоёв не наблюдалось.

Заключение.

Наноструктурированные и в особенности наноламинатные покрытия на основе сложных нитридов показывают хорошую работоспособность при высокоскоростном сухом резании как относительно легко обрабатываемых конструкционных материалов типа стали 45, так и труднообрабатываемых (инструментальные стали с твёрдостью 55 — 60 HRC, нержавеющие стали аустенитного класса, никель-алюминиевые сплавы для лопаток газовых турбин) благодаря развивающимся на поверхности процессам адаптации, что позволяет повысить производительность металлообработки и снизить нагрузку на окружающую среду благодаря исключению СОЖ из технологических процессов.

Наноламинатные системы «металл-нитрид» могут использоваться в качестве твёрдых износостойких теплозащитных покрытий.

Вместе с тем следует отметить, что адаптирующиеся покрытия оптимизируются под определённые обрабатываемые материалы и режимы обработки, и по мере улучшения свойств в этой узкой нише закономерно снижается их универсальность не только по обработке других материалов с иными свойствами, но и по отклонениям в параметрах резания.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 11-02-93981-ИНИС-а и № 14-08-00472-а, РНФ № 14-12-00170.

Литература

1. N.A. Bushe, Tribo-Engineering Materials, Practical Tribology, World Experience, Series International Engineering Encyclopedia, Vol. 1, Science & Technique Centre, 1994, pp. 21–29

2. И.С. Гершман, Н.А. Буше "Реализация диссипативной самоорганизации поверхностей трения в трибосистемах" Трение и износ. 1995. Т. 16. № 1. С. 61-70.

3. D.L. Wainstein, A.I. Kovalev. Fine determination of interatomic distances on surface using extended energy-loss fine structure (EELFS) data: peculiarities of the technique, Surface and Interface Analysis 34 (2002) 230-233

4. G.S. Fox-Rabinovich, J.L. Endrino, M.H. Agguire, B.D. Beake, S.C. Veldhuis, A.I. Kovalev, I.S. Gershman, K. Yamamoto, Y.Losset, D.L. Wainstein, A. Rashkovskiy. Mechanism of adaptability for the

nano-structured TiAlCrSiYN-based hard physical vapor deposition coatings under extreme friction conditions. Journal of Applied Physics. 2012, 111, 064306

5. G. Fox-Rabinovich, A. Kovalev, M.H. Aguirre, K. Yamamoto, S. Veldhuis, I. Gershman, A. Rashkovskiy, J.L. Endrino, B. Beake, G. Dosbaeva, D. Wainstein, Junifeng Yuan, J.W. Bunting. Evolution of self-organization in nano-structured PVD coatings under extreme tribological conditions. Appl. Surf. Sci. 297 (2014), 22-32

6. A. Kovalev, D. Wainstein, G. Fox-Rabinovich, S. Veldhuis, K. Yamamoto. Features of selforganization in nanostructuring PVD coatings on base of polyvalent metal nitrides under severe tribological conditions. Surface and Interface Analysis, 2008, vol. 40, issue 3-4, 881-884

7. <u>http://www.uni-leipzig.de/~unifit</u>

8. A. Erdemir, A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxidesto Tribol. Lett. 8(2000), 97 - 102

9. Anatoly I. Kovalev, Dmitry L. Wainstein, Alexandr Yu. Rashkovskiy, Anna Osherov, Yuval Golan. Size shift of XPS lines observed from PbS nanocrystals. Surface and Interface Analysis, Volume 42 (2010) Issue 6-7, 850 – 854

10. A.Kovalev, D. Wainstein, A. Rashkovskiy, Y. Golan, A. Osherov, N. Ashkenasy, Complex investigation of electronic structure transformations in Lead Sulfide nanoparticles using a set of electron spectroscopy techniques, Vacuum 86 (2012) 638-642

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАЕМОСТИ НАНОПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

¹Гаршин А. П., ²Богданов С. П., ³Панаморенко В. А.

Россия, ¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, ²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ³ООО «ВИРИАЛ»

Аннотация. В данной статье представлены результаты процесса спекания в аппарате высокого давления ДО-138 нано- и микропорошка карбида кремния. Порошки SiC использованы как в чистом виде, так и с нанесенными на них нанопокрытиями на основе титана и нитрида титана.

¹Garshin A. P., ²Bogdanov S. P., ²Ponamorenko V. A.

Annotation. This paper presents the results of process sintering (high- temperature sintering) into apparatus high-pressure DO-138 of nano- and micro-powder of silicon carbide. The powders SiC are used as in the pure state, and with put on them nano-coating on a basis titanium and titanium nitride.

1. Введение

Начало XXI века ознаменовалось революционным развитием нанотехнологий и наноматериалов. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине). Анализ роста инвестиций, количества публикаций по данной тематике и темпов внедрения фундаментальных и поисковых разработок позволяет сделать вывод о том, что в ближайшие 20 лет использование нанотехнологий и наноматериалов будет являться одним из определяющих факторов научного, экономического и оборонного развития государств.

Также стремительно растет интерес к некоторым конструкционным наноматериалам. В настоящее время получают нанопорошки таких соединений, как Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, B_4C , WC, TiC, TiN и др., которые благодаря их особенным свойствам можно активно использовать для совершенствования композиционных материалов конструкционного назначения, в том числе твёрдых сплавов и специальной оксидной, нитридной и карбидной керамики.

2. Цель и объекты исследования

Целью настоящей работы – определение спекаемости нано- и микропорошков карбида кремния и исследование некоторых свойств спеченных образцов (плотность, микротвёрдость, пористость, износостойкойсть).

В качестве объектов исследования использовались порошок нанокарбида кремния с удельной поверхностью, равной 16500 м²/кг (рис. 1 а), политипный состав: α -SiC + β -SiC; S _{УД} = 16500 м²/кг; Si _{СВОБ.} = 0,92 %; сод. О₂ = 2,23 %; сод. N₂ = 1,05 % [1-3]* и микропорошок технического карбида кремния фракции M5, полученный на абразивном заводе по стандартной технологии [4].

3. Методика исследования

Спекание порошков проводили в аппарате высокого давления ДО-138, использовали контейнеры из кальцита с графитовыми нагревателями. Режимы спекания варьировались: давлением от 3,0 ГПа до 7 ГПа, температура от 1400 до 1700°С, время от 3 до 10 с. [5-7]. На исходные образцы нано- и микропорошков SiC были нанесены покрытия титана и нитрида титана по методике, описанной в работе [8]. Они также были спечены в тех же условиях и по тем же режимам, что и исходные (неплакированные) порошки. Таким образом, ставилась также цель исследовать влияние плакирования порошков SiC титаном и нитридом титана на некоторые свойства спёков. Из спёков шлифованием изготавливали цилиндрические пластины.

Плотность (р) спеченных образцов определялась гидростатическим взвешиванием. Микротвердость (H_µ) измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с алмазной пирамидой при нагрузке 0,981Н (ГОСТ 9450-76). Пористость (σ) поликристаллических образцов рассчитывали по измеренной плотности и теоретической плотности монокристаллов SiC, равной 3,21 г/см². Износостойкость (R) оценивали по массе материала снятого с пластины при абразивном износе. Для эксперимента использовались прибор 9В120, предназначенный для определения абразивной способности микропорошков, контртелом служила планшайба из корундовой керамики 22XC. В качестве абразива использовали микропорошок карбида кремния марки КЧ зернистости 40/28 мкм. Время испытания каждого образца составляло 15 минут (1125 оборотов планшайбы). Износостойкость рассчитывалась как убыль массы с единицы поверхности испытуемого образца за выбранный промежуток времени.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3. Для обработки, полученных спектров использовали программу «Crystallographica Search-Match».

4. Результаты исследования и дискуссия

На рис. 1 приведены фотографии порошков нано-SiC. Видно, что исходный материал (рис. 1, а) представляет собой полидисперсную смесь с широким распределением по размерам из микрочастиц (монокристаллов) размером 3-6 мкм и агрегатов 1-4 мкм, состоящих из частиц менее 100 нм. Зёрна порошков, плакированных титаном и нитридом титана с содержанием металла в порошке 15 % по массе, показаны на рис. 1, б, в). Таким образом, расчётная толщина покрытия составляла менее 4 нм.

Термодинамический анализ по программе «Thermain» показал, что во всём диапазоне исследованных температур в системе Si-C-Ti стабильными фазами являются TiC и TiSi₂, что подтверждено обнаружением их методом рентгенофазового анализа на поверхности порошка плакированного при 700° C титаном (рис. 2). Азотирование такого материала при 900° C приводит к образованию плёнки TiN (рис. 3).



Рис. 1. Зёрна исходного нано-SiC (а), плакированные Ті (б) и плакированные ТіN (в).

Результаты спекания различных материалов на основе SiC представлены в таблице 1. Как видно из таблицы и рис. 4 (а) традиционный микропорошок карбида кремния M5, при спекании образует достаточно пористый спёк. На фотографиях полученных шлифов серые поля - фаза SiC, черные поля – пустоты (поры, дефекты зёрен, трещины в пластинах). При шлифовке спёк легко разрушается, с поверхности выкрашиваются зёрна карбида кремния, что приводит к образованию поверхности с высокой шероховатостью. Получить хороший шлиф на таком материале было весьма сложно. Материал обладает низкой плотностью, твёрдостью и имеет самый большой износ при испытании на истирание.

В свою очередь, нано-SiC спекается в более плотное поликристаллическое тело, твёрдость его почти в два раза, а износостойкость в полтора раза превосходят показатели пластины, спечённой из микропорошка М5. Использование различных режимов спекания показало (табл. 1), что для достижения максимальных механических свойств, требуется давление 3,5-4,0 ГПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к резкому возрастанию остаточных напряжений в спёке и образованию в нём трещин. В результате значительно возрастает неоднородность свойств полученных спёков при общем ухудшении механических свойств.



Рис.2. Сравнение рентгеновских спектров нано-SiC плакированного Ti (1) со спектром исходного нано-SiC (2) и стандартами TiSi₂, TiC.



Рис.3. Сравнение рентгеновских спектров нано-SiC плакированного TiN (1) спектром исходного нано-SiC (2) и стандартом TiN.

co

Плакирование зёрен карбида кремния соединениями титана позволяет получать спёки с наибольшей плотностью, до 3,49 г/см². Структура спёков из зерна M5; плакированного Ti и TiN практически не отличается (рис. 4 (б) и 4 (в)). Отдельные зёрна SiC (серый тон на рисунках) связаны между собой титансодержащими фазами (белый фон) в виде тонких, не более 1,5 мкм, прослоек. Пористость (чёрный тон) значительно меньше, чем у пластин из чистого SiC. В объёме спёков присутствуют области размером до 20-30 мкм из титановых соединений. Области, содержащие фазу TiN, обладают максимальной твёрдостью до 20 ГПа. Благодаря такой структуре абразивный износ

этих пластин из плакированных порошков ниже. Причём, пластины с фазой TiN, как более твёрдые, имеют износ на 45% меньше, чем пластины с фазами TiC и TiSi₂.

Вид	материала	Реж	Режим спекания Свойства спёков		Свойства спёков			
Тип SiC	Тип покрытия	T, °C	Р, ГПа	t,c	ρ, г/см ²	Н _µ , ГПа	σ, %	R, г/см ²
Микро-	Без покрытия	1600	3,5-4,0	10	3,14	5,0-7,0	2,2	0,060
порошок	Плакирован Ті	1600	3,5-4,0	10	3,40	8-12	-	0,035
M5	Плакирован TiN	1600	3,5-4,0	10	3,38	10-18	-	0,025
Нано-		1600	3,0	10	3,17	10-13	1,2	-
порошок	Без покрытия	1600	3,5-4,0	10	3,10-3,21	11-14	0-4	0,045
		1700	6,0-8,0	10	2,70-3,01	7-14	9-16	-
	Плакирован Ті	1600	3,5-4,0	10	3,42	9-12	-	0,013
	Плакирован TiN	1600	3,5-4,0	10	3,49	17-20	-	0,014

Табл. 1. Режимы спекания и свойства спечённых образцов различных материалов на основе SiC.



Рис.4. Шлифы пластин спечённого зерна микропорошка SiC M5; не плакированного (а) и плакированного Ti (б), TiN (в).





Структура пластин, спечённых из порошков нано-SiC, плакированных титаном и нитридом титана, также одинакова. При этом различить на шлифе зерна SiC и титановые фазы (они выглядят однородным светлым полем) не удаётся. Пластины имеют однородную мелкокристаллическую структуру. Абразивный износ у них в три раза ниже, чем у пластин из чистого нано-SiC и в два раза ниже, чем у пластин из плакированного микропорошка M5.

Анализ полученных шлифов позволяет сделать вывод, что зёрна карбида кремния плакированного соединениями титана в процессе сжатия при температуре 1600⁰С более подвижны относительно друг друга, чем зёрна без покрытия. Это позволяет достигнуть более плотной укладки

зёрен в материале. Положительный эффект в создание плотнейшей упаковки вносит и тот фактор, что использованный в работе образец нано-SiC на самом деле имел полидисперсный состав.

Использованные для плакирования карбида кремния соединения титана сами являются твёрдыми тугоплавкими материалами. Высокая активность титана по отношению к SiC позволяет химически связать зёрна последнего за счёт образования между ними промежуточных слоёв из соединений титана. В результате, образующаяся керамика обладает высокой плотностью, твёрдостью и износостойкостью. Износостойкость синтезированных композитов на основе нано-SiC в 4,5 раза выше, чем у поликристаллического материала на основе микропорошка карбида кремния.

5.Заключение

Проведено исследование процесса спекания чистых (без покрытий) микро- и нанопорошков карбида кремния и влияния на спекание нанесённых на эти порошки покрытий в виде титана и нитрида титана на процесс спекания и на свойства получаемых спёков. Таким образом, получены как поликристаллические, так и композиционные материалы на основе карбида кремния. Изучено влияние дисперсности исходного карбида кремния, а также влияние плакирования исходных порошков SiC титаном и нитридом титана на некоторые свойства получаемых спёков.

Установлено, что спекаемость нанопорошка карбида кремния осуществляется при прочих равных условиях более успешно и получаемые при этом спёки отличаются более высокой плотностью, твёрдостью и более низкой пористостью по сравнении с образцами, получаемыми из микропорошков технического карбида кремния. Однако использование однофазных материалов для получения поликристаллических образцов не позволяет добиться высоких технических показателей. Поэтому наиболее перспективным направлением дальнейшего конструирования материалов на основе карбида кремния является создание различных композиций. Использованный в данной работе подход – предварительное, перед спеканием, плакирование порошков различными плёнками позволяет достаточно равномерно распределить наполнитель между зёрнами основной фазы SiC. Применение метода йодного транспорта [8], в свою очередь, позволяет плакировать как микро-, так и нано порошки.

По результатам проведённых исследований предполагается разработка рекомендаций по возможному практическому использованию полученных таким способом материалов. Исследуемые нанопорошки карбида кремния можно рекомендовать эффективно использовать для производства из них методом спекания в аппаратах высокого давления изделий повышенной плотности, микротвёрдости, износостойкости и прочности.

*Авторы выражают глубокую благодарность создателям данного нанопорошка SiC д.т.н. Галевскому Г. В. и д.т.н. Рудневой В. В. за предоставленную возможность поработать с их материалом.

Литература

1. Руднева В. В. Физико-химическая аттестация наноразмерного порошка карбида кремния / В. В. Руднева // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 20 – 22.

2. Руднева В. В. Совершенствование плазмометаллургической технологии производства нанопорошков карбида кремния. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук. – 2009. – 42 С.

3. Руднева В. В. Исследование морфологии и размера частиц нанопорошков карбида кремния с использованием электронной микроскопии / В. В. Руднева, Г. В. Галевский, Е. К. Юркова // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. -2009. - № 3. – С.32 – 37.

4. Гаршин А. П., Федотова С. М. Абразивные материалы и инструменты. Технология производства. СПб.: Изд-во Политехн ун-та. – 2008. – 1010 с.

5. Синтез сверхтвёрдых материалов: В 3 Т. 2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы / отв. Ред. Н. В. Новиков. Киев: Наукова думка, 1986. – 264 с.

6. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко [и др.] под ред. Н. В. Новиков. Киев: Наукова думка, 1989. – 192 с.

7. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко [и др.] под ред. Н. В. Новиков. Киев: Наукова думка, 1993. - 255 с.

8. Богданов С. П. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. – 2011, т. 37, № 2, - с. 229 – 237.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Герасимова Л.Г, Николаев А.И., Маслова М.В, Щукина Е.С.

SYNTHESIS OF NANO-SIZE TITANIUM DIOXIDE Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Россия, г. Апатиты. gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences.

A method for the production of titanium dioxide with characteristics corresponding to the brand of photocatalytical TiO₂ - P25. When exposed to sunlight for 1.5-2.5 hours, the synthesized titanium dioxide samples acquired a dull-brownish hue suggesting a photochemical reaction with evolution of monoatomic oxygen reducing Ti^{4+} - Ti^{3+} . The proposed technology affords alloying the titanium precursor and, respectively, titanium dioxide, making unnecessary the addition of active components during the synthesis process due to their presence in the feed materials. The technology of photoactive dioxide production can be realized on unconventional titanium-rare metal raw materials, in particular, sphene concentrate produced at Apatit JSC.

Физико-химические процессы, в частности, фотохимический катализ с применением оксидов переходных металлов способны обеспечить деструкцию целого ряда токсичных химических отходов. В отечественной литературе вопрос получения таких материалов освещается во многих публикациях. Отмечается, что эффективным фотокаталитическим материалом является наноразмерный диоксид титана - TiO₂. За рубежом накоплен большой опыт синтеза, исследования свойств и применения порошков и плёнок диоксида титана. Так, добавка фотокатализатора TiO₂ в состав асфальта, тротуарной и отделочной плитки способствует очистке воздуха от вредных компонентов автомобильных выхлопных газов. Поверхность TiO₂ обладает гидрофильностью, которая наряду с фотокаталитической активностью, может поддерживаться УФ компонентом солнечного света так, что любые загрязняющие примеси на поверхности будут легко смываться дождевой водой. Несмотря на большое число публикаций, проблема синтеза нанопорошковых материалов на основе ТіО₂, в том числе модифицированных другими элементами, решена не полностью. В частности, основным химическим методом получения фотоактивного TiO₂, является золь-гель метод. Модифицирование его с целью повышения функциональных свойств в технологической схеме является отдельной операцией. Для достижения широких перспектив использования диоксида титана необходим поиск новых сырьевых источников и современных высокоэффективных технологий его получения.

В данном докладе представлены результаты исследований по синтезу титановых прекурсоров из оксихлоридных растворов, образующихся при взаимодействии минеральных титанатов (перовскит и сфен) с соляной кислотой, с последующим переводом их методом термолиза в диоксид титана.

О пригодности синтезированных в процессе проведения данной работы наноразмерных порошков TiO_2 для использования в качестве фотокатализатора судили по результатам сравнения их основных характеристик с характеристиками порошка P25 (Degussa AG, Германия). Этот фотокатализатор представляет собой чистый TiO_2 , состоящий из анатаза - примерно 80% и рутила - 20%, с удельной площадью поверхности 48,5 м²·г⁻¹ и размером частиц 20 - 50 нм. Чистый TiO_2 в любой его кристаллической модификации, фотоактивен при облучении УФ лучами. Активность снижается при естественном солнечном освещении. Увеличение фотоактивности TiO_2 достигается путем модифицирования (легирования) матрицы гидратированного прекурсора ионами Fe^{3+} , Nb^{5+} , Mo^{5+} , Ce^{4+} , Re^{5+} , V^{4+} . Физико-химический механизм процесса фотокатализа нами не рассматривается. Задача состояла в получении продукта близкого по свойствам диоксиду титана известной марки.

Оксихлоридные растворы титана(IV), которые являлись объектами исследования, были получены при взаимодействии с соляной кислотой минеральных концентратов перовскита (CaTiO₃.) и сфена (CaSiTiO₅.). Эти минералы в качестве изоморфных примесей содержат железо, ниобий, редкоземельные элементы (P3Э). Растворение концентратов проводили 35%-ной соляной кислотой в условиях термической (105-108°С) выдержки суспензии при перемешивании. В таблице 1 приведён состав растворов, полученных при разложении минеральных концентратов (содержание компонентов, г/л).

Таблица1. Состав раствора

Раствор	TiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	РЗЭ	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
«сфеновый»	95-105	65	0.2	0.5	0,5	3.8
«перовскитовый»	100-110	75	1,1	4,8	0,05	8.0

Для выделения титана(IV) в виде титансодержащего прекурсора выбран метод термического гидролиза солянокислотных растворов. Термогидролиз проводили в условиях кипения реакционной массы в течение 5-6 ч. Химизм процесса можно описать следующими реакциями:

TiOCI₂+H₂O=TiO(OH)CI+HCI; TiO(OH)CI+H₂O=TiO(OH)₂xH₂O+HCI.

Сложный вещественный состав растворов, наличие в них свободной соляной кислоты влияет на их стабильность (склонность к гидролизу) и соответственно на состав и строение формирующейся в условиях термического гидролиза твёрдой фазы. Нами показано, что при практически одном и том же содержании в исходном «перовскитовом» и «сфеновом» растворе титана(IV) и свободной соляной кислоты, показатель стабильности первого выше на 20-25%, скорость гидролиза соответственно ниже. Если учесть, что содержание хлорида кальция в них примерно одинаково, то влияние на устойчивость «перовскитовых» растворов и скорость формирования рентгеноаморфного гидратированного осадка оказывает присутствие комплексующих титан(IV) примесей ниобия и РЗЭ, количество которых значительно больше, чем в «сфеновых» растворах. С другой стороны в «сфеновых» растворах дополнительно присутствуют полимерные частицы кремнегеля, которые служат «затравкой», инициирующей образование твёрдой фазы, которая далее используется для получения диоксида титана. Присутствующие в исходном оксихлоридном растворе Nb^{5+} и Fe^{3+} , при гидролизе переходят в титановый осадок в виде гидроксидов. Они равномерно распределены в аморфной матрице TiO₂. В таблице 2 приведены данные по содержанию воды и летучих веществ в гидратированных осадках (определялось по результатам потерь веса осадков, прокаленных при 850°С), а также содержание примесей в полученном при этом диоксиде титана (Спектросканер MAKC-GV).

Характеристика	Соде	ППП,%				
осадка	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Nb_2O_5	CeO_2	
«сфеновый»	0.39	0.06	0.08	1.04	0.02	12.0
«перовскитовый»	0.16	0.04	0.19	2.52	0.02	6.5

Таблица 2. Состав диоксида титана

В таблице 3 приведены данные по изменению фазового состава модифицированных осадков, их удельной поверхности и размера в зависимости от температуры

Таблица 3. Изменение состава твердой фазы при термолизе

Гидратированный	Характеристика твердой фазы							
осадок	250 °C	Sуд/D	500 °C	Sуд/ D	850 °C	Sуд/ D		
«сфеновый»	Ам+а	209.4/10,6	А	54.0/28,5	A+r	47.9/32,1		
«перовскитовый»	Am+A+r	166.3/12,0	A+R	46.0/32,6	R+a	25.8/56,7		
P25	-	-	-	-		69,5/29,5		

(Ам-аморфный; А,а-анатаз много, мало; R,r- рутил много, мало)

При 250°С в твердой фазе сохраняется аморфная фаза. Размер частиц, который рассчитывали по формуле: $D = 6/S_{yr}\rho$, где ρ – плотность осадка, практически одинаковый, как для «сфеновых», так и для «перовскитовых» осадков - 10-12 нм. Повышение температуры до 500°С сопровождается формированием кристаллической структуры и уплотнением частиц кристаллитов. Причем с увеличением в осадке количества примесей (ниобий и железо) повышается их степень рутилизации. Дальнейшее повышение температуры до 850°С приводит к стабилизации структуры и к увеличению размера кристаллитов. «Сфеновый» диоксид титана практически полностью состоит из анатаза с размером частиц равным 32,1 нм. В «перовскитовом» диоксиде титана, содержащем примесь ниобия в количестве 2,5% по массе, количество анатаза незначительно, основная фаза – рутил с размером частиц – 56,7 нм. Дефектность поверхности частиц «сфенового» и «перовскитового» TiO₂ исследована с помощью БЭТ метода. Установлен общий объём пор и средний диаметр пор (таблица 4).

Таблица 4. Поверхностные свойства диоксида титана

Характеристика проб	Общий объём	Средний диаметр пор, нм		
	пор, см ³ /г	По БЭТ	По изотерме десорбции	
«сфеновый»ТіО2	0.215	17.20	18.40	
«перовскитовый»ТіО2	0.08	24.23	23.09	
P25	0,22	26,1	26.0	

На рисунке приведено SEM-изображение частиц (агломератов) «перовскитового» диоксида титана. Связь между частицами в агломерате основана, по-видимому, на их электростатическом взаимодействии.





Рис. SEM-изображение частиц диоксида титана: а - P25, б-«сфеновый»

Анализируя полученные результаты исследований можно констатировать, что найденные условия синтеза обеспечивают получение диоксида титана, размер частиц (диаметр) которого изменяется от 10 до 56 нм в зависимости от условий термолиза гидратированного осадка. Показано, что модифицирование титанового прекурсора и соответственно диоксида титана осуществляется без дополнительного введения активных компонентов в процессе синтеза, поскольку они присутствуют в исходных объектах, используемых для его проведения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО ГОТОВОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДА МАГНИЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ НАНЕСЕНИИ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

Голева Е.И., Бахтин С.В., Коренев М.В.

Российская Федерация, ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ei_goleva@mail.ru

Based on thestudies of the influence of the main physical and chemical characteristics of the magnesium oxide on the quality of the soil layer and, as a consequence, the quality of the finished anisotropic electrical-sheet steel - manufacturability (suspension viscosity, the indicator "bundle suspension" - no more than 5 %, adhesion, citric acid activity andparticle size), removal of unreacted magnesium oxide after the high temperature annealing, the quality of the soil layer, the level of magnetic properties (specific magnetic losses, magnetic induction) were determined the conditions for preparation and application of advanced grades of magnesium oxide with a lower cost, providing high technology suspension of magnesium oxide and a satisfactory quality of the finished products in their application.

Качество готовой электротехнической анизотропной стали (ЭАС) является интегральным параметром, включающим в себя магнитные свойства (удельные магнитные потери, магнитная индукция), качество поверхности (внешний вид, коэффициент сопротивления электроизоляционного покрытия, адгезия) и прочие потребительские характеристики [1].

Одним из материалов, применяемых в цикле производства ЭАС, и оказывающих наиболее значительное влияние на качество готовой продукции является оксид магния [2, 3].

На поверхность ЭАС перед высокотемпературным отжигом (ВТО), в процессе которого формируются требуемые структура и текстура готовой стали, наносят термостойкое покрытие на основе водной суспензии оксида магния. Основной целью нанесения термостойкого покрытия являются предотвращение сваривания витков при высокой температуре (до 1200 °C) и формирование грунтового слоя (форстерита Mg_2SiO_4), оказывающеговлияние,как на уровень магнитных свойств, так и на качество поверхности готовой ЭАС. Формирование грунтового слоя происходит в результате химических реакций (1) - (5):

$$Mg(OH)_2 \leftrightarrow MgO + H_2O$$
 (1)

$$Mg(OH)_2 + MgO \leftrightarrow Mg_2O^{2+} + 2OH^{-}$$
 (2)

$$SiO_2 + 2OH^- \leftrightarrow H_2SiO_3 + O^{2-}$$
 (3)

$$H_2SiO_3 + Fe \leftrightarrow FeSiO_3 + H_2$$
(4)

$$\operatorname{FeSiO}_3 + \operatorname{Mg}_2 \operatorname{O}^{2+} \leftrightarrow \operatorname{Mg}_2 \operatorname{SiO}_4 + \operatorname{Fe}^{2+}$$
(5)

Следует отметить, что в настоящий момент перед всеми металлургическими предприятиями остро стоит задача снижения себестоимости производимой продукции, в т.ч. за счет применения новых материалов, имеющих более низкую стоимость. В связи с этим, при производстве ЭАС

представляется актуальной задачей применение новых марок оксида магния с более низкой стоимостью и с техническими характеристиками, отличными от характеристик серийно применяемых марок.

В связи с этим в настоящей работе проведен анализ влияния основныхфизико-химических характеристик оксида магния на качество грунтового слоя и, как следствие, качество готовой ЭАСактивности по лимонному числу, гранулометрического состава и вязкости.

Методика

Для лабораторных и промышленных исследований были выбраны три марки оксида магния различных производителей (№ 1, № 2 и № 3), с более низкой стоимостью и с техническими характеристиками, отличными от характеристик серийно применяемых марок. Полученные результаты сравнивались с характеристиками и качеством длясерийно применяемой марки оксида магния.

При проведении работы оценивали как технологические характеристики различных марок оксида магния, так и качество металла, произведенного с их применением.

Активность по лимонному числу определяли по времени реакции избыточного к стехиометрическому количеству оксида магния со стандартным раствором лимонной кислоты.

Гранулометрический состав оксида магния контролировали на приборе «Mastersizer-2000».

На поверхность ЭАС из водной суспензии наносили слой оксида магнияопытных марок. Суспензии на основе оксида магния готовили в течение 50 минут при температуре 18°С и скорости перемешивания 3500 об/мин. Массовая концентрация суспензий составляла от 90 до 120 г/дм³. После окончания процесса приготовления замеряли динамическую вязкость суспензии на вискозиметре «НААКЕ» при скорости вращения шпинделя № 2 60 об/мин. Стабильность суспензии оценивали по объемному проценту расслоения суспензии при ее отстаивании в течение 20 минут в цилиндре объемом 100 мл.

Массовую долю гидратной воды в термостойком покрытии определяли на приборе «CW-800».

Формированиегрунтового слоя, во время лабораторных и промышленных исследований, проводили при ВТО в защитной азото-водородной среде при температуре выдержки до 1170°С.

Толщину грунтового слоя измеряли с помощью прибора «DELTASCOPE» MP-30.

Испытания магнитных свойств проводили на аппарате фирмы «Брокгауз» на одном образце размером 30х305 мм.

Морфологию и структуру поверхности исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Лабораторные испытания физико-химических характеристик и технологических свойств опытных марок оксида магния

Для комплексной оценки влияния оксида магния на качество готовой ЭАС был разработан интегральный параметр, учитывающий полный комплекс свойств готовой стали – технологичность (динамическая вязкость суспензии, показатель «расслоение суспензии» – не более 5 %, адгезия, активность по лимонному числу и гранулометрический анализ), удаление непрореагировавшего оксида магния после ВТО, качество грунтового слоя, уровень магнитных свойств (удельные магнитные потери, магнитная индукция). Значение интегрально показателя варьируется от 1 до 10. В ходе выполнения работы приняли, что образцы металла со значениями интегрального параметра от 10 до 8 обладают наилучшим качеством грунтового слоя, со значениями от 7 до 6 – удовлетворительным качеством, значения от 5 и ниже – неудовлетворительным качеством (не пригодны для использования при производстве ЭАС).

Результаты физико-химических испытаний опытных марок оксида магния и магнитных свойств опытного металла приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты физико-химических испытаний опытных марок оксида магния и магнитных свойств опытного металла

Марка оксида магния	Серийно применяемая	№ 1	<u>№</u> 2	№ 3
Активность по лимонному числу, с	71	71	64	71
Размер частиц, мкм:				
D ₁₀	0,869	1,448	1,392	1,202
\mathbf{D}_{50}	2,652	5,861	5,15	4,115
D ₉₀	11,546	16,249	18,453	21,01
Вязкость суспензии, сП	68	53	46	60
Расслоение суспензии, %	1	1	1	2
Массовая доля гидратной воды в термостойком покрытии, %	2,8	2,5	1,2	3,4
Удельные магнитные потери Р _{1,7/50} , Вт/кг	1,094	1,097	1,145	1,100
Магнитная индукция В ₈₀₀ , Тл	1,892	1,886	1,877	1,887

По результатам проведения лабораторных исследований отмечено следующее:

– образцы опытных марок и серийно применяемой марки имеют сравнимый уровень по показателю активность по лимонному числу;

- при исследовании гранулометрического состава отмечено, что на опытных марках по сравнению с серийно применяемой маркой показатель D_{50} , характеризующий суммарное объемное распределение частиц по размерам, выше, что может привести к ухудшению условий грунтообразования и пригару оксида магния к поверхности металла (дефект «несмытая окись магния»).

– образцы опытных марок № 1 и № 2 имеют низкую технологичность (низкая вязкость суспензии и высокое значение показателя «расслоение суспензии» – более 5 %);

при промывке образцов после ВТО непрореагировавшие остатки оксида магния марок № 2 и
 № 3 удалялись хуже с поверхности образцов, чем с образцов с оксидом магния марки № 1 и с образцов с серийно применяемым оксидом магния.

Удовлетворительное качество грунтового слоя на металле получено для образцов опытных марок оксида магния № 1 и № 3. На образцах, обработанных вышеуказанными марками оксида магния, сформировался плотный равномерный грунт (рис. 1) толщиной от 0,9 до 1,3 мкм.









Рис. 1. Внешний вид грунтового слоя на металле, обработанном с использованием серийно применяемого оксида магния (а), марки № 1 (б), марки № 3 (в)

Грунтовый слой образцов, обработанных оксидом магния марки № 2,имел дефекты-мелкие блестящиеточкис отсутствием грунта, «несмытая окись магния» (рис. 2, 3).Как показал расширенный анализ, причиной образования данного дефекта, явилось наличие в составах оксида магния марки № 2 соединений кальция (Са), которые при ВТО в процессе формирования грунтового слоя образуют легкоплавкие эвтектики (хрупкий стекловидный слой).



(a)



Рис.2.Дефект покрытия в виде «блестящих точек» (а) и его морфология (б)на поверхности металла, обработанного с использованием оксида магния марки № 2

Возникновение дефекта «несмытая окись магния» связано с низким уровнем гидратной воды в термостойком покрытии. При использовании опытного оксида магния марки № 2 уровень массовой доли гидратной воды в термостойком покрытии ниже на 1,6 %, чем для оксида магния серийно применяемого (1,2 % и 2,8% соответственно).



Рис.3. Внешний вид дефекта «несмытая окись магния» на металле, обработанном оксидом магния марки № 2

Для металла с неудовлетворительным качеством грунтового слоя толщина колеблется от 0,7 мкм до 1,2 мкм:

– по результатам испытаний магнитных свойств образцы с опытным покрытием из марок № 1 и № 3 имели уровень свойств, сопоставимый с образцами сравнения. Наихудшие свойства имели образцы с покрытием из оксида магния марки № 2: удельные магнитные потери Р_{1,7/50} составили 1,145 Вт/кг, магнитная индукция В₈₀₀– 1,877 Тл.

По результатам лабораторных испытаний получение удовлетворительных значений интегрального параметра отмечено при применении марок оксида магния № 1 и № 3 (рис. 4).



применяемый MgO

Рис. 4.Интегральный параметр качества готовой ЭАСпо результатам лабораторных исследований

На основании удовлетворительных результатов лабораторного моделирования опытных марок оксида магния № 1 и № 3 с их использованием были проведены промышленные испытания.

Промышленные испытания опытных партий оксида магния

По итогам промышленных испытаний, при обработкеопытными марками оксида магния № 1 и № 3 в чистом виде, установлено следующее:

- использование оксида магния марки№ 1 в чистом виде приводит к увеличению случаев сваривания витков рулонов при ВТО (рис. 5), что, по всей видимости, связано с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов в оксиде магния марки № 1. В процессе ВТО щелочные металлы (Na, K) плавятся, диссоциируют, образуют фазы эвтектического состава с температурой плавления ниже температуры нагрева при ВТО;

– на кромках рулонов, обработанных с использованием оксида магния марки № 3 в чистом виде, наблюдались дефекты: «несмытая окись магния», «крапчатость» (рис. 6).



Рис.5. Сваривание витков рулоновпри использовании оксида магния марки № 1 в чистом виде





Рис. 6. Внешний вид дефектов на металле, обработанном оксидом магния марки № 3 в чистом виде-«несмытая окись магния» (а) и «крапчатость» (б)

В связи с получением отрицательных результатов при использовании опытных марок оксида магния № 1 и № 3 в чистом видепроведена корректировка состава суспензии оксида магния. Обработку металла провели с использованием смесей опытных марок оксида магния с серийно применяемым оксидом магния в соотношении 1:1,25.

Дефектов, характерных для ЭАС, произведенной с применением опытных марок оксида магния № 1 и № 3 в чистом виде, после корректировки состава суспензии на готовой продукции не было отмечено. Качество поверхности, магнитные свойства и прочие технические характеристики металла, обработанногоопытными марками оксида магния после корректировки состава суспензии, и металла сравнениянаходились на одном уровне.

Значения интегрального параметра после корректировки для металла, обработанного смесями опытных марок оксида магния, и металла сравнения находятся на одном уровне (рис. 7).



Рис. 7.Интегральный параметр качества готовой электротехнической анизотропной стали (ЭАС), полученный по итогам промышленных испытаний оксида магния опытных марок № 1 и № 3 после корректировки

Учитывая более низкую стоимость опытных марок оксида магния № 1и № 3 по сравнению с серийно применяемыми, при сравнимом качестве производимой продукции, производство готовой ЭАС в ОАО «НЛМК» осуществляется с их использованием.

Выводы:

1 Проведено лабораторное и опытно-промышленное опробование новых марок оксида магния с более низкой стоимостью и с техническими характеристиками, отличными от характеристик серийно применяемых марок.

2 По результатам лабораторных и опытно-промышленных исследований определены условия приготовления и нанесения опытных марок оксида магния, обеспечивающие высокую технологичность суспензии оксида магния и получение удовлетворительного качества готовой продукции при их применении. 3 Применение оксида магния опытных марок № 1 и № 3 в смеси с оксидом магния серийно применяемым в соотношении 1:1,25 позволило снизить затраты на закупку оксида магния на 10,5 % и 3,3 % соответственно.

Список литературы

1 Казаджан Л.Б. Магнитные свойства электротехнических сталей и сплавов.- М.: ООО «Наука и технологии», 2000.- 224 с.

2 Кущев С.Б., Солдатенко С.А., Хрипушин С.А. и др. Влияние гранулометрического и химического состава MgO на структурно-фазовый и элементный состав грунтового слоя электротехнической стали// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2008.- № 6.- С. 1-6.

3 Пужевич Р.Б., Борисенко В.Г., Шварцман Л.А. Взаимодействие термоизоляционного покрытия с поверхностью электротехнической стали при высокотемпературном отжиге// Металловедение и термическая обработка металлов.-1986.- № 8.- С. 52-54.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Гольева Е.В.^{1,2}, **Толстикова** Д.В.¹, **Михайлов М.**Д.¹, **Дунаев А.А.**¹, **Соколов И.А.**² ¹ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения

ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия <u>Lenysik_net@mail.ru</u>

PREPARATION OF ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL CERAMICS BY HOT PRESSING OF NANOCRYSTALLINE POWDERS

Golyeva E.V.^{1,2}, Tolstikova D.V.¹, Mikhailov M.D.¹, Dunaev A.A.¹, Sokolov I.A.² ¹ Scientific and Technological Institute of Optical Material Science, VNTs S. I. Vavilov State Optical Institute, St. Petersburg, Russia;

> ²Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia Lenysik_net@mail.ru

Nanocrystalline yttrium aluminum spinel ($MgAl_2O_4$) powders were synthesized. A comparative analysis of morphological and structural properties of powders synthesized by different methods was conducted. Xray diffraction analysis showed that samples had pure phase of aluminum-magnesium spinel without any impurities. Scaning electon microscopy and static light scattering technique were used to study morfology and size of prepared nanopowders. Ceramic samples were prepared by hot pressing. LiF has been used as sintering additive. Their optical properties were investigated.

Поликристаллическая прозрачная керамика на основе алюмомагниевой шпинели (АМШ) MgAl₂O₄ является перспективным материалом для изготовления оптических элементов, благодаря высокой механической и термической прочности, что позволяет использовать ее в жестких эксплуатационных условиях при повышенных термических и механических нагрузках.

Современнная технология оптической керамики включает в себя получение слабоагломерированных нанопорошков, их дальнейшее компактирование и спекание. Критическими факторами, определяющими структуру и оптические свойства получаемых изделий, являются не только параметры стадий компактирования и спекания, но и состав, и качество исходных материалов.

При синтезе прозрачной керамики необходимо контролировать размер частиц, их форму, отсутствие жестких агломератов, химическую и фазовую чистоту.

Цель данной работы – синтез нанокристаллических порошкообразных прекурсоров алюмомагниевой шпинели (MgAl₂O₄) и получение из них объемных керамических образцов методом одноосного горячего прессования.

В настоящее время существует большое количество методов синтеза нанокристаллических порошков: газофазные, жидкостные и т.д. Каждый из этих типов имеет свои особенности, которые определяют возможность их применения в промышленной технологии.

В данной работе исследовались порошки АМШ, полученные следующими методами:

- 1) гидролизом изопропилатов Al-Mg;
- 2) соосаждением гидроксидов из сернокислых солей;
- методом Печини (золь-гель синтез в варианте разложения металлполимерных композиций);
- 4) методом Печини с использованием дополнительной термообработки в расплаве хлорида калия;
- 5) соосаждением гидроксокарбонатов.

Для всех синтезированных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был проведен сравнительный анализ морфологии. Для образцов, полученных из изопропилатов, наблюдались различия в зависимости от режима термической обработки образующейся при гидролизе смеси гидроксидов (см. рис.1). При медленном нагреве (от комнатной температуры со скоростью 10 °/мин) наблюдались сильное спекание частиц и появление крупных жестких агломератов.



Рис. 1. СЭМ – изображения $MgAl_2O_4$ после прокаливания смеси гидроксидов $Al(OH)_3 * Mg(OH)_2$ при 900 °C - 1,5 ч.: (слева) нагрев образца со скоростью < 10°/мин; (справа) быстрый нагрев

Согласно данным адсобционного исследования удельная поверхность порошка АМШ, синтезированного при быстром нагреве, примерно в два раза больше, чем при медленном. Изотермы адсорбции и десорбции представлены на рис. 2.



Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции для порошков, синтезированных гидролизом изопропилатов Al-Mg при медленном (слева) и быстром (справа) нагреве
Однако средний размер агломератов, согласно данным статического светорассеяния, в обоих случаях примерно одинаков (см. рис.3).



Рис. 3. Распределение частиц по размерам образцов MgAl₂O₄, синтезированных гидролизом изопропилатов Al-Mg

Сравнивая микроснимки образцов (см. рис.4), полученных стандартным и модифицированным методом Печини, можно сделать вывод, что разработанная модификация метода, включающая дополнительную термообработку в расплаве соли, позволяет получать порошки с более слабой агломерацией, чем при стандартном методе Печини.



Рис. 4. СЭМ – изображения образцов MgAl₂O₄, синтезированных методом Печини (слева) и в расплаве KCl (справа). Прокаливание геля при 800 °C 2 ч., вторичное прокаливание при 950 °C 2 ч

Модификация метода Печини также позволяет увеличить удельную поверхность порошков с 33 до 70 м²/г. На рис. 5 представлены изотермы адсорбции и десорбции образцов, полученных методом Печини и с использованием дополнительной термообработки в расплаве KCl.



Рис. 5. Изотермы адсорбции и десорбции для порошков, синтезированных стандартным (слева) и модифицированным (справа) методом Печини

Согласно данным СЭМ порошки АМШ, синтезированные методами (1) в режиме медленного нагрева, (3) и (5), состоят из сильно спеченных частиц.

Для всех образцов, синтезированных разными методами, был проведен рентгенофазовый анализ, который подтвердил во всех случаях образование алюмомагниевой шпинели как единственной кристаллической фазы, с размеров кристаллитов менее 50 нм. На рис. 6 изображена дифрактограмма образца MgAl₂O₄, синтезированного гидролизом изопропилатов Al-Mg.



Рис. 6. Дифрактограмма образца MgAl₂O₄, синтезированного из изопропилата

Из всех порошков методом горячего прессования в графитовой пресс-форме были изготовлены объемные керамические образцы. Режим прессования: T=1550 °C, p=50 МПа, время выдержки – 1 час. В качестве спекающей добавки использовался фторид лития (1% масс.). В результате были получены таблетки диаметром 15 мм и толщиной до 2 мм.

Измерение плотности керамических образцов проводилось методом гидростатического взвешивания. В качестве жидкости с известной плотностью использовался толуол. Результаты измерений свидетельствуют, что относительная плотность образцов находится в пределах 96-99 % от теоретической.

На основании данных спектров пропускания, снятых в ИК- диапазоне (длины волн от 2,5 до 9 мкм), можно сделать следующий вывод. Наилучшим пропусканием в ИК- области обладают керамические образцы, изготовленные из порошков, синтезированных из изопропилата (быстрый нагрев) и методом Печини. Максимум пропускания приходится на длину волны \approx 5 мкм и составляет по порядку величины \approx 50%. В видимой области спектра лучшим пропусканием обладают образцы, приготовленные из порошков, синтезированных из изопропусканием медленном нагреве.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ Ю.И.Гордеев, А.А. Лепешев, В.Б. Ясинский, А.С. Бинчуров Россия, ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», tms-mtf@rambler.ru

According to the research proposed preparation methods to ensure uniformity of distribution of nanoparticles (inhibitors) in terms of the cobalt binder and the formation of nanostructured fragments in hard metal composites. Study of microstructural parameters by scanning electron microscopy in combination with x-ray phase analysis indicates a high statistical homogeneity of the relative distribution of composite components (grain of tungsten carbide, titanium carbonitride, layer of metal binder and inclusions of nanoparticles).

Преимущественные отличия и особые свойства субмикронных порошков зачастую теряются в процессе изготовления компакта (при смешивании порошковых материалов, входящих в его состав, уплотнении при прессовании и спекании). Основными причинами снижения качества исходных компонентов композита являются проявление структурной неоднородности на всех стадиях технологического цикла, а самое главное, рекристаллизация в процессе спекания. Для сохранения на микроуровне свойств исходных субмикронных, наноразмерных частиц необходимо избежать или, по крайней мере, уменьшить их химическое взаимодействие и предотвратить рекристаллизацию – за счет применения ускоренного и «управляемого» нагрева при спекании, горячего изостатического прессования, электроразрядного компактирования, плазменного спекания под давлением, спекания с индукционным нагревом, электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС – *Spark Plasma Sintering* – *SPS*) и др. [1, 2]. Однако, реализация таких способов на практике требует применения специального оборудования, оснастки, имеет ограничения по производительности, сложности формы, габаритным размерам изделия, и т.д.

Известны эффективные, «экономичные» способы и технологические приемы, которые позволяют сохранять субмикронные карбидные зерна за счет предварительного введения в состав смеси добавок наночастиц керамики (оксидов, нитридов), которые играют роль ингибиторов либо нанесения защитных слоев этих наноразмерных материалов на порошки карбидов. Технологически допирование может быть реализовано механическим смешиванием или нанесением покрытия на каждую частицу карбида слоя нанокерамики. По нашему мнению, покрытие наночастиц защитным, либо легирующим ингибирующим слоем является эффективным стартовым методом, позволяющим получать объемные компакты с сохранением свойств исходных нанопорошков.

По результатам исследований предлагается способ предварительной подготовки и обеспечения однородности распределения нанопорошков – ингибиторов роста зерна по объему кобальтовой связки и формирования наноструктурированных фрагментов в твердосплавном композите за счет «внедрения» наночастиц в слой пластификатора. Для технологической реализации этого способа наноразмерные порошки оксидов алюминия (циркония) подвергаются предварительному ультразвуковому диспергированию в водном растворе поливинилового спирта до получения суспензии. Затем суспензия смешивается с порошками карбидов и производится совместный размол - смешивание до получения однородного распределения компонентов.

За счет предварительной ультразвуковой активации, диспергирования наночастиц в растворе поливинилового спирта, его пластифицирующих свойств и интенсивного ударного механического воздействия размольных тел, на поверхности карбидов формируется слой из наночастиц керамики. Полученную размолом-смешиванием спиртовую смесь (WC, WC-TiC, TiCN, нанокерамика) дошихтовывают порошком кобальта (никель-молибден) в нужной пропорции и дополнительно перемешивают, затем подвергают сушке с последующей грануляцией. Предложенное техническое решение позволяет упростить традиционную, наиболее широко применяемую технологию производства твердых сплавов, за счет совмещения операций смешивания – размола и распределения пластифицирования. Ho. самое главное. обеспечивается однородность модифицирующих добавок наночастиц оксидов по структуре твердосплавного композита в виде однородного плакирующего слоя на частицах карбида. При спекании наночастицы оксида алюминия, растворяясь в металле-связке, образует тонкий металлокерамический слой разделяющий зерна

карбида (рис. 1). Легирующие нанодобавки оказывают не только ингибирующее воздействие, но изменяют также параметры микроструктуры (средний размер карбидного зерна, средняя толщина прослойки связующего, смежность карбидных зерен, протяженность карбидных границ и др.), дисперсно упрочняют собственно прослойку связующего и повышают физико-механические и эксплуатационные свойства твердосплавного композита в целом [3]. Изучение микроструктурных параметров твердого сплава методами растровой электронной микроскопии в сочетании с использованием поэлементного анализа свидетельствует о высокой статистической однородности взаимного распределения компонентов композита (зерен карбидов вольфрама, титана, карбонитрида, прослойки металла-связки и модифицирующих добавок наночастиц) по объему (рис. 1, 2).



Spectru	С	Al	Ti	Co	W	Total
m						
Spectru	11.7	26.2	5.92	34.1	21.9	100.0
m 1	2	8		8	0	0
Spectru	15.1	46.2	7.52	4.24	26.8	100.0
m 2	5	7			2	0
Spectru	5.83	10.1	-	2.54	81.4	100.0
m 3		6			7	0

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения и элементный состав точечных спектров наноструктурированных твердых сплавов

Г15К6 - модифицированных наночастицами А	I_2O)3
--	--------	----

Spectrum	С	Al	Ti	Ni	Mo	Total
Spectrum	29.4		30.6	35.8	4.0	100.0
1	3	-	9	9	0	0
Spectrum	23.1		73.0		3.8	100.0
2	5	-	2	-	3	0
Spectrum	16.7		52.1	28.6	2.4	100.0
3	1	-	4	6	9	0
Spectrum	6 20	0.9	20.4	72.4		100.0
4	0.20	0	8	3	-	0
Spectrum	14.4		60.5	21.4	3.6	100.0
5	0	-	2	0	7	0
Spectrum	1 15	0.7	6.64	83.3	4.8	100.0
6	4.43	8	0.04	0	2	0
Spectrum			7 10	87.4	5.3	100.0
7	-	-	7.19	6	5	0

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения и элементный состав точечных спектров

наноструктурированных твердых сплавов TiCN – (Ni, Mo) модифицированных наночастицами (a) и характер распределения фазовых составляющих композита по объему (б)





Таким образом, материалы основы и покрытия двухфазных порошковых частиц (карбиды плакированные слоем нанооксидов) обеспечивают в итоге гомогенное по составу, однородности и равномерности распределение фаз по объему твердосплавного композита (рис 2б). Исследованные твердосплавные композиты, являются сложными функционально-градиентными материалами,

в которых, по крайней мере, одна фаза проявляет свойства наноматериала. Так как основа и материал наночастиц в покрытии распределены гомогенно, то и некоторыми свойствами модификатора можно управлять за счет изменения толщины слоя покрытия (зерна находятся на предсказуемом расстоянии). Характер взаимодействия частиц, энергию активации процессов гомогенезации при спекании можно также моделировать, прогнозировать и рассчитывать на стадии проектирования твердосплавного композита.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00508).

1. Андриевский Р.А., Глезер А. М. Прочность наноструктур // УФН. 2009. № 179:4. с. 337– 358.

2. Fang Z.Z., Wang X., Taegong R., Hwang K.S.,Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2009. № 27. P. 288-299.

3. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М.. // Перспективные материалы, №5, 2012, с. 76-88.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА БАЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ

НАНОМАТЕРИАЛОВ

Горынин И.В., Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Фармаковский Б.В., Кузнецов П.А. Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», mail@crism.ru

Gorynin I.V., Oryschenko A.S., Malyshevskiy V.A., Farmakovskiy B.V., Kuznetcov P.A.

Аннотация

В статье представлены возможности применения перспективных аддитивных технологий объемной лазерной наплавки и селективного лазерного спекания в машиностроении с целью создания деталей сложной формы и восстановительного ремонта изношенных элементов изделий различного назначения из металлических порошковых материалов. Показаны возможности технологической цепочки от производства металлических порошков до создания готовых покрытий и изделий на базе единого комплекса.

Abstract

The paper presents possibilities of using in engineering the advanced additive technology of volumetric laser cladding and selective laser sintering for complex parts creating and worn elements reconditioning of various purposes products from metal powder materials.

The possibilities of the technological chain from production of metal powders to finished coatings and products creating based on a single set.

Процесс послойного объединения строительного материала с целью создания реального объекта по спроектированной 3D модели называется аддитивной технологией (Additive Manufacturing (AM) или Additive Fabrication (AF)). В отличие от традиционных производственных технологий, которые основаны на принципе удаления лишнего материала, аддитивные технологии основаны на принципе добавления материала. При этом в результате технологического процесса остается только

готовое изделие без лишних отходов производства, что приводит к существенной экономии. Еще одним достоинством перед традиционными технологиями является то, что при помощи технологий 3D прототипирования можно изготавливать объекты любой формы и сложности. Также данные технологии являются экологически чистыми.

Технологии 3D прототипирования появились в конце 80-х годов прошлого века. Основоположником в этой области является компания 3D Systems, которая разработала первую коммерческую стереолитографическую машину – Stereolithography Apparatus (1986 г). До середины 90-х годов она использовалась главным образом в научно-исследовательской и опытно-конструкторской деятельности, связанной с оборонной промышленностью. Первые лазерные машины – сначала стереолитографические (SLA-машины), затем порошковые (SLS-машины), были чрезмерно дороги, выбор модельных материалов весьма скромный. Широкое распространение цифровых технологий в области проектирования (CAD), моделирования и расчетов (CAE) и механообработки (CAM) стимулировало взрывной характер развития технологий печати, и в настоящее время крайне сложно указать область материального производства, где в той или иной степени не использовались бы 3D принтеры.

На сегодняшний день востребованы аддитивные технологии, которые в качестве строительного материала используют металлопорошковые композиции различных сплавов, а рабочим инструментом является лазерное излучение. Такие технологии относят к области прецизионной порошковой металлургии и служат в ряде случаев единственным инструментом реализации преимуществ при автоматизированном создании, восстановлении и обработке объемных материалов и изделий практически любой формы и степени сложности, используя процессы объемного спекания и наплавки металлопорошковых композиций под действием лазерного излучения. Следует еще раз подчеркнуть, что процессы являются преимущественно безотходным и реализуется за один технологический цикл. Особенно выигрышным является их использование применительно к технологиям получения новых материалов, которые позволяют решать сложный комплекс технических и технологических задач по созданию конструкционно-функциональных элементов, эксплуатирующихся в особо жестких условиях. Наноразмерные структуры конструкционных материалов открывают уникальные возможности для получения нового уровня свойств: высокой прочности, твердости, износостойкости при достаточно высокой пластичности для их использования в техносфере. Создание 3D-структур на основе наноматериалов и нанесение покрытий позволит существенно увеличить эксплуатационные возможности получаемых изделий. Это особенно важно для ответственных элементов и узлов различных отраслей техники, работающих при температурных перепадах и при воздействии агрессивных химических и биологических сред [1,2].

На базе ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» создан комплекс получения наноматериалов и оперативного контроля их свойств в составе современного технологического и диагностического оборудования. Общим подходом является создание научно-исследовательских комплексов, состоящих из отдельных лабораторий и проводящих исследования и разработки по модульному принципу. Комплекс позволяет создавать металлические дисперсные материалы, полимерные и металлические изделия сложной геометрии на основе 3D модели, производить восстановительный ремонт и нанесение покрытий при помощи лазерного спекания и наплавки. В состав комплекса входят:

- Hermiga gas atomizer (PSI, Великобритания) – установка для получения сферических порошков;

- LENS 750 (Optomec, CША) – лабораторно-исследовательская установка для создания изделий, восстановительного ремонта, нанесения покрытий;

- EOSint M270 (EOS, Германия) – установка для создания функциональных изделий сложной геометрии;

- Perfactory Extrim (Envisiontech, CША) – установка для создания изделий из фотополимера.

Установки по спеканию металлопорошковых композиций предъявляют жесткие требования к строительному материалу, в частности к форме и размеру частиц (форма – строго сферическая, фракционный состав – 20-40 мкм; 40-120 мкм). Порошки российских производителей в большинстве случаев не могут выдержать указанных требований. В связи с этим существовала необходимость приобретения порошков у зарубежных производителей.

На сегодняшний день потребность комплекса в металлических порошках восполняет газовый атомайзер HERMIGA 75/3VI, позволяющий создавать порошки сферической формы с требуемыми размерами из различных сплавов.

HERMIGA 75/3VI представляет собой высокопроизводительный газовый распылитель замкнутого типа (рис.1), соответствующий самым современным требованиям:

а) по обеспечению большей чистоты и меньшего размера частиц по сравнению с существующими системами;

б) по скорости охлаждения с повышенными характеристиками быстрой кристаллизации (RSP).



Рис. 1. Установка HERMIGA 75/3VI: А – внешний вид получаемого порошка; Б – форма частиц; В – внешний вид установки HERMIGA 75/3VI.

Система оснащена плавильной камерой для плавки металла и сплавов в вакууме или инертном газе при помощи индукционной печи со стопорным стержнем и клапаном. Емкость камеры рассчитана на 3 кг стали или эквивалентное количество другого сплава.

Металл распыляется (диспергируется) при помощи современного замкнутого ультразвукового пуансона высокого давления с нагреваемой направляющей трубкой; для менее жестких требований предусмотрен опциональный «открытый» пуансон.

Порошок собирается в первичном накопителе (в нижней части распылительной камеры) с водяным охлаждением и отбором мелких частиц порошка из газа при помощи циклонного сепаратора, и вторичном накопителе.

Отработанный газ проходит через блок фильтров для удаления остаточных частиц и может затем использоваться повторно или передаваться на утилизацию.

Использование газового атомайзера позволит:

- создавать в кратчайшие сроки существующие и новые металлопорошковые композиции;

- практически полностью отказаться от зарубежных производителей.

В состав оборудования лазерного комплекса входят установки, работающие на основе методов лазерного спекания, наплавки и располагает двумя наиболее совершенными аддитивными технологиями лазерного синтеза LENS и DMLS.

Технология LENS (Laser Engineering Net Shaping) реализована в лабораторноисследовательской установке LENS 750 (США) (рис.2). Данная установка позволяет изготавливать объемные детали из металлических порошков. Благодаря интеграции мощного лазера, пневматической системе подачи порошка и компьютерного управления движением, система способна создавать детали с получением профиля близкого к заданному, с использованием одно- или многокомпонентных порошков.



Рис. 2. Фотография установки LENS 750 и схема ее работы.

Также данная установка позволяет производить восстановительный ремонт ответственных и дорогостоящих изношенных деталей (рис.3). Также в установке LENS 750 реализована возможность нанесения покрытий из металлических порошков для получения необходимых свойств материала.

Как видно из рис. 3(Б), материал (металлический порошок марки P6M5) наносился на сточенные части режущего инструмента. Некоторые элементы бур-фрезы восстанавливались с избытком наплавляемого материала для того, чтобы в дальнейшем провести финишную механическую обработку инструмента. Припуск на механическую обработку наплавленного лазером материала не превышает 2 мм, тогда как при других способах наплавки в несколько раз больше, что приводит к большему расходу относительно дорогого наплавочного материала и существенно увеличивает расходы на механическую обработку.

После восстановления были сделаны фотографии шлифа (Рис. 4) и произведен замер твердости материала изделия и наплавленного материала по Роквеллу, которые составили 28HRC и 58HRC соответственно. Получение высоких физико-механических свойств поверхностных слоев связано, как указывалось выше, с высокими скоростями нагрева и охлаждения, которые обеспечивает данная технология.

Лазерная наплавка по технологии LENS благодаря высоким свойствам покрытий представляет перспективу для увеличения стойкости наиболее тяжелонагруженных локальных участков различных деталей сельскохозяйственной техники. Кроме того, лазерная наплавка может быть успешно использована при ремонтно-восстановительных работах изношенных участков деталей благодаря высоким механическим свойствам покрытий и отсутствию деформаций.



Рис. 3. Примеры восстановительного ремонта по технологии LENS: А – восстановление поршня двигателя внутреннего сгорания; Б – восстановление режущих кромок бур-фрезы.



Рис. 4. Фотографии шлифа из металлического порошка марки Р6М5: А – внешний вид; Б - структура.

Спектр	V	Cr	Fe	Ni	Mo	W
Спектр 1	2.68	6.12	68.74	0.36	10.98	11.12
Спектр 2	2.56	5.29	70.28	0.49	10.15	11.22
Спектр 3	1.26	3.43	84.07	0.89	4.11	6.24
Спектр 4	1.87	3.60	83.29	0.62	4.48	6.15

Технология LENS, помимо нанесения защитных покрытий и проведения восстановительного ремонта, позволяет выращивать изделия различной геометрической формы. Так для OAO «Композит» изготавливался из жаропрочного металлического порошка марки ЭП741 (Ni-59%, Co-17,5%, Cr-8%, W-6%, Mo-4,5%,Nb-3%,Ti-1,5%) тонкостенный кольцевой образец (высота - 61 мм; диаметр - 98,7 мм; толщина стенки - 1,2 мм) (Рис. 5). При таком способе спекания порошка наблюдается мелкозернистая структура, не типичная для данного сплава при традиционном методе горячего изостатического прессования. Это связано, по-видимому, с большими скоростями охлаждения расплавленного металла. Перспектива применения данного способа заключается в том, что сплав марки ЭП741 является труднообрабатываемым, и получение заготовки с формой близкой к конечному изделию является актуальным с точки зрения затрат на механическую обработку.



Рис. 5 Кольцевой образец, выращенный на подложке по технологии LENS: А – внешний вид; Б – структура образца

Данный метод позволяет применять в качестве строительного материала практически любые металлы и сплавы, которые могут быть расплавлены лазерным лучом без испарения. За счет сверхбыстрого охлаждения создаваемые детали имеют ультрамелкозернистую или даже аморфную структуру. Таким образом, по своим механическим свойствам эти детали не только не уступают, но в ряде случаев значительно превосходят изделия, получаемые из аналогичных сплавов традиционными методами (литье, штамповка) [2].

Технология DMLS реализована в установке EOSint m270 (Германия) (рис.6). Данная система позволяет создавать функциональные изделия сложной геометрической формы.



Рис 6. Фотография установки EOSint 270M и схема ее работы.



Рис 7. Турбинное колесо: слева – трехмерная компьютерная модель; справа – готовое колесо

Детальные исследования процесса лазерного спекания на указанной установке проводились на порошке дисперсионнотвердеющей стали марки 15-5PH. Как показывают микроструктурные исследования спеченных образцов, в результате проводимого процесса образуется однородная ультрамелкозернистая структура спеченного материала. Анализ структуры образцов показывает практически полное отсутствие пористости в полученных образцах. Средние результаты определения плотности составляют 7,77 г/см³. Рентгеноструктурный фазовый анализ материала показывает наличие в структуре материала мартенсита в количестве 77 % и остаточного аустенита в количестве 23 %.

Механические характеристики материала спеченных заготовок исследовали на стандартных образцах при комнатной температуре в состоянии как непосредственно после спекания, так и после старения при температуре 482 °C. Результаты исследований и их сравнение с характеристиками заготовок стали марки 15-5 PH, полученных традиционными методами приведены в таблице 1.

№ п/п	Состояние заготовки	Растяжение					Ударная вязкость
		$\sigma_{\scriptscriptstyle B}$	$\sigma_{0,2}$	δ	Ψ	HRC	KCU
		МПа		%			Дж/см ²
1	Без термической обработки	1283,4- 1290,8	1042,6- 1063,0	18,1- 19,4	57,3- 59,2	33,1- 34,3	123,2-134,2
2	Термическая обработка	1519,6- 1520,7	1364,7- 1369,0	19,2- 20,4	48,9- 51,3	-	48,5-51,2
3	Традиционные технологии (после т/о)	1310	1170	10	35	-	-

Таблица 1 Механические характеристики стали марки 15-5PH

На установке проводились работы и исследования в области создания деталей и изделий сложной геометрической формы. В результате за один технологический цикл (трехмерная модель – готовое изделие) была сделана партия турбинных колес, состоящих из шести металлических лопаток, закрытых с двух сторон металлическими кожухами (рис.7).

Технологии DMLS широко востребована в различных областях машиностроения, на рисунках 8,9 представлены 3D модели, разработанные в CAD среде и фотографии готовых изделий, построенных на установке EOSint M270.





Рис 8 Партия створок вертолетного двигателя. (слева – 3D модель, справа – готовое изделие)





Рис 9 Деталь корпуса опоры двигателя. (слева – 3D модель, справа – готовое изделие)

Из рисунков видно, что технология позволяет создавать не только цельнометаллические изделия, но и тонкостенные изделия с толщиной стенки от 0,1 мм. Отдельным направлением является изготовление штучных изделий для медицины (протезы, функциональные детали для аппаратов по переливанию крови и др.) (Рис. 10). Наряду с этим существует возможность выращивания геометрически сложных форм на заранее подготовленном изделии (Рис 11).







Рис. 10 Медицинские изделия: А – моторчик для аппарата по переливанию крови; Б – канюля; В – протез коленного сустава



Рис 11 Высокопрочные пирамидальные зажимы.

При создании изделий сложной геометрии, требующей большой механической обработки, эффективнее использовать аддитивные технологии лазерного синтеза, так как появляется возможность сократить расходы на дорогостоящий материал за счет отсутствия отходов. Кроме того, аддитивные технологии целесообразно использовать при создании опытных образцов и прототипов, а так же при мелкосерийном производстве деталей сложной формы [4].

В качестве перспективы улучшения технологий в дальнейшем предполагается использовать новые материалы для повышения характеристик создаваемых функционально градиентных покрытий и физико-механических свойств создаваемых изделий.

Выводы

Таким образом, описанные в статье возможности аддитивных технологий позволяют решать сложные задачи не только по восстановлению изношенных элементов штучных дорогостоящих изделий, но и созданию новых объемных покрытий сложной геометрии, при значительном снижении стоимости и длительности производства. Возможность создания широкого спектра порошковых материалов позволит организовать производство деталей и изделий сложной формы с уникальным комплексом физико-механических свойств.

Большие перспективы объемная лазерная наплавка имеет при восстановлении валов и лопаток турбин, гребных и рулевых валов морских судов. Изношенные поверхности валов можно направлять различными сплавами в зависимости от требования заказчика: нержавеющими сплавами; на основе никеля или кобальта; на основе чугуна и т.д.

В свою очередь, использование технологий селективного лазерного спекания позволяет создавать цельные функциональные детали сложной формы с внутренними полостями и восстанавливать их, а также сократить трудоемкость и время производства.

Список литературы

1. Довбыш В. М., Забеднов П. В., Зленко М. А. «Аддитивные технологии и изделия из металла», ФГУП «НАМИ», Москва, интернет ссылка: www.nami.ru/upload/AT_metall.pdf

2. Шишковский И.В. Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С.424

3. А.В. Терещенко, В.В. Бобырь, В.И. Савин Исследование влияния параметров лазерного излучения на геометрию наплавляемого материала по технологии LENS // Металлообработка. 2012. №1 (67). СПб. С. 28 – 32.

4. Орыщенко А.С. д-р техн. наук, Кузнецов П.А. д-р техн. наук, Бобырь В.В., Савин В.И., Терещенко А.В. «Применение технологий селективного лазерного спекания и объемной лазерной наплавки для создания и восстановления деталей, используемых в машиностроении» // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. 2013. № 1,2 (46). Донецк. С. 238 - 244

НАНОРАЗМЕРНЫЙ АМОРФНЫЙ SiO₂ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ ПОЛЕЗНЫХ ДОБАВОК В ГРУНТЫ И КРАСКИ.

Григорьев Ю.А., Евтушенко Ю.М.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Москва, РФ *E-mail*: <u>ggricha@mail.ru</u>

Нано диоксид кремния применяют в ряде отраслей промышленности: в производстве высокопрочных строительных смесей (бетонов), керамики и стекла, битумов и мастик, красок, в качестве наполнителя резин, в косметологии и фармацевтике, электронике и других областях. Особенностью наноразмерного диоксида кремния является чрезвычайно высокая удельная поверхность, поэтому для достижения требуемых свойств композиционных материалов и связующих требуется значительно меньшее количество по сравнению с традиционно используемым SiO₂ типа Аэросил. В связи с этим потребность в наноразмерном диоксиде кремния постоянно увеличивается. Поэтому большое внимание исследователи уделяют поиску новых источников SiO₂, а также технологии получения этого материала. Недавно международному коллективу ученых удалось получить одномерный слой аморфного диоксида кремния на поверхности графена, когда получали последний методом CVD (напыление из газовой фазы) на медной подложке. Это свидетельствует о возможности существенного расширения области применения нано SiO₂.

Известно, что при сжигании рисовой шелухи образуется минеральный остаток - зола, основу которой составляет SiO₂. Массовая доля кремния в золе составляет более 96%. Дополнительными микроэлементами, присутствующими в золе, являются (мг/г): Fe (0,3), Ca(0,15), Zn (0,03), P (0,15). Проблема утилизации продуктов сжигания рисовой шелухи актуальна в ряде азиатских стран.

Порошок, получаемый при пиролизе рисовой шелухи (до 700 °C), характеризуется широким распределением частиц по размерам (2-50 мк). Для диспергирования полученного продукта использовали мокрый помол (в присутствии воды, которая препятствует агломерации наночастиц - в неполярных растворителях, например, в толуоле, диспергирование не происходит) в высокоскоростном диспергаторе-кавитаторе (3000 об/мин) с скоростью переработки дисперсии 1 м³/час. Воду удаляли при температуре 90 °C до постоянной массы.

Методом электронной микроскопии определен размер частиц SiO₂. Полученный порошок состоит из трех основных фракций: 1 – 700-500 нм (50%); 2 – 150-250 нм (49%); 3 – 49-51 нм (около 1%). Попытка дальнейшего повышения доли наночастиц (3 фракция) ультразвуковым методом не дала положительного результата.



Рис.1 Микрофотография чешуек шелухи риса после прожига 600-650 °С, (углерод полностью удален).

Для дальнейших исследований полученную таким образом дисперсию SiO₂ в воде выдерживали в течение месяца для осаждения частиц большого размера (~100 нм) и затем декантировали жидкий слой. Последний представляет собой прозрачную дисперсию частиц SiO₂ размером 50±1 нм. После высушивания осадок растирали в порошок и вводили в качестве реологической добавки для полиэфирного эпоксидного грунта. Диспергирование в связующем осуществляли на высокоскоростном оборудовании.

Показано, что добавление полученного SiO₂ (0,5%) в грунты на основе полиэфирноэпоксидного связующего повышает их седиментационную устойчивость и позволяет получать покрытия с чрезвычайно высокой ударной вязкостью.

Для определения эффективности свойств вводимого наноразмерного порошка были исследованы образцы красок и грунтов на основе полиэфирных, полиэфирэпоксидных и акриловых сополимеров на органических растворителях . Атмосферостойкость во всех случаях (по методу термоэкстраполяции) возросла на 18-25%.

ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ

А.Е. Демченко, С.А. Немов, М.Ю. Максимов.А.А. Попович

Россия, ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», Институт металлургии, машиностроения и транспорта, ant.demchenko@gmail.com

POSSIBILITIES AND PERSPECTIVES OF APPLYING THE METHOD OF ATOMIC LAYER DEPOSITION IN VARIOUS SCIENTIFIC AREAS

Demchenko A.E., Nemov S.A., Maximov M.Yu., Popovich A.A

Overview of Atomic Layer Deposition method possibilities and example of its application for stability improvement of cathode materials for Li-ion batteries

Атомно-слоевое осаждение (Atomiclayerdeposition – ALD) - это тонкопленочная технология, позволяющая производить совершенно новые высокотехнологичные продукты. ALD является мощным методом создания объектов исследования в области нанотехнологии и низкоразмерных систем. Пленки, нанесенные методом ALD, находят применение в областях, где требуется нанести безпористые и равномерные покрытия с прецизионной точностью по толщине на подложки сложной формы и геометрии [1].

Это технология использует принцип молекулярной сборки материалов из газовой фазы. Процесс нанесения пленки толщиной порядка 1 Å состоит из нескольких шагов – газофазных реакций, протекающих импульсно за очень короткий промежуток времени (около 200 мкс на каждом шаге). Последовательный импульсный напуск и откачка рабочих газов в реакционной камере, является основным отличием технологии ALD от CVD (chemicalvapordeposition), в российской литературе известной как химическое осаждение из газовой фазы. Так же следует отметить, что в этих методах различны механизмы образования покрытий. BCVD методе образование осаждаемого вещества происходит в реакторе непосредственно перед тем как осесть на подложку, а в методе ALD осаждение проходит по механизму адсорбциии последующей хемосорбцией на поверхности подложки, что позволяет получать покрытия с хорошей адгезией. Метод ALD позволяет получать пленки толщиной от 1 нм (и даже 1 Å) и до нескольких мкм. Наиболее часто используемые толщины пленок, получаемых в результате молекулярной сборки, находятся в диапазоне 10-100 нм.

Уникальность метода состоит в том, что можно выращивать моноатомные слои, а также различные комбинации слоев разных материалов. При этом растут плотные покрытия, не имеющихдефектов структуры, обладающие высокой однородностью по толщине даже при формировании покрытия внутри пор, канавок, полостей. Метод ALD позволяет получать пленки (покрытия), имеющие следующие свойства:хорошая адгезия, благодаря формированию химических связей на первом слое; низкая плотность дефектов; высокая повторяемость результатов; 100 % покрытие ступеньки; однородность покрытия больших площадей;возможность контроля (регулировки) толщины покрытия до атомного уровня; покрытия гладкие и плоские на атомном уровне, хорошее повторение формы подложки; низкие механические напряжения внутри пленки благодаря молекулярной самоорганизации; 100% плотность гарантирует высокие свойства материала (диэлектрическая постоянная, коэффициент преломленияи др.); относительная нечувствительность к пыли; возможность получения аморфных или кристаллических покрытий в зависимости от подложки И параметров процесса синтеза; возможность осаждения оксидов, нитридов, металлов. полупроводников[2].

К основным областям применения пленок, получаемых методом ALD, следует отнести: создание полупроводниковых устройств памяти, нанесение подзатворных диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной, нанесение различных барьерных слоев, создание различных по форме и распределению химических компонент нановолокон и нанотрубок, создание антиотражающих покрытий с регулируемым коэффициентом преломления, нанесение прозрачных проводящих оксидов, используемых солнечных элементах. жидкокристаллических в лисплеях. органических светоизлучающих диодах, сенсорах. Также технология ALD используется для создания материалов с модифицированной поверхностью, а именно для:сорбентов для собирания тяжелых металлов и кремний-органических соединений; гидрофобизации поверхностей стекол, сорбентов, наполнителей полимеров; рабочих тел для демпферов; гетерогенных метало-комплексных катализаторов [2].

В СПбГПУ, научно-исследовательской лаборатории "Функциональные материалы", одним из направлений научной деятельности является получение наноструктурированных покрытий методоматомно-слоевого осаждения. В рамках этой области методALDиспользовался в процессе повышения стабильности работы материала катода литий-ионных аккумуляторов.Были получены образцы электродов на основе кобальтата лития, пассивированные Al₂O₃.

Полученная толщина наносимого слоя оксида алюминия была до 2 нм. Синтез проходил при температуре 100-150°С. Выбор низкой температуры синтеза обусловлен использованием в качестве связующего вещества органического полимера поливинилиденфторида. При этом максимальное время нанесения пленки составляло около 5 мин.

Проведенные измерения показали, что нанесение слоя Al₂O₃не ухудшает технические характеристики литий-ионных аккумуляторов. Более того, в ряде случаев наблюдается некоторое улучшение (примерно 5%)циклической стабильности.

- 1. <u>http://www.beneq.com/sites/default/files/documents/ALD%20Technology%20brochure_ru.pdf</u>
- 2. Семикина Т.В. Атомное послойное осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов. Обзор // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. ВернадскогоСерия «Физика». -2009- Т. 22(61) - № 1.-С. 116-126

СИНТЕЗ НАНОПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И НАНОИГЛ КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Долматов В.С.<u>, Кузнецов С.А.</u>

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, 184209 Апатиты, Мурманская область, Россия, <u>kuznet@chemy.kolasc.net.ru</u>

SYNTHESIS OF NANOCOATINGS OF REFRACTORY METAL CARBIDES AND NANONEEDLES OF SILICON IN MOLTEN SALTS Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A.

Refractory metals carbide coatings on the surface of carbon fibers were produced by electroless transfer of refractory metals in molten salts containing compounds of tantalum and niobium. Nanoneedles of silicon were obtained by potentiostatic electrolysis which accompanied by reaction of disproportionation.

В настоящее время проявляется значительный интерес к покрытиям тугоплавких металлов на армирующих углеродных волокнах [1]. Связано это, прежде всего, с применением таких материалов в аэрокосмической технике, самолетостроение, машиностроение и т.д. Покрытия TaC улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном вплоть до температуры 1200 °C в окислительной атмосфере. Благодаря наличию на углеродных волокнах покрытий TaC, композиты, армированные этими волокнами, проявляют "вязкий" характер разрушения, обладают улучшенными механическими и термоокислительными характеристиками в экстремальных условиях [2]. Композиты могут быть использованы как термостойкие элементы конструкций, включая носовые обтекатели, секции передних кромок летательных аппаратов, элементы газотурбинных двигателей нового поколения.

Существует большое количество способов нанесения покрытий из карбида тантала. И в каждом конкретном случае выбор метода нанесения должен осуществляться с учетом условий будущей эксплуатации. В первую очередь среди них следует отметить так называемые CVD-методы (chemical vapor deposition – химическое осаждение из паровой или газовой фазы) [3]. Но они сложны в аппаратурном плане и являются дорогими: для них характерны температуры выше 1000 °С, что приводит к активному диффузионному взаимодействию с подложкой [4]. Перспективны методы физического осаждения из пара, но и эти методы требуют довольно сложного аппаратурного оформления и являются дорогими [5]. К тому же они не позволяют покрывать изделия значительных размеров [6], кроме того для методов осаждения из пара характерны трудности с равномерным распределением покрытия по поверхности изделий [4]. Процессы совместной пластической деформации связаны с промежуточными отжигами в вакууме или инертной атмосфере. Плакирование взрывом неприменимо к изделиям сложной формы и значительной длины. При использовании детонационного нанесения пористость покрытий составляет 1-3 %, а плазменных 5-15 % [7-8]. Существуют и стандартные методы восстановления оксидов тантала графитом при 1400-1800 °C [9], которые также являются довольно затратными.

Известны способы получения пленок карбида тантала из солевых расплавов [10-13], которые лишены вышеперечисленных недостатков и относительно просты в аппаратурном оформлении.

Для нанесения покрытий карбида тантала использовали явление бестокового переноса [10-11,14] электроотрицательного металла Та на более электроположительную подложку из углеродных волокон через расплавленную соль, содержащую соединения тантала. В качестве фонового расплава применяли эквимолярную смесь NaCl-KCl. Хлориды натрия и калия квалификации ч.д.а. подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0.66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагреве до 200, 400 и 600 °C. После этого ее заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фоновые расплавы NaCl-KCl помещали в стеклоуглеродный тигель марки СУ-2000. Тигель помещали в герметичную реторту из нержавеющей стали (X18H10T), где повторяли операцию вакуумирования при комнатной температуре, заполняли аргоном, а затем проводили нагрев до требуемой температуры.

В работе использовали гептафторотанталат калия K₂TaF₇ и металлический тантал высокой чистоты. Идентификацию соединений выполняли методами рентгенофазового анализа, кристаллооптики, ИК-спектроскопии.

Идентификацию покрытий, образующихся на углеродном волокне, проводили рентгенофазовым анализом (ДРОН-2). Морфологию поверхности покрытий исследовали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

В качестве реакционной среды для процесса бестокового переноса тантала на подложки из углеродного волокна (Карбопон-В-22) использовали расплав: NaCl-KCl-K₂TaF₇(30 мас.%), находящейся в равновесии с металлическим танталом.

Процесс бестокового переноса может происходить благодаря образованию комплексов тантала в более низкой степени окисления и последующем их диспропорционировании на подложке или за счет переноса тантала с участием восстановленных форм катионов растворителя (щелочного металла) [14]. Однако второй случай маловероятен, поскольку слишком велика разница в стандартных электродных потенциалах тантала и щелочных металлов. Поэтому следует предположить образование в расплаве NaCl-KCl-K₂TaF₇(30 мас.%), комплексов тантала в промежуточной степени окисления при взаимодействии металла с солью:

$$(5-n)Ta + nTa^{5+} \rightarrow 5Ta^{n+}, \tag{1}$$

где n < 5.

Тантал в промежуточной степени окисления диффундирует через расплав и диспропорционирует на поверхности углеродного волокна. Этот процесс описывается следующим уравнением:

$$5Ta^{n+} + (5-n)C \rightarrow (5-n)TaC + nTa^{5+}$$
 (2)

Движущей силой реакции (2) является энергия карбидообразования ΔG_{TaC} . Пятивалентный тантал, появляющийся в расплаве вследствие реакции (2) диффундирует к поверхности металлического тантала, где снова в результате взаимодействия образуются комплексы тантала в промежуточной степени окисления. Таким образом, процесс переноса тантала на поверхность углеродного волокна замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом процессов (1) и (2) может быть записана:

$$Ta + C \to TaC \tag{3}$$

Микрофотография отдельного волокна в поперечном сечении представлена на рис. 1.



Рис. 1. Микрофотография углеродного волокна с покрытием TaC, полученного в расплаве NaCl-KCl-K₂TaF₇(30 мас.%). Температура = 850 °C. Время экспозиции в расплаве = 24 ч.

Аналогичным образом на углеродных волокнах были синтезированы покрытия карбидов ниобия, гафния, хрома.

В процессе нанесения покрытий не происходит сращивания волокон друг с другом, покрытия получаются равномерными как по сечению, так и по длине отдельного волокна, что согласуется с представлениями о механизме формирования покрытий. Толщина покрытий карбидов тугоплавких металлов углеродном волокне составляла в зависимости от времени экспозиции в расплаве от 50 до 250 нм. Между углеродным волокном и покрытием наблюдалась четкая граница, а формирование переходной зоны не обнаружено.

Элементарный кремний достаточно высокой чистоты может быть получен электролизом расплавленных солей с использованием в качестве электролитов смесей галогенидов и кремнефторидов щелочных металлов. Применение фторидных расплавов дает возможность получать при температуре 1023 К кремний с полупроводниковыми свойствами, пригодный для применения в солнечных батареях и электронике.

Электрохимическое получение тонкоигольчатых кристаллов кремния проводили в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-К₂SiF₆. [15]. Выбор хлоридно-фторидного расплава данного состава обусловлен тем, что K₂SiF₆ имеет высокое давление пара в чисто хлоридном расплаве.

На циклической вольтамперограмме хлоридно-фторидного расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-К₂SiF₆, полученной на серебряном электроде, наблюдалось два пика R₁ и R₂ электровосстановления комплексов Si(IV). Потенциостатический электролиз при потенциалах первой волны (E= -0.75 В относительно электрода из стеклоуглерода) не приводил к видимым изменениям электрода, но при отмывке электролита, оставшегося на электроде после его извлечения из расплава были обнаружены наноразмерные кристаллы в виде игл и пластинок (рис. 2a). Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллы являются элементарным кремнием.



Рис. 2. Продукт потенциостатического электролиза расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас.%)-K₂SiF₆ на серебряном электроде при потенциалах: а) -0.75В и б)-1.20В.

На основании диагностических критериев циклической вольтамперограммы и результатов потенциостатического электролиза было установлено, что первая стадия обратима с образованием растворимой формы в расплаве, но осложнена последующей реакцией диспропорционирования (ДПП):

$$Si(IV) + 2e^{-} \rightarrow Si(II)$$
 (4)

$$2\mathrm{Si(II)} \leftrightarrow \mathrm{Si(IV)} + \mathrm{Si} \tag{5}$$

Потенциостатический электролиз при потенциалах второй волны (E= -1.2 В относительно электрода из стеклоуглерода) приводил по данным рентгенофазового анализа к образованию на серебряном катоде элементарного кремния. Как видно из микроизображения (рис. 26) наряду с крупными кристаллами кремния, формирующимися за счет электроосаждения, наблюдаются и тонкоигольчатые кристаллы, образующиеся, по всей видимости, за счет реакции ДПП.

Таким образом, в данном исследовании были получены нанопокрытия карбидов тантала и ниобия бестоковым переносом и наноиглы кремния с использованием потенциостатического электролиза, сопровождаемого реакцией диспропорционирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Бакланова Н.И., Зима Т.М. Барьерные покрытия на углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей. Химия в интересах устойчивого развития. 2006, т.14, с.243–246.

[2] Бакланова Н.И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей: Дис. ...д-ра хим. наук. - Новосибирск, 2010. - 40 с.

[3] Gesheva K. Deposition and study of CVD-tantalum carbide thin films. Materials. Letters, 1987, v.5, № 7-8, p.276–279.

[4] Сыркин В.Г. Газофазная металлизация через карбонилы. М.: Металлургия, 1985, 248 с.

[5] Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990, 216 с.

[6] Korber F.I., Hunz W.D., Ranke H. The last model of ion linear implanter. Mater. Sci. and Engn. A., 1989, v.116, p.205-208.

[7] Гольник В.Ф., Игнатова З.Г. Влияние пропитки на коррозионную стойкость газотермических покрытий. // Новые процессы и оборудование для газотермических и вакуумных покрытий. Киев: Наукова думка, 1990, с.78-82.

[8] Кулу П. Износостойкость порошковых материалов и покрытий. Таллин: Валгус, 1988, 119 с.

[9] Technology of tantalum carbides - PM Special Feature. Metal Powder Report, 1991, v.46, №12, p.30-34.

[10] Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Кузнецова С.В. и др. Получение покрытий карбидов тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования. Журнал прикладной химии, 1990, т.63, №9, с.2078-2080.

[11] Кузнецов С.А. Некоторые свойства тонкопленочных покрытий карбида ниобия на углеродистых сталях, полученных в солевых расплавах. Журнал прикладной химии, 1999, т.72, №7, с.1127-1131.

[12] Massot L., Chamelot P., Taxil P. Preparation of TaC films by reaction of electrolytic carbon coating with the Ta substrate. Journal of Alloys and Compounds, 2006, v.424, p.199–203.

[13] Massot L., Chamelot P., Winterton P., Taxil P. Preparation of TaC layers on carbon using the metalliding process. Journal of Alloys and Compounds, 2009, v.471, p.561-566.

[14] Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991, 176 с.

[15] Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве. Электрохимия, 2009, т.45, №7, с.797-803.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ WS₂ И WSE₂ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

студ. 4 курса Железнов А. А., доц., к.т.н., Васильева Е. С., н.с., к.х.н. Диденко А. Л., ст.н.с., к.н.т., Бреке А. Д.

Россия, Санкт-Петербург, ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», dravolet@mail.ru

Современные технологии позволяют расширить области применения композитных материалов, в том числе нанокомпозиционных полимерных материалов и покрытий.В частности и в области трибологии. Использование нанопорошковхалькогенидов вольфрама позволяет создавать композиционные материалы с высокимитрибо- механическими свойствами. В исследованиях, проведенных нами ранее с использованием наночастицдихалькогенидов вольфрама, с фуллерено- и графенподобной структурой, было установлено, что их применение в качестве добавок к маслам и полимерам позволяет сделать износ более равномерным, уменьшить коэффициент трения при больших нагрузках и низких скоростях контртела по сравнению с традиционными добавками примерно в 2 раза.

Целью работы являлось получение и исследование полимерных композитов с нанопорошкамихалькогенидов вольфрама для новых покрытий высокотемпературного трения на поверхности поршня двигателя внутреннего сгорания. Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

- 1) Создание установки газофазного синтеза халькогенидов вольфрама с большей производительностью и определение оптимальных параметров синтеза.
- 2) Анализ структуры полученного порошка.

 Изготовление композитов на основе термостойких полимеров класса полиимиды (типов:ПМ,А-ОООД, Р-ОООД) с концентрацией нанонаполнителяи оценка их трибологических свойств.



Рис. 1. Схема установки газофазного синтеза горизонтально-вертикального типа. 1 — расплав халькогена, 2 — нагреватель камеры испарения халькогена, 3 — нагреватель реакционной зоны, 4 — камера осаждения продукта с принудительным охлаждением, 5 — дополнительная система камер осаждения и фильтров.

В результате была разработана новая установка(рис.1) с высокой производительностью, этого удалось добиться благодаря увеличению площади испарения халькогена. Так же удалось проявить некоторые технологические особенности проведения и технического оформления процесса синтеза. Средний размер получаемых частиц варьировался от 20 до 60 нм, при этом WSe₂ имел слоистую пластинчатую структуру типа графен, а WS₂ - фуллереноподобную.

Введение частиц в полимер осуществлялось двумя различными подходами: в процессе синтеза полимера и в раствор готового полимера. В первом случаеполиимиды получали реакцией поликонденсации в две стадии. Сначала приготавливалась полиамидокислота с необходимой вязкостью, далее в ней диспергировались частицы дисульфида или диселенида вольфрама. На следующем этапе наносили полученный состав на металлические подложки и при 80 °С высушивали от растворителя. После этого следовал ступенчатый нагрев при котором покрытие отверждалось.

При втором способе приготавливали раствор полимера в N-метил-2-пирролидоне, диспергировали частицы, а затем высушивали. Из образовавшихся пленок получали порошок микроагломератов, в составе которого до 80% масс.дисульфида вольфрама, либо диселенида вольфрама, равномерно распределенного по полимерной матрице. Использовались различные полимеры класса полиимиды для получения покрытий с различными свойствами: антифрикционные, термические, механические и адгезия к поверхности материалов деталей.

По предварительным данным можно говорить о снижении коэффициента трения полимера с частицами халькогенида вольфрама на 40-80% в сравнении с чистым полимером. При этом замечено сильное влияние наночастицна полимер.



Рис. 2. Микрофотография полимерного материала с наночастицамидиселенида вольфрама.

Добавление в полимер дисульфида вольфрама приводило к увеличению упругих свойств полимера, тогда как добавка наноразмерногодиселенида вольфрама в значительной мере охрупчивает полимер. В данном случае диселенид вольфрама проявил свойства порообразователя (Рис. 2), вероятно, образовавшиеся поры, являясь концентраторами механических напряжений, и способствовали значительному увеличению хрупкости.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Ti-Al

И.С. Желтякова, М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, Т.С. Строганова, Д.В. Прохоров

Россия, Институт физики твёрдого тела РАН, terekhova@issp.ac.ru

Сплавы на основе системы Ti-Al – Ti-Al-Cr, Ti-Al-Mn, Ti-Al-Mo, Ti-Al-V и др. – характеризуются достаточной удельной прочностью, хорошими антикоррозионными свойствами и значительной жаропрочностью при умеренных (до 800-850°С) температурах. Их преимущество – малая плотность и небольшие удельные напряжения при работе деталей в центробежных условиях. С увеличением содержания Al повышаются жаропрочность и сопротивление ползучести, модуль упругости и склонность к водородной хрупкости сплавов. Жаропрочность достигается за счёт интерметаллических выделений TiAl и Ti₃Al.

В данной работе исследуются композиты с многослойной структурой, состоящей из диффузионных слоёв интерметаллических соединений Ті с Al и твёрдого раствора Al в Ті. Первые должны придавать материалу прочность при повышенных температурах, а слои твёрдого раствора – трещиностойкость в нормальных условиях. Материал в виде массивных пластин получали диффузионной сваркой (ДС) многослойных пакетов под давлением, собранных из чередующихся тонких Ti- и Al-фольг.



Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения многослойного композита Ti/Al после ДС по режиму: 550°C, 5 ч + 1020°C, 30 *мин* под давлением 16,7 *МПа*. Данные растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа

В исходном состоянии пакет размером ~30×40 мм² содержал 42 Ті-слоя толщиной 50 мкм и 41 слой из алюминия толщиной 20 мкм.

Структура композита Ti/Al после ДС с конечной температурой 1020°С в течение 30 *мин* под нагрузкой 2 *T* показана ни рис. 1. Видно, что на месте Al-прослоек образовались диффузионные слои, каждый из которых состоит из 2-х интерметаллических слоёв Ti₃Al (22,5-26,8 *am.*%Al; 72,4-77,1 *am.*%Ti), 2-х слоёв TiAl (~53,5 *am.*%Al; ~46,2 *am.*%Ti) и одного внутреннего TiAl₂-слоя (37,4-38,2 *am.*%Al; 61,6-61,7 *am.*%Ti). Тi-слои после ДС превращались в твёрдый раствор алюминия в титане Ti(Al).

Испытания на 3-точечный изгиб проводились после дополнительного отжига при 850°С в течение 10 ч. При комнатной температуре напряжение пропорциональности $\sigma_{\PiII} = 300-450$ и 1050-1300 *МПа*, когда прилагаемая нагрузка Р была соответственно перпендикулярна (\perp) и параллельна (\parallel) поверхности слоёв (*ab*). При 750°С и Р \perp (*ab*) σ_{\PiII} повышалась до ~700 *МПа*. При 850°С и Р \perp (*ab*) σ_{\PiII} имело значительный разброс – от 400 до 850 *МПа*.



Рис. 2. Результаты испытаний на ползучесть: 3-точечный изгиб при 750°С в атмосфере аргона. Зависимость величины прогиба от времени испытания



Рис. 3. Зависимость скорости деформации ползучести при растяжении от напряжения. Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при испытаниям на 3-точечный изгиб (рис. 2)

Математическая обработка испытаний на ползучесть при 750°С и Р \perp (*ab*) (рис. 2 и 3) показала, что напряжения, равные 50 и 100 *МПа*, вызывают скорости деформации ползучести при растяжении, равные соответственно 10^4 и 2,5 $\cdot 10^{-4}$ ч⁻¹.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ УЛЬТРАТОНКОГО ПОМОЛА БАДДЕЛЕИТА Жигачев А.О.

Россия, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Andreyzhig2009@yandex.ru

Title: **Zirconia nanostructured powders produced by ultrafine milling of baddeleyite** Authors: Zhigachev A.O.

Abstract: Zirconia powders with mean crystalline size less than 20 nm for the first time were made on the base of baddeleyite. Powders were synthesized by ultrafine milling method in planetary mill. Functional dependence of phase composition and crystalline size upon milling parameters is determined. According to XRD data milled baddeleyite contains up to 85 % of tetragonal and cubic phases. It is shown that zirconia in metastable tetragonal and cubic phases can be synthesized on the base of unconventional raw material – baddeleyite.

Керамические материалы, обладающие высокой термической и химической стойкость, твердость, прочностью и вязкостью разрушения находят большое применение в промышленности. Одними из наиболее востребованных на сегодняшний день керамик с высокими эксплуатационными характеристиками являются материалы на основе диоксида циркония [1].

В этих керамиках полезные эксплуатационные свойства достигаются за счет существования нескольких кристаллических модификаций и протекания в них фазовых превращений. Контроль химического состава, внутренних напряжений и размера кристаллитов позволяет варьировать свойства циркониевых керамик в широком диапазоне и "настраивать" материал для определенного применения [2,3].

Расширение области использования данного семейства материалов может быть достигнуто за счет использования нового исходного минерального сырья и разработки нестандартных технологий его обработки. Один из минералов с высоким содержанием диоксида циркония (> 70%) – бадделеит, использование которого сейчас ограничено. Стоит отметить, что Россия является крупнейшим мировым экспортером бадделеитового сырья, поэтому развитие новых применений бадделеита может способствовать укреплению этого направления промышленности РФ [4].

В связи с этим *целью настоящей работы* стала разработка лабораторной методики наноструктурирования бадделеитового сырья с добавлением доступного сырья – оксида кальция, с дополнительным управлением фазового состава посредством контроля размера кристаллитов.

В качестве исходного сырья использовался химически очищенный бадделеит, изготовленный на Ковдорском горно-обогатительном комбинате, состав представлен в табл. 1 [5]. Для получения более подробной информации о структуре и составе были произведены дополнительные исследования бадделеита при помощи сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Вещество	Массовая доля, %
ZrO_2 + HfO_2	>99,3
SiO ₂	<0,4
Fe ₂ O ₃	<0,09
TiO ₂	<0,1

Табл. 1. Химический состав бадделеитового концентрата

Микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия), на рис. 1 представлено типичное изображение исходного бадделеитового порошка. Хорошо видны частицы меньшие 1 мкм и более крупные образования с характерными размерами до 10 мкм.

Рентгеноструктурные исследования проводились при помощи дифрактометра D2 PHASER (Bruker AXS, Германия). В исходном бадделеитовом концентрате была обнаружена только моноклинная фаза диоксида циркония, характерный размер кристаллитов – 120 нм. С целью уменьшения размеров частиц и кристаллитов (наноструктурирования) бадделеитовый концентрат был подвергнут ультратонкому сухому помолу в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium Line (Fritsch, Германия). Помол производился измельчающими шарами из диоксида циркония (для уменьшения загрязнения образца) диаметром 1 мм; соотношение масс измельчающих шаров к массе бадделеита – 5/1; скорость вращения диска планетарной мельницы – 900 об/мин.



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц бадделеитового концентрата. Увеличение 10 000. Масштабный отрезок – 2 мкм.

Один из ключевых параметров помола – время его проведения. Для изучения его влияния на фазовый состав и структура молотого бадделеита была проведена серия экспериментов. Образцы бадделеита измельчались при одинаковых условиях, варьировалось лишь время обработки. Было обнаружено замедляющееся уменьшение содержания моноклинной фазы по мере увеличения времени помола (рис. 2).

Максимальное время помола, использованное в экспериментах, достигало 25 часов, при этом содержание моноклинной фазы падало до ~40 % (по результатам рентгеноструктурного анализа). Размер кристаллитов моноклинной фазы, вычисленный по уширению дифракционных пиков, не превышает 18±2 нм, а кристаллитов тетрагональной и кубической фаз – 5±1 нм. Стоит отметить, что эти величины не менялись более чем на 5 % при увеличении времени помола с 5 до 25 ч.

Аналогично, содержание моноклинной фазы при увеличении длительности измельчения с 5 до 25 ч практически не изменялось. Это позволяет заключить, что с точки зрения временной и энергетической эффективности наиболее выгодным является помол в течение 5 ч.

Типичное изображение микроструктуры бадделеита, измельченного по указанной выше методике, полученное при помощи электронной микроскопии представлено на рис. 3. Хорошо видны мелкие частицы диаметром 100-400 нм, состоящие в свою очередь из кристаллитов размером 5-20 нм. Субмикронные частицы большей часть агломерированы и образуют комплексы размером в несколько микрон.

С целью увеличения содержания метастабильных фаз был произведен совместный помол бадделеита и стабилизатора – химически чистого оксида кальция (5 масс. %). Дифрактограмма, характеризующая конечный продукт измельчения, показана на рис. 4. Хорошо виден широкий дифракционный пик при угле сканирования ~30,5°, соответствующий тетрагональной и кубической фазам, совместное массовой содержание этих метастабильных фаз ~73%.



Рис. 2. Зависимость изменения содержания моноклинной фазы от времени помола



Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение бадделеита, измельченного в течение 25 ч. Увеличение 3 000.



Рис. 4. Дифрактограмма бадделеита, измельченного в течение 25 ч, с добавление 5 масс. % оксида кальция.

Полученные данные указывают на возможность, по крайней мере, частичной стабилизации диоксида циркония механоактивацией, наблюдающейся при совместном помоле бадделеита и стабилизатора. Что открывает новые возможности синтеза востребованных циркониевых керамик на основе нетрадиционного сырья нестандартными методами.

Стоит отметить, однако, что наблюдаемая на рис. 3 степень агломерации значительно затрудняет дальнейшую обработку измельченного порошка [6]. Таким образом, можно сформулировать цель дальнейших исследований в данном направлении: поиск способов предотвращения агломерации частиц диоксида циркония в планетарной мельнице.

Список использованной литературы:

- 1. Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / Dent. Mater. 2008. V. 24. № 3. P. 289-298.
- 2. Manicone P.F., Iommetti P.R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications / J. Dent. 2007. V. 35. № 11. P. 819-826.
- 3. Chevalier J., Gremmilard L. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends / J. Am. Ceram. Soc. V. 92. № 9. P. 1901-1920.
- 4. Головин Ю.И., Б.Я. Фарбер, В.В. Коренков, А.И.Тюрин, А.В. Шуклинов, Р.А. Столяров, А.О. Жигачев. Синтез и характеризация физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделеита / Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов. 2012. Т. 17. № 3. С. 875-879.
- Lokshin E.P., Lebedev V.N., Lyakhov V.P., F.B. Kampel, Popovich V.F. Zirconium-containing materials for ceramics and refractories manufactured from baddeleyite-containing products of the Kovdorskii mining-and-dressing works joint stock co. // Refract. Ind. Ceram+. 2002. V. 43. № 11-12. P. 353-358.
- 6. Scian A.N., Aglietti E.F. Phase Transformations in Monoclinic Zirconia Caused by Milling and Subsequent Annealing // J. Am. Ceram. 1994. Soc. V. 77. № 6. P. 1525-1530.

СТРУКТУРНЫЕ И ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК HfO₂, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МО CVD

С. В. Забуслаев, Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, С.В. Трубин, И.К. Игуменов Россия, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, E-mail: zabuslayev@mail.ru

В настоящее время отмечается повышенный интерес к тонкослойным пленочным структурам на основе диоксида гафния. Структуры на основе гафния перспективны для формирования тонкого подзатворного диэлектрика и могут использоваться в качестве материала оптических покрытий (диоксид гафния), диффузионных барьеров для металлизации (силицид гафния). Обладая термической и химической устойчивостью, диоксид гафния термодинамически стабилен в контакте с кремниевой поверхностью.

Целью настоящей работы поставлено выявление взаимосвязи между структурными характеристиками пленок HfO₂ и их вторично-эмиссионными характеристиками.

Для осаждения оксидных слоев использовалась установка импульсного MO CVD. Особенностью установки является дискретная подача реагентов в реакционную камеру. Осаждение пленки распадается на циклы, каждый цикл состоит из этапов: предварительная вакуумная откачка реакционной камеры, напуск в камеру фиксированного объема газовой фазы прекурсора и газа-реактанта, осаждение оксидного слоя, удаление из реакционной камеры в вакуумную систему остатков продуктов разложения прекурсора и далее следующий цикл осаждения. Синтез слоев HfO₂ на горячей подложке проводился с использованием прекурсора дипивалоилметаната гафния – Hf(dpm)₄. Также в реакционную камеру проводилась добавка кислорода в качестве газа-реактанта. Температура подложки при осаждении составляла 380 °C.

Выбор низких температур осаждения обусловлен адаптацией технологии нанесения пленок для их осаждения на внутреннюю поверхность каналов микроканальных пластин, которые используются для усиления электронного изображения и применяются в электронно-оптических преобразователях и фотоэлектронных умножителях. В условиях пониженной температуры подложки вероятность развала молекулы прекурсора при первом соударении уменьшается, при этом после многократных соударений молекулы о стенки каналов пленка образуется на поверхности каналов микроканальной пластины. Высокие температуры нежелательны также по причине размягчения стекла и возникновения дефектов при передаче электронного изображения микроканальной пластиной.

В ходе работы получены пленки HfO₂ на подложках из кремния, а также кремния с подслоем тантала. Толщина осажденных слоев определялась методом лазерной эллипсометрии и составляла порядка 100 нм. После осаждения пленки подвергались отжигу в атмосфере кислорода при температурах 500, 600, 700, 800 °C.

Образцы полученных пленок охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения, сканирующую электронную микроскопию, фотоэлектронную спектроскопию. Дифрактограммы показывают, что осажденные пленки HfO₂ поликристаллические и частично аморфизованные. На фотоэлектронном спектре линия гафния 4f расщепляется на два подуровня с соответствующими энергиями связи. Энергетическое положение линии Hf 4f_{7/2} соответствует гафнию в степени окисления Hf4⁺ в оксиде гафния HfO₂. Других энергий связи не обнаружено, что позволяет предположить, что пленки представляют собой оксид гафния (4) в стехиометрическом соотношении.

Изображения сколов отожженных образцов, сделанных на сканирующем электронном микроскопе, а также дифрактограммы показывают увеличение степени кристалличности пленок по мере возрастания температуры отжига.

Также проведены измерения коэффициентов вторичной электронной эмиссии σ полученных пленок. Данный параметр важен в применении микроканальных пластин, так как от него зависит общее усиление микроканальной пластины. Измерения σ проводились в вакууме порядка 10^{-6} Па в импульсном режиме. Длительность импульса первичного пучка электронов составляла 1 мкс, период следования импульсов 5 с. Максимальные значнеия σ лежат в диапазоне 600 – 800 эВ. Значения σ для неотожженных пленок составили порядка 2,4. После отжига значения σ выросли до 3,2. Причем явно прослеживается постепенное увеличение σ по мере увеличения температуры отжига. Косвенно такое

поведение о также подтверждает постепенную кристаллизацию пленок с повышением температуры отжига.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАКИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ «АЗОТИСТЫЙ АУСТЕНИТ - КОНСТРУКЦИОННАЯ СТАЛЬ» Катаева Н.В.¹, Сагарадзе В.В.¹, Мушникова С.Ю.², Харьков О.А.², Калинин Г.Ю.² 1 – Россия, Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, kataeva@imp.uran.ru 2 – Россия, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург

В настоящей работе проведено комплексное исследование структуры (оптическая металлография, электронная и сканирующая микроскопия, дюрометрические измерения) как плакирующего слоя из азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, так и основного металла – корпусной судостроительной стали 10Н3ХДМБФ. Плакирование образцов выполняли с использованием различных режимов обработки, включающих горячую прокатку, аустенитную наплавку и сварку взрывом с последующей горячей прокаткой и термической обработкой.



Рис. 1. Структура переходного слоя термообработанной плакированной двухслойной стали, полученной с помощью горячей прокатки двухслойного пакета (а) и продольной наплавки с последующей прокаткой (б).



Рис. 2. Изменение содержания Fe, Cr, Mn и Ni в промежуточном слое термообработанной плакированной композиции, полученной с помощью горячей прокатки двухслойного пакета (а) и сварки взрывом с последующей горячей прокаткой (б).

Между основным металлом и плакирующим слоем выявлен промежуточный слой с мартенситной структурой (рис. 1). Толщина этого слоя составляет 5-7 мкм в образце, полученном с помощью горячей прокатки двухслойного пакета, и 15-40 мкм в образце с однонаправленной наплавкой и последующей горячей прокаткой. Микротвердость отпущенного мартенситного слоя составляет 3360 и 3470 МПа соответственно. Исследование на сканирующем электронном микроскопе фирмы JEOL с проведением пошагового микроанализа Fe, Cr, Ni и Mn позволило проследить изменение содержания основных легирующих элементов в переходном слое «плакирующий слой - основной металл» (рис. 2).

Прочность соединения плакирующего слоя и корпусной стали при испытании на сдвиг до разрушения почти во всех случаях оказалась достаточно высокой: σ_{ca} = 437-520 МПа. Исключение составил образец с однонаправленной наплавкой без последующей горячей прокатки (σ_{ca} = 308 МПа), в котором были обнаружены «непровары» между наплавленными валиками нержавеющей стали.

В работе выполнено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры основного материала и плакирующего слоя. На рис. 3 представлены микрофотографии стали основного материала. Большую площадь рисунка занимает мартенситоподобная структура. Пластины α -кристаллов протяженные и широкие, в них сохранились участки с повышенной плотностью дислокаций (рис. 3а). В процессе высокого отпуска происходит выделение карбидных частиц как по границам, так и в теле α -кристаллов, а также по границам бывших аустенитных зерен. Цементит, выделившийся внутри мартенситных кристаллов, имеет форму тонких пластин. На границах мартенситных кристаллов в результате высокого отпуска формируются и более крупные карбидные частицы неправильной формы (рис. 3б).





Рис. 3. Структура стали 10H3XДМБФ (материал подложки) после пакетной прокатки (а) и наплавки перекрестной (б):

а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в рефлексе (113)_{Fe3C}.

Микроструктура плакирующего материала разнообразна. Так при перекрестной наплавке формируются крупные аустенитные зерна, по границам которых происходит выделение достаточно крупных кабидов ниобия (рис. 4а). По объему зерна выделяются дисперсные карбонитриды ванадия(хрома) При сварке взрывом сформировались крупные аустенинтые зерна с повышенной плотностью дислокаций, а в некоторых областях выявлены двойники деформации (рис. 4б). Плакирующий слой, сформированный при горячей прокатке двухслойного пакета, представляет крупные аустенитные зерна, в которых когерентно выделяются частицы карбонитридов хрома(ванадия).



Рис. 4. Структура стали 04Х20Н6Г11М2АФБ(плакирующий материал) после перекрестной наплавки (а) и сварки взрывом (б) : а – темнопольное изображение в рефлексе $(200)_{NbC}$ б – темнопольное изображение в рефлексе $(11 \ \overline{1})_{\gamma}$.

Работа поддержана УрО РАН (проекты № 13-2-015-ПРО и 12-2-2-006 - Арктика).

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА Климова О.Г., Дорогина Е.Я., Толочко О.В.

Российская Федерация, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», olgaklimova.ti@yandex.ru, ol_tol@hotmail.com

MICROWAVE SYNTHESIS OF NANOSCALE PARTICLES OF COMPLEX OXIDE SYSTEMS WITH GARNET STRUCTURE Klimova O.G., Dorogina E.Ia., Tolochko O.V.

Abstract.

The possibility to produce nanoscale particles of complex oxides using microwave synthesis is demonstrated. The influence of synthesis parameters is shown on the Gd-Ga-Al-O on the size of nanoparticles with garnet structure. For this system, the concentration is experimentally determined of the organic solvent to an average particle size of 50 nm. Characteristics of the annealed powder samples was investigated using XRD phase composition. The optimal regime was determinated for producing nanoscale powders garnets $Gd_3(Ga,Al)_5O_{12}$.

Одним из самых перспективных направлений в материаловедении в настоящее время является разработка наноматериалов, в частности разработка керамик. Керамика, в свою очередь обладает рядом интересных свойств. Она хорошо выдерживает высокие температуры, обладает электрическими характеристиками при высокой механической прочности, стойка к воздействию высоких энергий. Стоит отметить, что изготовление таких материалов может быть дешевле, чем создание компактных тугоплавких материалов с сравнимыми свойствами [1].

Важнейшими компонентами керамики являются оксиды различных металлов. Особую роль играет класс оксидных соединений со структурой граната. За счет использования наноразмерных порошков с подобной структурой можно получать прозрачные керамики с высокими оптическими и сцинтилляционными свойствами. Такие материалы используются в аппарато- и приборостроении, автоиндустрии, медицине и IT-технологиях. В частности, для создания лазерных материалов, активированных ионами редкоземельных элементов[2-4], твердотельных люминесцентных дозиметров и детекторов, в устройствах магнитной памяти.

Методы получения таких порошков разнообразны и дорогостоящи. Одним из современных и экономически выгодных является синтез под воздействием микроволнового излучения. Для поглощения энергии в микроволновом синтезе требуется в веществе наличие диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием или свободных носителей зарядов, которые могут перемещаться при наложении магнитных волн. Большим преимуществом такого методом является экономия энергетических ресурсов и безопасность в работе.

Такой метод был использован для синтеза наночастиц со структурой граната из водорастворимых солей гадолиния, алюминия, которые обладают значительным дипольным моментом [5] и металлического галлия. Таким образом, основной целью работы была разработка технологических основ микроволнового синтеза гадолиний-галлий-алюминиевого нанопорошка со структурой граната. В процессе исследования авторами была получена серия порошков разной дисперсности и разным соотношением компонентов. Также было исследовано влияние времени синтеза, мощности печи, объемов растворителя и термической обработки на структуру получаемых материалов. В результате проведенных работ была установлена принципиальная возможность использования данного метода для создания подобных материалов.

Методика эксперимента заключалась в следующем: соли взвешивались в необходимых стехиометрических соотношениях, смешивались с этиленгликолем (ЭГ) и раствором нитрата галлия, затем емкость с раствором помещали в микроволновую печь, время синтеза составляло 3 минуты с перерывами по 30 секунд, после каждой минуты нагрева. После микроволновой обработки раствор сливали в предварительно охлажденную тару и растворяли содержащийся ЭГ ацетоном. Затем раствор пропускали через фильтровальную бумагу, оставшийся на фильтре осадок обильно промывался ацетоном, не менее трех раз, и просушивали в течение суток.

Полученные порошки были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопией высокого разрешения с определением соотношения компонентов на микроскопах Leo DSM 982 Gemeni и Mira Tescan и рентгеноструктурного анализа на D8 Advance Bruker в CuKα (40кB, 40 мA) монохроматизированном излучении.

Для установления влияния параметров синтеза на размер частиц изменялись следующие параметры: мощность микроволновой печи, время синтеза и объем растворителя. При изучении первых двух параметров не удалось получить конкретную зависимость (рис.1). Изменение концентрации ЭГ позволило установить оптимальный режим синтеза (рис.1), а время синтеза было подобрано экспериментально (при выпадении осадка эксперимент прерывался).



Рис .1. Зависимость размера частиц от мощности микроволновой печи (слева). Влияние количества ЭГ, в котором растворены соли, на размер частиц (справа)

После микроволнового синтеза (рис.2а) все порошки имели рентгеноаморфную структуру, поэтому возникла необходимость в изучении влияния термической обработки на размер порошков. При нагревании до температуры 900°С происходит частичное спекание порошка, но он остается аморфным и количество кристаллической фазы незначительно, при отжиге на 1000 °С количество кристаллической фазы более 75% и только при термообработке на 1100°С порошок имеет полностью

кристаллическое строение (рис 2б). По расчету величина параметра решетки составила а= 12,293±0,022Å, что совпадает с теоретическими данными поGd3(Ga, Al)5O12.



Рис.2. Структура порошков после микроволнового синтеза до (а) и после отжига (б).

В ходе проведения эксперимента авторы столкнулись с вопросом о неравномерности в значениях химического состава полученных гранатов, что может быть объяснено несколькими факторами. В первую очередь, это связано с неравномерностью нагрева реакционной смеси (наличие только одного магнетрона в печи). Вторым фактором является разница в значениях электрических потенциалов гадолиния, галлия и алюминия [6].

Таким образом, результатом проведенных работ стала разработка принципа технологического режима для получения наноразмерных порошков с размером частиц в диапазоне 30-200 нм со структурой граната на примере соединения Gd3(Ga,Al)5O12. Особенности взаимодействия микроволнового излучения с веществом открывают широкие возможности использования микроволнового синтеза с целью получения порошков с контролируемой структурой и свойствами. Исследование в области микроволнового синтеза позволяют получать керамические материалы с уникальными функциональными характеристиками, используемые в оптике, рентгеновской томографии и лазерной технике.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Tolochko O.V., Klimova O.G., Ordanian S.S., Cheong D.-I., Kim Y.M. Effects of tungsten nanoparticles additions on the densification of micron size tungsten powder // Rev. on Adv.Mat. Sci. 2009. T. 21. № 2. C. 192-199.
- 2. Буфетова Г.А., Гусев М.Ю., Иванов И.А., Неустроев Н.С., Николаев Д.А., Серегин В.Ф., Цветков В.Б., Щербаков И.А. Эпитаксиальные пленки Nd3+:ГГГ и Cr4+:ГГГ для применения в неодимовых лазерах//Труды института общей физики им А.М.Прохорова, т.64, 2008
- Krupke W.F., Shinn M.D., Marion J.E., Caird J.A., Stokowski S.E. Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium- and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnets // J. Opt. Soc. Amer. B. 1986. Vol. 3, N 1. P. 102–113.
- 4. Б. К. Севастьянов. В сб.: Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975, с. 122.
- 5. Ван Ц.Ш., Кольцова Т.С., Васильева Е.С., Попович А.А. Получение наноразмерного порошка γ-Al2O3 методом микроволнового синтеза // Вопросы Материаловедения. №4(68). 2011. с.100-104
- 6. Ямпольский А. М., Ильин В. А., Краткий справочник гальванотехника, Ленинград: Машиностроение, 1981. 269 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО НА МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Ковалева М.Г., Тюрин Ю.Н.*, Прозорова М.С., Колисниченко О.В.*, Арсеенко М.Ю., Павленко И.А.

Россия, Белгородский государственный университет, Kovaleva@bsu.edu.ru ^{*}Украина, Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, y.n.tyurin@mail.ru

Structure and properties of coating based on titanium obtained by multi-chamber detonation sprayer Kovaleva M., Tyurin Yu.*, Prozorova M., Kolisnichenko O.*, Arseenko M., Pavlenko I.A.

Russian Federation, Belgorod State University, Kovaleva@bsu.edu.ru

^{*}Ukraine, E.O. Paton Electric Welding Institute NASU, y.n.tyurin@mail.ru

Dense, hard, wear-resistant coating based on the titanium was obtained by using the multi-chamber detonation sprayer. The results of investigations of coating with scanning, electronic and optical microscopy, X-ray diffraction, microhardness and tribological tests are presented.

Титан и его сплавы широко используются в аэрокосмической промышленности и для механического применения из-за отличного сочетания высокой удельной прочности, которая сохраняется при повышенных температурах, высокой устойчивости к разрушению и хорошей коррозионной стойкости [1]. В связи с высокими физико-механическими свойствами титана и его соединений, представляет интерес нанесение покрытий на основе титана на поверхности деталей из легких сплавов [2]. Например, для защиты от износа и коррозии алюминиевых изделий достаточно иметь тонкий слой покрытия на основе титана, который не повлияет существенно на вес конструкции [3].

В данной работе для нанесения покрытия использовали порошок титана (d(0.1): 11.29 мкм, d(0.5): 48.63 мкм, d(0.9): 91.31 мкм) (рис. 1). В качестве подложки был использован алюминиевый сплав АД31 (6060, 6063) (Fe-0.35Cr-0.06Cu-0.10Mg-0.05Ti-0.15, все в wt%).

Покрытие на основе титана наносили с помощью многокамерной детонационной установки (МКДУ) [4,5]. Существенным отличием работы данного устройства от детонационного является то, что в нем осуществляется суммирование энергии продуктов детонационного сгорания горючих газовых смесей от нескольких специально профилированных детонационных камер. Кумуляция энергии позволяет сформировать высокоскоростной поток рабочего газа, имеющий несколько ударных волн, что обеспечивает эффективное взаимодействие их с порошковым материалом [5,6].

Покрытие наносили с частотой 20 Гц. Скорость перемещения составила 2500 мм/мин, расстояние до образца - 60 мм. Порошок напыляли на двухкамерном устройстве с длиной ствола 500 мм и диаметром выходного сопла 16 мм.

201-201	n.	Element	Wt %	At ۹
	5 51 5 42 9,60 1,20 1,10 2,40 3,00 3,40 4,20 4,80 5,40 4,00	C K N K O K AlK SiK TiK Total	5.08 5.35 3.98 1.34 1.51 82.74 100.00	14.6(13.24 8.62 1.73 1.8(59.85 100.0(

a)

б)

Рис. 1. Микроструктура (а) и элементный состав (б) порошка титана

Исследование микроструктуры, элементного и фазового состава порошка и покрытия проводили на электронном микроскопе Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG (РЭМ) и дифрактометре Rigaku Ultima IV. Пористость покрытия определяли с помощью оптического инвертированного

микроскопа OLYMPUS GX51. Измерение микротвердости было проведено с помощью микротвердомера DM-8В по Виккерсу при нагрузке 50 г. Исследования износостойкости проводили с помощью автоматизированной машины трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по стандартной схеме испытания "шарик (Al₂O₃ диаметром 6 мм) - диск" на воздухе при нагрузке 10 H, линейной скорости 15 см/сек, радиусом кривизны износа 6,7 мм, пути трения 1000 метров.

Исследование микроструктуры и элементного состава поперечного шлифа образцов показало, что получены равномерные покрытия (толщина 100±20 мкм), плотные с хорошим прилеганием к подложке, основная масса материала покрытия деформирована и плотно упакована (рис. 2). Пористость покрытий, определенная металлографическим методом, составила ~ 0,84%.



Рис. 2. Микроструктура поперечного шлифа образца (а-в) и гистограмма распределения пор по размеру (мкм) в покрытии (г) покрытия на основе титана (РЭМ, ускоряющее напряжение 20 кВ, x500, 2000, 4000)

Установлено, что твердость покрытий составляет 800 ± 250 HV_{0.05}, что выше, чем твердость материала подложки 129 ± 8 HV_{0.05}. Наличие широкого диапазона полученных значений твердости покрытий обусловлено их различным фазовым составом. Максимальная твердость участков покрытий связана с образованием в них областей содержащих TiO и TiO₂ [7]. Проведенный фазовый анализ показал, что основной фазой слоя покрытий, расположенного на расстоянии ~ 1-2 мкм от свободной поверхности, является Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой (a = b = 2.933 Å, c = 4.659 Å). Рассчитанные межплоскостные расстояния по рефлексам позволяют говорить о наличии в покрытиях также следующих фаз: TiO с кубической решеткой (a = 4.190 Å), Ti₂O₃ с гексагональной решеткой (a = b = 5.087 Å, c = 13.776 Å).

Известно, что повышенный износ сплавов, содержащих химически активный титан, связан с налипанием продуктов износа на поверхность шарика, что приводит к изменению геометрии контакта (площадь контакта уменьшается) и свойств контртела (образование интерметаллида типа TiAl, обладающего высоким модулем Юнга), что в итоге приводит к резкому увеличению контактных напряжений [8]. Установлено, что износ полученных покрытий на основе титана (2,077х10⁻⁴ мм³·H⁻¹·м⁻¹) меньше по сравнению с износом материала подложки – алюминиевый сплав AD31 (14,445х10⁻⁴ мм³·H⁻¹·м⁻¹) (рис. 3).



а) интенсивный износ, зафиксирован перенос материала на контртело



 б) износ характеризуется направленной пластической деформацией без видимых признаков схватывания

Рис. 3. Зона механического контакта контртело – поверхность образца: (a) AD31, (б) покрытие

В результате проведенных исследований, установлено, что использование многокамерной детонационной установки обеспечивает формирование плотных, твердых с низкой пористостью покрытий на основе титана. Нанесение покрытий на основе титана на подложку из алюминиевого сплава AD31 приводит к увеличению его стойкости к износу при трении.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» в рамках Гранта Президента РФ МК-215.2013.8.
Список литературы

- 1. E. Bemporad, M. Sebastiania, et.al.: Thin Solid Films (2005), doi:10.1016/j.tsf.2005.12.058.
- 2. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter: Nature, 1987, V. 330, P. 556 558.

3. Тюрин Ю.Н., Ковалева М.Г., и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. - Т. 48. - №1. - С. 60-65.

4. Патент РФ № 2 506 341 (11.07.2012).

5. Kovaleva M., Tyurin Yu., et.al.: Surf. Coat. Technol., 2013, 232, P. 719-725.

6. Тюрин Ю.Н., Колисниченко О.В., Дуда И.М. // Упрочняющие технологии и покрытия. - 2009. - №5. - С. 27-33.

7. P. Noli, P. Misaelides, A.D. Pogrebnjak: Appl. Surf. Scince., 2005, V. 172, P. 242-248.

8. Петржик М.И., и др. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. - 2005. - №6. - С. 62-69.

ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ WC-CO, ПОЛУЧЕННОЕ НА МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Ковалева М.Г., Тюрин Ю.Н.*, Прозорова М.С., Арсеенко М.Ю., Павленко И.А., Докалов В.С.

Россия, Белгородский государственный университет, Kovaleva@bsu.edu.ru *Украина, Институт электросварки им. Е.О. Патона НАНУ, y.n.tyurin@mail.ru

COATING BASED ON WC-CO OBTAINED BY MULTI-CHAMBER DETONATION SPRAYER Kovaleva M., Tyurin Yu.^{*}, Prozorova M., Arseenko M., Pavlenko I.A., Dokalov V.S.

Russian Federation, Belgorod State University, Kovaleva@bsu.edu.ru *Ukraine, E.O. Paton Electric Welding Institute NASU, y.n.tyurin@mail.ru

Dense, hard with low porosity coating based on WC-Co was obtained by using the multi-chamber detonation sprayer. The results of investigations of coating with scanning, electronic and optical microscopy, X-ray diffraction, microhardness tests are presented.

Восстановление изношенных поверхностей (например, шеек коленчатых валов, элементов гравюр штампов для горячей штамповки и т.д.) методами напыления позволяет совместить процессы создания новых слоев металла взамен изношенных с процессами их упрочняющей обработки [1,2]. К наиболее перспективным материалам для использования в качестве защитных износостойких покрытий относятся металлокерамические вольфрамокобальтовые твердые сплавы [3-5]. В настоящее время существуют различные методы нанесения вольфрамокобальтовых покрытий: высокоскоростное (сверхзвуковое) газопламенное напыление (HVOF) [6,7], напыление конденсацией из паровой (газовой) фазы (PVD) [8], химическое парофазное осаждение (CVD); атмосферное плазменное напыление (APS) [4], напыление детонационной пушкой (D-gun process) [9] и др.





г)

Рис. 1. Микроструктура (а,б), элементный (в) и фазовый состав (г) порошка WC-Co-Cr

Исследование микроструктуры, элементного и фазового состава порошка и покрытия проводили на электронном микроскопе Quanta 200 3D и NOVA NanoSEM 450 (РЭМ) и дифрактометре Rigaku Ultima IV. Пористость покрытия определяли с помощью оптического инвертированного микроскопа OLYMPUS GX51. Измерение микротвердости было проведено с помощью микро-твердомера DM-8B по Виккерсу при нагрузке 300 г.

В данной работе для нанесения покрытия использовали порошок AMPERIT®554.074 WC-Co-Cr (86%-10%-4%) (H.C. Stark) (-45 / +15 мкм) (рис. 1). В качестве подложки была использована сталь 12X18H10T. Покрытие на основе WC-Co наносили с помощью многокамерной детонационной установки (МКДУ) [10]. Существенным отличием работы данного устройства от детонационного является то, что в нем осуществляется суммирование энергии продуктов детонационного сгорания горючих газовых смесей от нескольких специально профилированных детонационных камер. Кумуляция энергии позволяет сформировать высокоскоростной поток рабочего газа, имеющий несколько ударных волн, что обеспечивает эффективное взаимодействие их с порошковым материалом [11].

Покрытие наносили с частотой 20 Гц. Скорость перемещения составила 2000 мм/мин, расстояние до образца - 60 мм. Порошок напыляли на двухкамерном устройстве с длиной ствола 300 мм и диаметром выходного сопла 18 мм.

Исследование микроструктуры и элементного состава поперечного шлифа образцов показало, что получены равномерные покрытия (толщина 320±20 мкм), плотные с хорошим прилеганием к подложке, основная масса материала покрытия деформирована и плотно упакована (рис. 2). Пористость покрытий, определенная металлографическим методом, составила ~ 0,15%.

Установлено, что твердость покрытия составила 800 ± 50 HV_{0.3}, что выше, чем твердость материала подложки (сталь 12X18H10T) 190±10 HV_{0.3}.



Рис. 2. Микроструктура поперечного шлифа образца (а) и карта распределения элементов в покрытии на основе (б,в) WC-Co (РЭМ, NOVA NanoSEM 450)



Рис. 3. Участок дифрактограммы, полученный для покрытия на основе WC-Co

В результате проведенного фазового анализа в покрытии были зафиксированы следующие фазы (рис. 3): WC с гексагональной решеткой (a = b= 2.901 Å, c = 2.833 Å); W₂C c гексагональной решеткой (a = b =2.969 Å, c = 4.690 Å); W c кубической решеткой (a = b = c = 3.155 Å); Co₆W₆C c кубической решеткой (a = b = c =10.944 Å).

В результате проведенных исследований, установлено, что использование многокамерной детонационной установки обеспечивает формирование плотных, твердых с низкой пористостью покрытий на основе WC-Co.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-0093_а.

Список литературы

1. Евдокимов В.Д., и др. Технология упрочнения машиностроительных материалов. - НГГУ им. Петра Могилы, 2005, 352 с.

2. Балдаев Л.Х. Газотермическое напыление: учебное пособие. – М.: Маркет ДС, 2007, 344 с.

- 3. Sahraoui T., et. al.: J. Mater. Proces. Technol., 2004, V. 152, No. 1, P. 43-55.
- 4. Nertz J., et. al.: J. Therm. Spray Technol., 1992, V. 1, No. 2, P. 147-152.
- 5. Li C.J., et. al.: J. Therm. Spray Technol., 1996, V. 5, P. 69-73.
- 6. Choi W.B., et. al.: J. Therm. Spray Technol., 2009, V. 18, No. 1, P. 58-64.
- 7. Tani K., Nakahira H.: J. Therm. Spray Technol., 1992, V. 1, No. 4, P. 333-334.
- 8. Murthy J.K.N.: Surf. Coat. Technol., 2006, V. 200, P. 2642-2662.
- 9. Rhys-Jones T.N.: Surf. Coat. Technol., 1990, V. 43-44, P. 402-415.
- 10. Патент РФ № 2 506 341 (11.07.2012).

11. Kovaleva M., Tyurin Yu., et.al.: Surf. Coat. Technol., 2013, 232, P. 719-725.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА С ИНКАСУЛИРОВАННЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ МЕТАЛЛОВ

С.В.Козырев¹, В.И.Иванов-Омский², А.В. Сиклицкая^{2,3}, Т.К. Звонарева², С.Г. Ястребов²

¹Центр перспективных исследований СПбГПУ

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

³Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

эл. noчma: cas@spbcas.ru

It is known that encapsulation of nanoclusters of metals in thin films of amorphous hydrated carbon results in effects of three types:

i) Observation of optical absorption band associating with localized plasmon. [1] (Appearance of a wide absorption band with a maximum, in the optical extinction spectra of composites).

ii) Considerable increase of absorption of microwaves [2].

iii) Growth of catalytic activity of platinum registered after its encapsulation [3].

Thus, technology of the encapsulation resulting in simultaneous magnetron co-sputtering of graphite and metal may be applicable for synthesis of new nanocomposites for biosensors, catalysts, and EM shields. Here results of some of our papers are presented and discussed to shed more light to mechanism of dramatic increase of microwave absorption by composites containing metallicnd nanoclusters.

Известно, что инкапсуляция нанокластеров металла в пленки гидрированного аморфного углерода при плазменном сораспылении графита и металла, в зависимости от типа металла, приводит к эффектам трех типов:

- Наблюдение локализованного плазмона, проявляющегося в оптическом диапазоне спектра [1]. На спектрах оптического поглощения нанокомпозитов он дает широкую полосу поглощения с максимумом, проявляющаяся.
- 2. Значительное увеличение поглощающей способности материала в микроволновом спектральном диапазоне [2] (Рис.2).
- 3. Увеличение каталитической активности платины при ее инкапсуляции [3].

Именно поэтому технология инкапсуляции с помощью совместного магнетронного распыления графита и металла, может найти широкое применение для получения нанокомпозитов для использования в качестве биосенсоров, эффективных катализаторов и экранов микроволнового излучения. В настоящей работе приводится результаты наших оригинальных работ, а также новые данные, относящиеся к механизму высокого поглощения нанокомпозитом электромагнитных волн микроволнового диапазона спектра.

В работе [4] нами исследовались оптические свойства аморфного углерода, содержащего медные нанокластеры. На рис.2 приведена зависимость мнимой части диэлектрической функции, взятая из этой работы, в функции энергии фотона. Видна широкая полоса полоса поглощения с максимумом ~1.76 эВ, интенсивность которой возгорается с увеличением содержания в образце меди. Через центры полос, при разных концентрациях, проведена прямая линия, обозначенная на рисунке буквой А. Видно также возрастание поглощения в низкоэнергетическом и высокоэнергетическом диапазонах спектра, примыкающих к центральной полосе поглощения. Наличие полосы в центре спектра было объяснено поглощением плазменными колебаниями электронов, локализованных в кластере, под действием поля световой волны, т.е. возбуждением локализованного плазмона. Для анализа этого явления применим приближение невзаимодействующих частиц, которое качественно характеризует наблюдаемое явление.

Известно, что каждая j-тая полоса поглощения, связанная с возбуждением в наночастице металла локализованного оптического плазмона, определяется факторами деполяризации такой частицы, L_j. Фактически, для частицы в форме эллипсоида вращения, существует три резонансные энергии, по числу главных осей, j=1...3. Известно также, что положение j-той полосы поглощения в

спектре определяется полюсами поляризуемости частицы [5], и, следовательно, фактор деполяризации зависит от действительной части диэлектрической функции металла (ДФМ) ε_1 и среды,



Рис.1 [4] а) Элетронно-микроскопическое изображение фрагмента пленки аморфного углерода (темное поле), модифицированного медью (светлые вкрапления); b) Функция распределения диаметров нанокластеров меди. Квадраты – экспериментальные данные, сплошная кривая – их аппроксимация суммой Гауссианов.



Рис.2. [1] Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции аморфного гидрированного углерода, модифицированного медью: 1 - 0%; 2- 3%; 3-6%; 4-14%; 5, 18%; 6-20%; 7-

24%. Линии А,В и С на рисунке соответствуют энергиям возбуждения локализованного плазмона в наночастицах меди с факторами деполяризации 0.2, 1/3 и 0.5, соответственно (см. Рис.2)



Рис.3 Зависимость фактора деполяризации от энергии резонанса, для нанокластеров меди.

окружающей кластер \mathcal{E}_m (ДФС):

$$\frac{1}{L_i} = 1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_m} \qquad (1)$$

Действительную часть ДФМ и ДФС можно взять из литературы [6] и [1], соответственно (заметим здесь, что дисперсия ДФС аморфного гидрогенизированного углерода в актуальном диапазоне спектра незначительна [1]).

На Рис.3 представлена зависимость фактора деполяризации от энергии плазмонного резонанса, для случая аморфного углерода, окружающего наночастицу меди. Из рисунка видно, что энергии резонанса 1.76 эВ соответствует фактор деполяризации, равный 0.2 (линия A на Рис.3 и Рис.2). Известно, что сумма форм-факторов, соответствующих главным осям эллипсоида, в приближении невзаимодействующих частиц, равна 1.

Поэтому если считать, что реализуется случай, когда форма эллипсоида близка к сфероиду, т.е. из трех факторов деполяризации два равны друг другу, из Рис.3 можно найти энергию возбуждения локализованного плазмона для этих двух значений факторов деполяризации. Возможно два случая: 1.) пара $L_1=L_2=0.2$, $L_3=0.6$ (отрезки прямых, помеченные буквами A и D на Puc.3 и Puc2) 2) $L_1=0.2$, $L_2=L_3=0.4$ (отрезки прямых, помеченные буквами A и E на Puc.3 и Puc2). Кроме того, на Puc.3 и Puc.2 фрагментом линии, помеченным буквой, B, показана энергия резонанса для сфер, которая составляет примерно 2 эВ. Из Puc.2 видно, что для этой энергии не формируется полосы с максимумом, однако, судя по тому, что центральная полоса поглощения асимметрична и медленнее спадает в области более высоких энергий, чем растет слева от точки максимума, нельзя полностью исключить вклад в нее от плазмонов, локализованных в сферических наночастицах.

Для дальнейшего изложения приведем простое соотношение для собственного значения энергии локализованного плазмонного резонанса $\hbar\omega_j$, справедливое в случае, когда дисперсия оптических констант в металле, из которого сделана частица, определяется свободными носителями заряда (в металлах это область ИК и микроволнового диапазона):

$$\hbar\omega_{j} = \frac{\hbar\omega_{p}}{\left[1 - \varepsilon_{m}(1 - 1/L_{j})\right]^{1/2}} \quad (2)$$

Здесь $\hbar\omega_{\rm p}$ - энергия возбуждения плазменных колебаний в массивном металле, j – число, соответствующее порядковому номеру полуоси. Из формулы (2) следует, что значению фактора деполяризации, стремящимся нулю, соответствует энергия локализованного плазмона также стремящаяся к нулю. Известно, что значение фактора деполяризации могут иметь эллипсоиды двух

видов. Это – сильно вытянутые эллипсоиды (иглы), у которых $L_1=0$ (вдоль иглы) и $L_2=L_3=1/2$ поперек нее. Другой тип частиц – плоские диски, у которых $L_1=1$ по направлению нормали к поверхности и L₂= L₃=0 в их плоскости. Как следует Рис.3, резонансная энергия, соответствующая фактору деполяризации L₁=1 не достигается в исследуемом диапазоне. С другой стороны, значение L₂= L₃=1/2 может реализоваться (отрезок прямой, обозначенный буквой С на Рис.2 и Рис.3). Видно, что на Рис.2 отрезок прямой С попадает в область роста мнимой части диэлектрической функции, что подтверждает возможность существования в образце наноразмерных кластеров в виде игл металлической меди, вносящих вклад в общее поглощение, Рис.2. Из выражения (1) следует, что наноразмерные иглы способны поглощать электромагнитное металлические излучение микроволнового диапазона, поскольку значению фактора деполяризации, равному нулю, соответствует нулевая энергия возбуждения локализованного плазмона. В работе [7] нами действительно наблюдалось поглощение микроволн в углерод-медном композите. Однако микроволнового поглощения систематически изучалось поглощение нами только для нанокомпозитов, полученных при совместном магнетронном распылении графитовой мишени, часть которой покрывалась металлическим кобальтом [8]. Сораспыление проводилось аргоно-водородной плазмой. В результате магнетронного распыления образуется композит, содержащий нанокластеры кобальта, как это следует из Рис.4. Результат исследования потерь микроволнового поглощения приведен на Рис.5. Поскольку нанокластеры кобальта получаются при тех же условиях, что и меди, естественно предположить, что в образце присутствуют кобальтовые иголки, которые и приводят к росту поглощения электромагнитных волн микроволнового диапазона. Этот эффект, наряду с эффектами исследованными нами ранее в работе [9] может играть существенную роль в понимании основных механизмов поглощения в нанокомпозитах.





Рис.4. [8] Слева: Электронно-микроскопическое изображение фрагмента пленки аморфного углерода (темное поле), модифицированного кобальтом (светлые тени). Справа – функция распределения диаметров. Сплошная кривая – кластеры до отжига, пунктирная – после отжига. Точками показано разбиение функции распределения после отжига на Гауссианы. Детали эксперимента приведены в работе [8].



Рис.5. [2] Квадратами показаны экспериментальные точки потерь микроволнового поглощения (10 ГГЦ) в образце аморфного гидрогенизированного углерода, содержащего нанокластеры Со, в зависимости от содержания кобальта. Сплошная линия выделяет тренд.

Литература

[1] V.I. Ivanov-Omskii, A.V.Tolmatchev, S.G.Yastrebov Phil.Mag.B 73 715 (1996)

[2] S. V. Kozyrev, V. I. Ivanov-Omskii, S. G. Yastrebov, T. K. Zvonareva, M. S. Chekulaev, A. V. Siklitskava Nanosist.: fiz. him. mat. **5** 192 (2014)

[3] Т.К.Звонарева, А.А.Ситникова, Г.С.Фролова, В.И.Иванов-Омский ФТП 42 331(2007)

[4]V.I. Ivanov-Omskii, L.K. Panina, S.G. Yastrebov Carbon 38 495 (2000)

[5] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois, E. Lacaze J. Phys. Chem. C 115 2914(2011)

[6]P. B. Johnson, R. W. Christy Phys. Rev. B 6, 4370 (1972)

[7]В.Ф.Мастеров, О.И.Коньков, А.В.Приходько, Е.И.Теруков, Б.П.Попов, С.Г.Ястребов ПЖТФ 20 17 (1994) [8]В.И.Иванов-Омский, А.В.Колобов, А.Б.Лодыгин, С.Г.Ястребов ФТП **38** 1463 (2004)

[9] L.V. Lutsev, S. V. Yakovlev, T.K. Zvonareva, A.P. Alexeyev, A.P. Starostin, S.V. Kozyrev. J. Appl. Phys. **97** P. 104327/1 (2005).

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ (TiZrHfVNbTa)N, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Колесеников Д.А.¹,Гончаров И.Ю.¹,Соболь О.В.²,Горбань В.Ф.³, Немченко У.С.⁴, Береснев В.М.⁴,ГранкинС.С.⁴,Сердюк И.В.⁵

¹Белгородский государственный университет, ул. Королёва 2а, Белгород, Российская федерация ²Национальный технический университет «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, Харьков, Украина

³Институт проблем материаловедения имени И.М. Францевича, ул. Кржижановского, 3, Киев,

Украина

⁴Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, Украина, beresnev-scpt@yandex.ua

⁵Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

ул. Академическая, 1, Харьков, Украина

Abstract

In this paperthe multi-element coatings based on system (TiZrHfVNbTa)Nwere obtained by means of vacuum-arc deposition method in the medium of nitrogen at pressures of $3 \cdot 10^{-3}$ Torr and $7 \cdot 10^{-4}$ Torr. The hardness of the coatings was $HV_{0.2} = 51.1$ GPa at $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Torr and $HV_{0.2} = 38.1$ GPa at $P = 7 \cdot 10^{-4}$ Torr. Mechanical tests on samples of steel 45 covered with such coatings showed an increase in the coefficient of friction against Al_2O_3 counterbody of 1.29 times and a reduction of wear factorthe sample by 16.68 times. These results show that the multi-element coatings based on (TiZrHfVNbTa)N have a high wear resistance and thus can be used as anti-friction wear-resistant surface layers in mechanical engineering.

Известно, чтомногоэлементные покрытия на основе нитридов двух и более переходныхметаллов отличаются одноэлементных высокими физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью, коррозионной стойкостью. Они нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: качестве износостойких антифрикционных поверхностных слоев в машиностроении, в микроскопических электромеханических системах, а также как барьерные слои в микроэлектронике.

В последниевремяполучиларазвитие концепциясоздания многоэлементных покрытий, где в виде испаряемого материала используются высокоэнтропийные сплавы.При этом в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Покрытия осаждались методом вакуумно-дугового осаждения путем распыления мишеней Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta в среде реакционного газа - азота. Параметры осаждения приведены в таблице 1. Толщина покрытий составляла 8,0 мкм. Шероховатость поверхностипокрытий после нанесения составила $R_a = 0,36$ мкм, а исходногопосле полировки $R_a = 0,08$ мкм.

Исследование износостойкостимногоэлементныхпокрытий проводили методамтрибометрии с помощью автоматизированной машины трения (Tribometer CSM Instruments). В качестве контртел использовался шарик из Al₂O₃, диаметром 6,0 мм.С помощью оптической микроскопии изучалось строение бороздок износа на образце и диаметр пятен износа на шарике. Измерения вертикального сечения бороздок износа проводилина профилометре в четырех диаметрально и ортогонально противоположных областях, определялось среднее значение площади сечения и глубина бороздок.Элементный состав покрытий приведен в таблице 2.

Таблица1

N⁰	Покрытия	Ід,А	I _φ ,Α	$U_{\pi\pi}$	P, Topp	Время
662	(TiZrHfVNbTa)N	110	0,4 пол.	150	3.10-3	1,5 ч
663	(TiZrHfVNbTa)N	110	0,4 пол.	150	$7 \cdot 10^{-4}$	1,5 ч

Физико-технологические параметры осаждения

Таблица 2

N⁰	Покрытия	N,	Zr	Nb	Ti	V	Hf	Та	Fe
662	(TiZrHfVNbTa)N	55,48	8,13	7,73	7,85	6,12	9,33	4,92	0,45
665	(TiZrHfVNbTa)N	51,75	8,29	8,05	9,45	6,59	8,47	4.53	

AUTORALIA MARCALANDA M

Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-ЗМ в излучении Сu-K_a. Для монохроматизации регистрируемого излучения применялись графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик

рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов.



Рис. 1. Дифракционные спектры многоэлементных покрытий (TiZrHfVNbTa)N, полученных при разных парциальных давлениях реакционного газа- азота и потенциале смещения, подаваемого на подложку – 150 В:1 – Р = 3 · 10⁻³ Торр.; 2 –7 · 10⁻⁴ Торр

Анализ дифракционных спектров показывает, что покрытия, полученные при низком давлении 7·10⁻⁴ Торр, так и при относительно высоком давлении азотной атмосферы при осаждении 3·10⁻³ Торр характеризуются в качестве основной фазы нитридом с ГЦК металлической подрешеткой (структурный тип NaCl) и малым содержанием (до 7 об.%) составляющей с ОЦК кристаллической решеткой, по видимому связанной с наличием капельной фазы в покрытии.

Покрытия, полученные при низком давлении 7·10⁻⁴ Торр, характеризуются практически нетекстурированным состоянием (спектр 1 на рис.). Повышение давления азотной атмосферы при осаждении до 3·10⁻³ Торр приводит к появлению битекстурного состояния с осями аксиальной текстуры [111] и [110].

Исследование методом аппроксимации субструктурных характеристик показало, что при низком давлении бомбардировка растущего покрытия заряженными ускоренными частицами мишени практически в безстолкновительном в межэлектродном промежутке режиме приводит к развитию высокой микродеформации величиной 1,09% при малом среднем размере кристаллитов около 10 нм.

Повышение давления до 3·10⁻³ Торр определяет большую потерю энергии на столкновения в межэлектродном промежутке и сказывается на уменьшении микродеформации в формируемых кристаллитах до 0,88% при большем среднем размере кристаллитов 81 нм в конденсируемом при этом давлении покрытии.

Изучение механических характеристик (твердости) слоев покрытий проводилась на твердомере ДМ-8. С целью снижения влияния капельной составляющей (шероховатости) и для более точного измерения твердости часть покрытий после осаждения полировались. Твердость покрытий (TiZrHfVNbTa)N составила $HV_{0,2} = 51$, $1\Gamma\Pi a$ при $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Topp., $HV_{0,2} = 38$, 1 $\Gamma\Pi a$ при $P = 7 \cdot 10^{-4}$ Topp. На рис.2. приведены фотографии поверхности дорожек трения, а таблице 3 результаты элементного анализадорожектрения образцов с многоэлементнымипокрытиями.



Рис. 2.Изображения дорожек тренияпокрытий, полученныхпри помощи РЭМ: а – покрытие, полученное при давлении реакционного газа $P = 3 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.; б – при $P = 7 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст.

Таблица 3

Nº	Покрытие	N,	0	Zr	Nb	Ti	V	Hf	Та
662	(TiZrHfVNbTa)N	51,48	2,49	8,48	8,17	8,11	6,64	9,39	5,2
665	(TiZrHfVNbTa)N	50,63	1,97	8,73	8,18	10,23	7,03	8,67	4,54

Элементный анализ поверхности дорожек трения покрытий

Из анализа изображений дорожек износа(рис.2), полученных при помощи РЭМ, и результатов элементногоанализа (таблица 3) следует, что покрытия не стёрлись до подложки. Результаты свидетельствует, чтов процессе трения происходит окислительно-механическое изнашивание. Процесс окислительно - механического изнашивания происходит в условиях воздействия окружающей среды и динамических взаимодействий между контактирующими материалами. В процессе износа на поверхности дорожек трения, возможно, формируютсяпленки окислов, о чем и свидетельствуют данные рентгеновского энергодисперсионного анализа дорожек трения (таблица 3). Значения коэффициента трения μ И износостойкости, полученные при испытаниях «покрытие(TiZrHfVNbTa)N-Al₂O₃», приведены в таблице 4.

С одной стороны они защищают поверхность трения от изнашивания, а с другой стороны продукты окислительного износа могут иметь большую твердость и вызывать абразивное изнашивание.На всех образцах коэффициент трения ~ 0,9. Столь высокие значения можно объяснить капельной составляющей, которая присуща покрытиям,полученнымиз прямоточного плазменного пучка.В условиях трения,реализуемого в наших экспериментахмногоэлементные покрытия на основе(TiZrHfVNbTa)Nимеют высокую износостойкость.

Таблица 4

Образец / покрытие	Коэффици	ент трения ,µ	Фактор износа мм ³ ·H ⁻¹ ·мм ⁻¹		
	Начальный	При испытаниях	Контртела (·10 ⁻⁶)	Образца (·10 ⁻⁵)	
Сталь 45	0,204	0,674	0,269	35,36	
(TiZrHfVNbTa)N,(№ 665)	0,607	0,874	9,92	2,12	

ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ИТТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Колесникова И.Г., Коротков В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра РАН, Апатиты E-mail: <u>koles_ig@chemy.kolasc.net.ru</u>

CHARACTERISTICS OF YTTRIUM FERRITE NANOPOWDERS WITH A GARNET STRUCTURE

Kolesnikova I.G., Korotkov V.G.

Nano-size powders $Y_3Fe_5O_{12}$ have been obtained by co-precipitation followed by heat treatment of yttrium and iron hydroxides. Temperature effect on the average size, morphology and magnetic characteristics of resulting nano-particles has been investigated. It has been discovered that at a temperature of $1000^{\circ}C$ the powder structure is completely crystallized. Increasing of temperature results in increasing of the powder saturation magnetic moment σ_s ; at $1000^{\circ}C \sigma_s$ is 26.5 Am²/kg.

Нанопорошки $Y_3Fe_5O_{12}$ получены соосаждением и последующей термообработкой гидроксидов иттрия и железа. Исследовано влияние температуры на средний размер, морфологию и магнитные характеристики получаемых наночастиц. Показано, что при температуре $1000^{\circ}C$ структура порошков полностью окристаллизована. Установлено, что увеличение температуры термообработки приводит к росту намагниченности насыщения σ_s порошка, а при $1000^{\circ}C \sigma_s$ составляет 26,5 Ам²/кг.

Наиболее распространенный среди феррогранатов железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ) широко применяется в микроволновых и магнитооптических устройствах [1, 2]. Проблема получения феррогранатов иттрия с необходимыми и хорошо воспроизводимыми свойствами связана с тем, что многие магнитные характеристики ферритов (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, магнитная проницаемость) зависят от структуры материала (однородности химического и фазового состава, а также морфологического строения синтезированных продуктов). Существующая на

сегодняшний день керамическая технология изготовления ферритов ограничивает уровень параметров ферритовых приборов, работающих в СВЧ-диапазоне. Для разработки приборов с улучшенными параметрами необходимы СВЧ-ферриты с новым комплексом свойств, которые возможно получить из исходного сырья - ферритовых нанопорошков, синтезированных на основе современных нанотехнологий

Перспективным представляется метод соосаждения аморфных гидроксидов металлов из растворов их солей, с последующей термообработкой, который позволяет обеспечить высокую однородность химического и фазового состава, а также однородность морфологического строения синтезированных продуктов. Область получения нанопорошков феррогранатов является мало изученной.

Целью данной работы являлось исследование процесса получения феррита иттрия со структурой граната методом соосаждения и последующей термообработки гидроксидов железа и иттрия.

Материалы и методики экспериментов

В качестве исходных материалов для изготовления нанопорошков ЖИГ использовали шестиводный нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \times 6H_2O(x \ v)$, девятиводный нитрат железа $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O(x \ v)$ и 25% раствор $NH_4OH(vda)$.

Для получения нанопорошков ЖИГ растворы нитратов иттрия и железа (0,5 М концентрации) смешивали, затем к полученному раствору медленно при перемешивании со скоростью 300 об/мин прибавляли 10% водный раствор аммиака в количестве, которое требуется для полного осаждения железа и иттрия. Полученный осадок промывали, фильтровали и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Высушенный осадок подвергали термообработке в муфельной печи при температурах в интервале от 750 до 1200°С с шагом 50°С в течение 1 – 4х часов.

Анализ дисперсности порошка ЖИГ осуществляли (с точностью $\pm 10\%$) с использованием рентгеноструктурного метода (по размеру области когерентного рассеяния - OKP) [3-5] при использовании дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α - излучение), по удельной поверхности и с применением электронномикроскопического метода. Удельную поверхность порошков определяли по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ) на установке Flowsorb II 2300 (относительная погрешность измерений не превышала 7%). Электронно-микроскопические исследования проводили методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 с энергодисперсионной приставкой ROENTEC. Магнитные характеристики порошков определяли магнитометрическим методом с использованием вибрационного магнитометра при комнатной температуре. Относительная погрешность при определении коэрцитивной силы и намагниченности насыщения составляла $\pm 2\%$ и $\pm 5\%$ соответственно.

Результаты и их обсуждение

Продукты термообработки представляли собой порошки серо-зеленого цвета. Рентгенофазовый анализ порошков показал, что формирование кристаллической фазы ЖИГ начинается при температуре термообработки 750°С в течение одного часа (рис. 1). С ростом температуры и увеличением времени термообработки происходит совершенствование структуры граната, а при температуре 1000°С и времени термообработки 4 часа структура полностью окристаллизована.

Нами проведены исследования зависимости размеров ОКР от температуры термообработки. Из рисунка 2 следует, что при увеличении температуры от 800 до 1200[°]C размер ОКР увеличивается примерно в четыре раза. Наиболее значительное увеличение размеров ОКР происходит при увеличении температуры термообработки выше 1000[°]C. Уровень микродеформаций решетки во всем интервале температур прокаливания невысокий и с ростом температуры он уменьшается.

При температурах термообработки выше 900⁰С размер частиц порошка, определенный по величине удельной поверхности, превышает размер ОКР. Невысокие значения удельной поверхности при таких температурах указывают на то, что частицы полученных порошков являются агрегатами первичных частиц (нанокристаллитов). Увеличение температуры термообработки приводит не только к росту размера кристаллитов, но и к образованию более крупных и плотных агрегатов. При температурах выше 1000°С происходит резкое увеличение размеров частиц (агрегатов) порошка.

Как показывают данные, представленные на рисунке 3, при увеличении времени термообработки от 1 до 4-х часов, средний размер ОКР увеличивается на 10-50%. Наиболее заметное влияние времени термообработки на размер ОКР происходит при температуре 800°С. С ростом температуры влияние продолжительности термообработки на средний размер ОКР уменьшается.

Из данных, представленных на рисунке 4, видно, что увеличение температуры термообработки от 800 до 1000[°]С приводит к росту намагниченности насыщения σ_s порошка от 21 до 26,2 Am²/кг, дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному увеличению σ_s , а максимальное значение σ_s в исследованных нами условиях термообработки составляет 26,5 Am²/кг. Коэрцитивная сила нанопорошка ЖИГ при увеличение температуры термообработки выше 1000[°]С не представляется от 3-х до 0,5 кА/м. Увеличение температуры термообработки выше 1000[°]С не представляется целесообразным, т.к. оно не приводит к существенному увеличению σ_s , а размеры кристаллитов при этом увеличиваются весьма существенно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что формирование кристаллической фазы ЖИГ начинается при температуре термообработки гидроксидов железа и иттрия 750° C. При температурах 1000° C и выше и времени термообработки не менее 4-х часов структура ЖИГ полностью окристаллизована. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры термообработки от 800 до 1200° C размер ОКР увеличивается примерно в четыре раза. Уровень микродеформаций решетки во всем интервале температур термообработки невысокий и с ростом температуры он уменьшается. Определено, что термообработка гидроксидов при температурах выше 1000° C приводит к спеканию частиц порошка и значительному снижению удельной поверхности. Увеличение температуры термообработки приводит к росту намагниченности насыщения σ_s порошка, а максимальное значение σ_s составляет 26,5 Am²/кг.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-487.2014.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 471 с.

2. В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат, 1990. 320 с.

3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М: Физмалит, 2005. 416 с.

4. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М: Металлургия, 1982. 631 с.

5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ М.: МИСИС, 2002. 328 с.



Рис. 2. Влияние температуры термообработки на: 1 – микродеформации кристаллической решетки ε, 2 - средний размер частиц порошка, ω, 3 – средний размер ОКР, D



Рис. 3. Средний размер ОКР в зависимости от времени термообработки при температурах: 1 $-1000,\,2$ - 900, 3 - 800 $^{0}\mathrm{C}$



Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения σ_s (1) и коэрцитивной силы Hc (2) ЖИГ от температуры термообработки

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОИГЛ МОНООКСИДА ТАНТАЛА В ОКСОГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кузнецов С.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева, 184209 Апатиты, Мурманская область, Россия, kuznet@chemy.kolasc.net.ru

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TANTALUM MONOXIDE NANONEEDLES IN OXOHALIDE MELTS <u>Kuznetsov S.A.</u>

The possibility to synthesize TaO using the CsCl- K_3 TaOF₆ melt has been shown. Monooxide of tantalum crystallizes at the cathode as nanoneedles together with other tantalum compounds. It was found that TaO can be obtained by electrolysis of molten salts only at temperatures below 810 °C.

Несмотря на многочисленные исследования по химии тантала, до сих пор четко не доказано существование независимых форм монооксида тантала (TaO). Можно считать установленным фактом, что TaO образуется (часто в виде очень тонкого промежуточного слоя толщиной 2-30 нанометров) при окислении и электроокислении металлического тантала до Ta₂O₅ в различных средах [1,2].

На возможность получения монооксида тантала при высоких давлениях и температурах указано в исследовании [3]. Предположение об образовании ТаО на катоде из серебра при при разряде монооксофторидных комплексов тантала в расплавах галогенидов щелочных металлов было высказано в [4,5]. Однако в этих работах монооксид тантала не был обнаружен.

Целью настоящей работы являлось определение условий электрокристаллизации TaO при электролизе расплава CsCl, содержащего K₃TaOF₆.

Методика приготовления K_3 TaOF₆ и CsCl подробно изложена в работе [6].

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 700-900°С методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировали от 0.05 до 2.0 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки CУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки X18H10T. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из серебра (чистота >99.999%) диаметром 1 мм относительно квази-электрода сравнения (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Серебро было выбрано как материал для рабочего электрода, поскольку, тантал нерастворим в серебре [7]. Использование квази-электрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения с хлоридно-фторидным расплавом.

Электролитические процессы с получением катодных продуктов проводили в герметичном электролизере в гальваностатическом режиме. Ячейку – платиновый тигель (диаметром 30 мм и высотой 40 мм), помещали в цилиндрическую реторту из нержавеющей стали. Внутреннее пространство электролизера заполняли чистым аргоном. Нагрев реторты осуществляли в шахтной печи, температуру контролировали с точностью $\pm 2^{\circ}$ С. Анод (пластина тантала толщиной 3 мм) помещался на дно платинового тигля. Молибденовые стержни (диаметром 5 мм) использовали в качестве катодов. Каждую загрузку электролита (около 40 г) использовали один раз в цикле катодного осаждения продукта. Катодные продукты после охлаждения до комнатной температуры в атмосфере аргона выщелачивали 10%-ной соляной кислотой, промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, сушили на воздухе при 40°С.

Для идентификации катодных продуктов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с монохроматическим CuK_{α} – излучением и скоростью съемки 0.25 град мин⁻¹. Микроизображения катодных осадков после отмывки электролита получали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Изменения фазового состава катодных продуктов, полученных электролизом в расплаве CsCl-К₃TaOF₆ в зависимости от концентрации К₃TaOF₆ при температуре 650, 750 и 850°C представлены на

рис. 1. Набор этих фаз в катодном продукте зависит от условий электролиза и может включать в себя следующие фазы:



Рис. 1. Диаграмма иллюстрирующая изменение фазового состава катодных продуктов, осажденных при плотности тока 0,15 A см⁻². Концентрация K_3 TaOF₆ в расплаве CsCl: 1,25 (1); 2,5 (2); 5,0 (3) и 10 мас.% (4) для температур: 650 (A); 750 (B); 850°С (C).

- α-Та-тантал кубической модификации с объемноцентрированной решеткой, который может быть получен с использованием обычных металлургических процессов.
- β-Та-тантал тетрагональной модификации может быть получен только в присутствии электрического поля: магнетронным распылением [8] или электролизом расплавленных солей [9].
- ТаО-низший оксид тантала с тетрагональной кристаллической решеткой [10].
- Два различных типа октаэдрических кристаллов со схожим составом CsTa_{2+z}ⁿ⁺O_{5+y}F_{1-y}. Здесь степень окисления тантала (n⁺) зависит как от числа внедренных (интеркалированных) атомов тантала (z), так и от числа анионов фтора, замещенных анионами кислорода (y) в структуре в процессе электровосстановления. Из баланса зарядов n = (10+y)/(2+z) ≤ 5 следует, что y ≤ 5z. Ламинарные кристаллы первого типа (I) бесцветны, прозрачны, являются диэлектриками и изоструктурны известному соединению Rb₂Ta₂O₅F. Кристаллы другого типа (II) имеют темный цвет, металлоподобный вид, что указывает на присутствие тантала в степени окисления меньше чем 5⁺. Структура кристаллов (II) изучена в [11].
- UPh-1-фаза металлоподобного вида, проводящая электрический ток. Химический состав этой фазы еще не определен из-за трудностей отделения данной фазы от других.
- UPh-2-фаза, имеющая легкий серый оттенок. Согласно данным рентгенофазового анализа, эта фаза полный структурный аналог гексагональному CaCO₃. Химический состав данной фазы также в процессе изучения.

Микроизображение монооксида тантала, образующегося при электролизе расплава $CsCl-K_3TaOF_6$, представлено на рис. 2. Как видно из рис. 2, монооксид тантала кристаллизуется на катоде в виде наноигл, длина которых составляет до 12000 нанометров, а размер в поперечном сечении около 100 нанометров.

Из диаграмм, приведенных на рис. 1. следует, что электровосстановление TaOF₆³⁻ комплексов с образованием TaO может происходить по реакции:

$$TaOF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow TaO + 6F^-$$
(1)

при температурах 650°С и 750°С, но при температуре 850°С ТаО не обнаружен в катодных осадках. Это может быть связано либо с тем, что катодная реакция (1) не протекает при данной температуре, либо с разложением ТаО на металлический тантал и кислород, поскольку ТаО довольно нестабильное соединение и значение энергии Гиббса для его разложения имеет очень отрицательное значение [5].



Рис. 2. Микроизображение TaO, полученного электролизом расплава CsCl-K₃TaOF₆ (2.5 мас.%), при температуре 750° C и катодной плотности тока 0.15 A см⁻².

Ранее [6,12] было высказано предположение, что при электрокристаллизации на катоде проявляется эффект аналогичный действию высокого давления. Это предположение было сделано, исходя из анализа особенностей структуры β-Та, который образуется при электролизе [9]; образовании электролитических твердых растворов Nb(O) с аномально высоким содержанием кислорода (до 20 ат.%), без понижения кубической симметрии [12]; формировании на катоде моноксида ниобия с чрезвычайно протяженной областью гомогенности 1.0<O/Nb≤1.7 [13]; электрохимическом синтезе Мо₂С, имеющего гексагональную решетку [14]. Электролитическое получение ТаО еще раз подтверждает существование при электролизе эффекта аналогичному высокому давлению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 227с.
- 2. Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. F257-F268.
- 3. Зайнулин Ю.Г., Алямовский С.И., Швейкин Г.П., Попова С.В. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 1155-1157.
- 4. Lantelme F., Barhoun A., Li G., Besse J.P. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 1249-1256.
- 5. Chamelot P., Palau P., Massot L., Savall A., Taxil P. // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. P. 3423-3429.
- 6. *Grinevitch V.V., Arakcheeva A.V., Kuznetsov S.A.* // Proceedings of International Symposium on Ionic Liquids, Carry le Rouet, France, June 26-28. 2003. P. 277-287.
- 7. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760с.
- 8. Jiang A., Tyson T.A., Axe L., Gladczuk L., Sosnowski M., Cote P. // Thin Solid Films. 2005. V. 479. P. 166-173.
- 9. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинников В.Т. // ДАН. 2008. Т.423. №1. С.62-65.
- 10. Norman N. // J. Less. Common Met. 1962. V4. P. 52-61.
- 11. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. et al. // Electrochim. Acta. 2006. V.51. P. 6563-6571.
- 12. Аракчеева А.В., Гриневич В.В., Шапуи Ж., Шамрай В.Ф. // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 272-279.
- 13. Гриневич В.В., Модель М.С., Аракчеева А.В. и др. // ДАН СССР. 1991. Т. 319. С. 389-394.
- 14. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С., Калинников В.Т. // ДАН. 2008. Т.421. №6. С.769-772.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ – НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ Рt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Куриганова А.Б.¹, Леонтьев И.Н.², Смирнова Н.В.¹

¹ Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, kuriganova @mail.ru

²Россия, Южный Федеральный университет

ELECTROCHEMICAL DISPERGATION OF PLATINUM – NEW ROUT OF SYNTHESIS OF NANOSIZED Pt/C CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS

Kuriganova Alexandra¹, Leontyev Igor², Smirnova Nina¹

In this work, the route of synthesis nanodispersed Pt/C catalysts for low temperature fuel cells is offered. The route based on phenomena of electrochemical dispergation of platinum. By means of X-ray diffraction analysis, scanning electron and transmission microscope investigation was established that the

shape catalysts Pt nanoparticles is a cubic and its size is about 10-12 nm. Prepared Pt/C catalysts have high stability and electrocatalytic activity as anode and in PEM FC respectively

Создание высокоактивных и стабильных каталитических наноматериалов во многом определяет прогресс в области разработки твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ). Наиболее эффективным катализатором электрохимических процессов в ТПТЭ является платина, нанесенная на поверхность различных углеродных носителей. Причем экономически целесообразным является использование наноразмерных частиц платины, что позволяет при относительно низком ее содержании (0,4–4 мг/см2) получать высокую удельную поверхность катализатора (до 100 м²/г Pt) [1].

Существующие сегодня методы синтеза наночастиц металлов и катализаторов на их основе, которые условно можно разбить на конденсационные и диспергационные, имеют как свои преимущества, так и свои недостатки. Однако, до сих пор не создано метода, который был бы технологически прост, экологически безопасен и позволял бы получать наночастицы с заданными структурными характеристиками. В работе развит новый подход к синтезу наноразмерных Pt/C катализаторов, основанный на электрохимическом диспергировании платиновых электродов и одновременном осаждении образующихся наночастиц платины на углеродный носитель [2].

Синтез Pt/C катализаторов, которые в дальнейшем будут называться AC катализаторы (Alternating Current) осуществляли следующим образом: симметричные платиновые электроды помещали в электролизер с суспензией углеродного носителя (Vulkan XC-72) в растворе щелочи. На электроды подавали переменный импульсный ток частотой 50 Гц. Процесс вели при постоянном перемешивании и охлаждении суспензии до 40-45 °C. Под действием переменного тока происходило диспергирование электродов до наноразмерных частиц платины. Содержание металлической фазы в катализаторе регулировали продолжительностью синтеза и величиной плотности тока.



Комплексное исследование синтезированных катализаторов физико-химическими методами (РСА, СЭМ, ПЭМ, ПЭМВР) показало, что наночастицы платины в катализаторе имеют достаточно узкое распределение по размерам 6-8 нм, практически не агломерированы, преобладающая форма наночастиц Pt кристаллографическая куб И ориентация Pt(100) (рисунок 1).

Рис. 1. Дифрактограмма, размерное распределение частиц платины и ПЭМ-изображения АС-катализатора

Одной из важнейших характеристик электрокатализаторов является их истинная электрохимически активная площадь (ЭАП) поверхности, для определения которой в работе использовались методы кулонометрии десорбции водорода и окислительной десорбции монооксида углерода. Удельная площадь поверхности синтезированного катализатора составляет $\approx 12 \text{ м}^2/\text{г}$. Стабильность катализатора в процессе работы является одним из основных факторов, определяющих долговечность ТЭ. Условия, в которых работает ТЭ, способствуют деградации нанодисперсного катализатора за счет потери активной площади поверхности.



Рис. 2. Изменение удельной площади поверхности Pt/C катализаторов в процессе циклирования в 0,5M H2SO4 в интервале потенциалов 0,05 – 1,3B (о.в.э.)

В работе был использован метод ускоренной оценки стабильности катализатора в процессе циклирования в0,5 М H2SO4 в интервале потенциалов E=0,05-1,3 В со скоростью 1 В/с. После 10 000 циклов ЭАП АС-катализатора практически не изменилась, а ЭАП коммерческого катализатора Е-ТЕК понизилась на ~70% и приблизилась к величине ЭАП АСкатализатора (рисунок 2). Вероятно, высокая стойкость АС-катализатора к деградации, объясняется наличием в нем более крупных платины (6-8 нм) и их наночастиц равномерным размерным распределением.

Табл. 1. Характеристики МЭБ, в состав которых входили АС катализатор (20% Pt) и коммерческий катализатор Е-ТЕК (20%Pt). Система газов водород-воздух (В-В), водород-кислород (В-К)

Состав МЭБ		Система газов	T,°C	U, B	ЭДС, мВ	Р, мВт/см2
Катод	Анод					
AC	AC	B-B	24	0,398	980	100
AC	AC	В-К	24	0,418	1000	287
AC	AC	B-B	40	0,395	980	163
AC	AC	В-К	40	0,412	1000	378
AC	AC	B-B	60	0,438	980	212
AC	AC	В-К	60	0,388	1000	440
AC	ETEK	B-B	24	0,350	1005	50
ETEK	AC	B-B	24	0,400	1005	131
ETEK	ETEK	B-B	24	0,400	1025	225

Исследования синтезированных АС-катализаторов в составе активных слоев МЭБ проводили в измерительной ячейке с рабочей площадью 1 см² производства Electrochem®. В качестве как анодного, так и катодного катализаторов послужил АС-катализатор. Характеристики были получены методом циклической вольтамперометрии. С ростом температуры мощность МЭБ растет и при 60°С достигает максимума 212 мВт/см². Использование МЭБ на основе АС катализатора в системе газов водород-кислород позволило повысить мощность топливной ячейки более, чем в 2 раза. Максимальная мощность, наблюдаемая при комнатной температуре, составила 287 мВт/см², при нагревании до 60°С значение мощности увеличилось до 440 мВт/см². Кроме того, были проведены испытания АС- катализатора в составе несимметричных МЭБ (АС–Е-ТЕК). Установлено, что наибольшая мощность МЭБ наблюдалась, когда образец АС использовался в качестве катализатора анодного процесса. Мощность топливной ячейки в этом случае достигала 131 мВт/см² при температуре ячейки 24°С. При использовании АС- катализатора на катоде МЭБ, мощность топливной ячейки была ниже. Результаты измерений характеристик МЭБ, в состав активных слоев которого входил АС-катализатор представлены в таблице 1.

Таким образом, разработан технологически простой способ получения Pt/C катализаторов, не предполагающий использование в процессе синтеза органических растворителей и стабилизаторов, позволяющий получать катализаторы, обладающие высокой стабильностью, эффективность работы которых в твердополимерных топливных элементах соизмерима с эффективностью коммерческого Pt/C катализатора.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №2945.

[1] Arico A.S., et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, Nature Materials, vol. 4(5), pp. 366-377, 2005.

[2] I. Leontyev, A. Kuriganova, Yu. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova, New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, Applied Catalysis A: General, vol. 431–432, pp. 120–125, 2012.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА Сu-Ti-Sn

Ларионова Т.В., Андреев В.Г., Ножненко Е., Шамшурин А.

Санкт-Петербургский Политехнический Университет Политехническая 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

получил широкое распространение практически Алмазный инструмент BO всех технологических процессах, связанных с обработкой самых разных материалов: металла, керамики, природного камня. В настоящее время в промышленности наиболее эффективным и производительным способом производства алмазного инструмента признана пайка алмазов на стальную подложку с помощью металлических связок [1]. Одним из методов изготовления алмазного инструмента с использованием металлических связок является порошковая металлургия, когда смешанные в необходимой концентрации порошки чистых металлов и алмазных зерен наплавляются на стальную подложку. На сегодняшний день металлическая связка на основе меди Cu-Sn-Ti имеет оптимальные свойства с точки зрения механических свойств, технологичности и цены. Этот состав обладает более высокой прочностью и износостойкостью по сравнению с Ag-Cu и более низкой температурой плавления по сравнению со связками на основе никеля. Кроме того, переходные металлы обладают адгезией к алмазу, смачивая его, поэтому связки, содержащие титан, обладают повышенной удерживающей способностью [1].

Прочность закрепления алмазов в связке определяется, в том числе, ее фазовым составом. Однако на сегодняшний день нет исчерпывающей информации о равновесном состоянии трехкомпонентной системы Cu-Ti-Sn. Наиболее полная информация о тройной фазовой диаграмме опубликована в [2], на основании которой помимо фаз, известных из двойных фазовых диаграмм, в системе может образовываться 4 тройных соединения CuTi₅Sn₃ ($|_1$), CuTiSn ($|_2$) Cu₂TiSn ($|_3$) и CuTi₃Sn ($|_4$). Порошковые методы изготовления алмазного инструмента не обеспечивают времени, необходимого для полного протекания диффузионных процессов и достижения равновесного фазового состава, поэтому порошковые системы имеют более сложную многофазную структуру, отличную от равновесной; так, например, в системе Cu-Ti-Sn возможно присутствие нескольких двойных и тройных соединений [3], наличие которых зависит как от технологических параметров получения, так и от исходных порошковых материалов. Безусловно, что присутствие в структуре тех или иных фаз, а также их морфология и взаимное расположение оказывают значительное влияние на механические и технологические свойства инструмента в целом.

Целью данной работы было проследить формирование фазового состава металлической связки Cu-Ti-Sn и рассмотреть возможности управления ее структурой методами предварительной обработки исходных порошков.

В работе использовались промышленные порошки Cu (ПМС), Ti (ПТОМ2) и Sn (ПО1). Весовое соотношение порошков в составе связки: Cu – 72вес.%, Ti – 10вес.%, Sn – 17вес.% и Р в форме фосфида меди – 1вес.%. Перед компактированием порошки смешивались в течение 5 часов. Прессование проводилось в стальной прессформе диаметром 5см при нагрузке 2т/см², затем спрессованные образцы подвергалась отжигу в течение часа при температуре 730°С и повторно прессовалась при нагрузке 1т/см². Далее полученные образцы отжигались и исследовались.

На рисунке 1(а) приведена микроструктура спеченного сплава. Большая темная частица – титан, находится в более светлой матрице - твердом растворе олова в меди, самые светлые участки - Cu₄₁Sn₁₁. Вокруг частицы титана различима двухслойная диффузионная зона – Ti₃(Sn,Cu) и Cu₂SnTi.

Индентификация фаз была проведена методом рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии. Последующий отжиг при температуре 730°С в течение 2-8 ч привел к полному растворению титана и образованию CuTi₅Sn₃ [2].

Для активизации диффузионных процессов исходные порошки механоактивировали путем помола их в мельнице шарового типа. Так как наличие олова обеспечивает жидкофазное спекание, механоактивации подвергали медно-титановую смесь. Помол порошков сопровождался деформацией частиц, практически без измельчения, более того в случае сухого помола произошло значительное укрупнение частиц, однако области когерентного рассеяния, размер которых оценивался по полуширине рентгеновских пиков, значительно уменьшились. По результатам рентгенофазного анализа обнаружено, что в процессе проведенной обработки удалось добиться почти полного растворения титана в меди, что значительно превышает равновесный предел растворимости при этих температурах. Дальнейшее спекание обработанных композиционных порошков в присутствии олова формированию структуры, отличной от полученной при привело к использовании немеханоактивированных порошков (Рис.1,б). При этом твердость сплава выросла более, чем в два раза раза. Интересно, что изменилась не только морфология фаз, но и их состав, при дальнейшем отжиге при температуре 730°С в течение 4 ч твердый раствор на основе меди распался по прерывистому механизму с образованием тройной фазы, химический состав которой соответствует 75at%Ti, 15%Cu, 10%Sn, что привело к значительной деградации механических свойств.



Рис. 1. Микроструктуры спеченных сплавов (a) – из исходных порошков, (б) – из активированных порошков.

Таким образом, получены однофазные композиционные порошки Cu-10вес.%Ti; при использовании этих порошков были получены связки Cu-Ti-Sn с гомогенной структурой и твердостью более, чем в два раза выше, чем у связок, изготовленных без механоактивации.

Kühl C. Active Brazing of Diamonds – Technology and Application // Diamond Tool Consulting. www.diamond-tool-consulting.de

Chunlei Liu, Ulrich E. Klotz, Jörg F. Löffler Copper-Tin-Titanium // Non-Ferrous Metal Systems. Part 3 Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry V. 11C3 (2007) 409-421

Huanga Sh., Tsai H., Lin Sh. Crystal structure and X-ray diffraction pattern of $CuSnTi_3$ intermetallic phase // Intermetallics 13 (2005) 87–92.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Леонтьева Д.В.¹, Леонтьев И.Н.², Смирнова Н.В.¹

¹ Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, <u>da.leontyva@mail.ru</u>

² Россия, Южный федеральный университет

PROSPECTS OF ALTERNATING CURRENT USING FOR THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Smirnova N.V.

NiO/Vulcan XC-72 nanocomposite was prepared directly by electrochemical technique based on electrochemical dispergation of Ni foil by the alternating current. The behavior of Ni foil was investigated. The prepared material was well characterized using different analytical techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N₂ adsorption/desorption. The morphology of synthesized NiO/Vulcan XC-72 can be described as dispersed on carbon support nano-leaves consisting of tightly packed array of nanoparticles (around 8 nm in diam) with length of 500–2000 nm and ~20 nm thick. NiO/C composite possesses a micro–meso–macroporous structure. The electrochemical properties of the nanostructured NiO/Vulcan XC-72 were investigated using galvanostatic charge-discharge tests. The synthesized NiO/Vulcan XC-72 composite exhibited pseudo-capacitive behavior with the mass capacitance value as high as 970 Fg⁻¹. The superior electrochemical performance is attributed to the hierarchically porous structure of the synthesized NiO/Vulcan XC-72, its with a high specific surface area as well as a wide pore size distribution. Considering the excellent performance and facile preparation, this NiO/Vulcan XC-72 composite should have great potential for application in supercapacitors.

Интерес к возобновляемым источникам энергии (ВИЭ) неуклонно растет во всем мире и обусловлен он надеждами на экологически безопасное и устойчивое развитие человечества в будущем. Низкая плотность энергетических потоков ВИЭ и неравномерность распределения их во времени актуализирует проблему аккумулирования энергии.

Суперконденсаторы (СК) уже давно широко применяются в различных областях электроники и электротехники благодаря практически неограниченной циклируемости и способности мгновенно отдавать огромное количество энергии высокого качества [1]. Емкость СК определяется материалом электродов и их удельной поверхностью, поэтому в качестве электродов в СК используют проводящие материалы с развитой площадью поверхности, такие как мелкодисперсные сажи, оксиды металлов, а также композиционные материалы на их основе. Экономически не целесообразным является использование в гибридных СК хотя и обладающих высокими характеристиками, но дорогих электродных материалов на основе оксидов рутения и иридия. Наиболее близок к ним по своим свойствам существенно более дешевый оксид никеля [2]. Емкость функциональных материалов на его основе во многом определяется микроструктурными характеристиками оксида, которые, в свою очередь, зависят от способа получения материала.

Использование нестационарных режимов электролиза открывает новые перспективы для получения высокодисперсных функциональных материалов, в том числе, для электродов СК.

Нами было исследовано поведение никелевых электродов при наложении импульсного переменного тока промышленной частоты в щелочных растворах, влияние плотности переменного тока, величины катодного и анодного импульсов переменного тока, состава, концентрации и температуры электролита, а также возможность использования, полученного таким способом оксида никеля в составе композиционного материала в электродах СК.

Установлено, что скорость диспергирования никелевых электродов зависит от соотношения плотностей токов в анодный и катодный импульсы *ja / jc*. Максимальная скорость диспергирования наблюдается в том случае, когда ток катодного импульса в 2-4 раза превышает ток анодного импульса.

Причина такого поведения системы установлена в результате анализа характера изменения потенциалов электродов при протекании несимметричного переменного тока (рис. 1).



Рис. 1. Влияние соотношения плотностей тока анодного и катодного импульса (*ja* / *jc*) на потенциал электрода во время: 1 – анодного импульса, 2 – паузы после анодного импульса, 3 – паузы после катодного импульса, 4 – катодного импульса. А – область образования высших оксидов никеля; Б – потенциал нулевого заряда окисленного никеля

Интенсивное разрушение никеля наблюдается только при соблюдении следующих условий. Во время импульсов кратковременно достигаются высокие потенциалы: в анодный $E \ge 2B$ (о.в.э.), в катодный $E \sim -1B$, в течение пауз после импульсов потенциал электрода лежит в области E = 1,1-1,3B, что ниже потенциалов образования его высших оксидов (E = 1,35-1,6 B), но выше п.н.з. окисленного никеля (~ 1 B). Таким образом, поверхность электрода преобладающую часть времени (до 90%) заряжена положительно, что способствует диссоциативной хемособрции и разряду молекул воды с образованием адсорбированного иона O^{2^-} . Внедряясь в кристаллическую решетку металла, O^{2^-} взаимодействует с Ni²⁺ с образованием поверхностного оксида. Высокие потенциалы в импульсах обеспечивают интенсивное выделение водорода и кислорода соответственно, что способствует отрыву образующихся зародышей оксида никеля и диспергированию их в раствор.

Скорость процесса зависит от температуры и возрастает с ее ростом. При постоянной температуре скорость практически не зависит от концентрации электролита в области концентрации щелочи 1-10 моль/л и сохраняется постоянно высокой ~ 20 мг/(см²·час), однако концентрация щелочи влияет на структуру образующегося оксида. В растворе с концентрацией щелочи 0,5-2 моль/л образуются слоистые структуры оксида никеля, в растворах с концентрацией NaOH более 10 моль/л образуются более плотные и крупные частицы.

При использовании в качестве электролита суспензии сажи Vulcan XC-72 в растворе 2 моль/л NaOH образуется композиционный материал NiO/Vulcan XC-72 [3].

По данным рентгеноструктурного анализа продукты окисления никеля представляют собой преимущественно кристаллиты β–NiO, имеющие гранецентрированную кубическую ячейку со средним размером кристаллитов 7,7 нм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, в композитах NiO/Vulcan XC-72 оксид никеля агломерирован в тонкие пластины со средним размером до 1000 нм и толщиной до 20 нм.

Электродные материалы, используемые в СК, должны обладать развитой площадью поверхности и пористой структурой. Исследования этих характеристик методом БЭТ показали, что композиту NiO/Vulcan XC-72 присущи свойства образующих его компонентов: микропористость NiO, мезо- и макропористость сажи Vulcan XC-72. Наличие подобной многоуровневой структуры пористости является важным фактором, обеспечивающим эффективный ионный транспорт в присутствии электролита в СК.

Емкость композиционного материала NiO/Vulcan XC-72 определяется псевдоемкостью NiO и зависит состава и, следовательно, от микроструктурных характеристик композита. Так при содержании 40 масс.% оксида никеля в композите, максимальная удельная емкость при плотности тока разряда 0,5 А/г составляет 970 Ф/г.

Таким образом, полученный в условиях нестационарного электролиза композиционный материал NiO/Vulcan XC-72, характеризующийся оптимальной микроструктурой и емкостью, обладает оптимальными характеристиками для использования в качестве анода гибридных СК.

Результаты работы получены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания на проведение НИОКР, шифр заявки №2945.

Литература

- 1. Вольфкович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1. №4. С.14-28.
- 2. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // Chem. Soc. Rev. 2012. V.41. P.797-828.
- Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Yu.I., Kukushkina Yu.A., Smirnova N.V. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application // Electrochimica Acta.- 2013. - V.114. - P. 356-362.

РАЗРАБОТКА РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ АЛМАЗОВ И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ СВЯЗКОЙ Си-Fe-Co-Ni Логинов П. А., Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Сидоренко Д. А., Зайцев А. А. Россия, Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", pavel.loginov.misis@list.ru

Abstract

This study is dedicated to designing and modifying of Cu-Fe-Co-Ni-based binder for diamond tools with superhard materials. Three approaches were applied for improvement of performance and diamond retention of the cutting tools. Addition of nanoparticles of different kind allowed to increase mechanical properties of the binder. Alloying with small quantities of reacting components, such as Ti, results in enhancing of adhesion of binder to superhard material grains. Investigation of powder microstructure on binder properties were also carried out. In this case production of Cu-Fe-Co-Ni powders was fulfilled by means of mechanical alloying.

1. Введение

В настоящее время крайне актуальна разработка режущих инструментов нового поколения на основе сверхтвердых материалов. Это связано с их востребованностью при строительстве и демонтаже зданий, промышленных объектов, метрополитенов. Известно, что для ликвидации последствий аварии на Саяно-Шушенской ГЭС применялись алмазные инструменты и оборудование зарубежных производителей. Поэтому разработка таких инструментов, как канатные пилы и отрезные сегментные диски (ОСД), и их производство в России позволят уменьшить импортозависимость и удовлетворить потребности в оборудовании аналогичного класса при осуществлении строительно-ремонтных работ, особенно в чрезвычайных ситуациях.

Большинство проведенных в этой области исследований посвящены разработке инструментов для резки бетонов и природного камня [1-3]. Однако они не подходят для обработки металлических конструкций и сильно армированных бетонов, так как быстро выходят из строя вследствие заполировывания рабочего слоя и высокого износа алмазов в контакте с материалами группы железа и другими карбидообразующими металлами. В процессе резания в зоне контакта алмаза с обрабатываемой поверхностью из-за трения возникает высокая температура, вследствие чего растет вероятность графитизации и разрушения алмаза. Во время резания происходит реакционная диффузия углерода с частично графитизированной поверхности алмазного зерна в обрабатываемый материал и уносится стружкой. Таким образом, графитовая пленка удаляется. После многократно повторяющихся циклов образования графит, диффузии углерода в обрабатываемый материал, износ алмаза становится заметным и проявляются на макроуровне.

Одним из возможных путей решения данной проблемы является полная или частичная замена алмаза в инструменте на кубический нитрид бора. Он является вторым материалом по твердости среди существующих сверхтвердых материалов (СТМ) и обладает высокой термостойкостью. Другим направлением повышения качества инструмента является наномодифицирование металлической связки, удерживающей зерна алмазов и/или кубического нитрида бора [4,5].

В практике резания металлов почти не применяются пилы с горячепрессованной связкой [6]. Это объясняется тем, что вскрытие новых зерен сверхтвердых материалов в данном случае затруднено из-за малой абразивной способности получаемого при резке шлама. Их практически вытеснили пилы со связками, изготовленными гальваническим методом. Эти инструменты обладают всего одним рабочим слоем, и вырыв абразивных зерен в процессе обработки металлов приводит к необратимому снижению эксплуатационных характеристик.

Целью данной работы являлось развитие технологии производства инструмента из СТМ с горячепрессованной связкой. Превосходство над лучшими образцами пил со связками, нанесенными гальваническим методом, достигается за счет более высокой прочности алмазоудержания и максимальной степени использования абразивных зерен. В работе опробованы новые подходы модифицирования связки путем: - введения упрочняющих наночастиц тугоплавких соединений; - легирования металлом (титан), активно взаимодействующим с зернами СТМ; - изменением микроструктуры композиционной гранулы исходной порошковой связки.

2. Исходные материалы и методика эксперимента

Связка была изготовлена из запатентованного авторами сплава в системе Cu-Fe-Co-Ni [7]. Данный сплав отвечает основным требованиям, предъявляемым к связкам для режущих инструментов из СТМ: высокие прочность, ударная вязкость, адгезия к зернам СТМ, теплопроводность. Данная связка была получена механическим легированием порошков сплава Cu-Fe-Co (производства фирмы «Eurotungstene», Франция) и Ni марки ПНК-УТЗ (производства ОАО «Кольский горнометаллургический комбинат», Россия). В качестве модифицирующих добавок использованы нанопорошки WC (размер частиц 20 – 100 нм), ZrO₂ (20 – 40 нм), а также микропорошки гексагонального нитрида бора hBN (3 – 10 мкм) и Ti марки ПТОМ (10 – 40 мкм).

Связку готовили в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ) марки МПП-1 (ООО «ТТД», Россия) и «Активатор-2S» (ООО Машиностроительный завод "Активатор", Россия). Соотношение массы порошка к массе размольных тел составляло 1:15.

Смешивание порошков связок со сверхтвердыми материалами проводили в смесителе Turbula фирмы «Willy A.Bachofen AG», Швейцария, в течение 20 минут.

Операция горячего прессования сегментов/перлин осуществлялась на горячем прессе марки DSP-475 фирмы Dr Fritsch, Австрия. Максимальная температура процесса составляла 850 °C, давление – 0,35 т/см², выдержка при максимальной температуре – 3 минуты. Образцы связок для исследования физико-механических свойств были получены методом горячего прессования по той же схеме. Для изготовления элементов режущих инструментов использованы пресс-формы из набора графитовых пуансонов и прокладок, задающих геометрию готового сегмента/перлины. Полученные перлины устанавливали вручную на стальной трос и запрессовывали в пластик, а сегменты напаивали на стальной корпус с помощью медно-серебряного припоя.

Плотность горячепрессованных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281 на аналитических весах GR-202 с комплектом для определения удельного веса 1653 фирмы «A&D», Япония.

Испытания на трехточечный изгиб проводили на универсальной испытательной сервогидравлической машине марки LF-100 kN фирмы «Walter + Bai AG» в соответствии с ГОСТ 14019-80 на 3 плоских образцах прямоугольного сечения для каждого состава. Расстояние между опорами L = 50 мм. Радиус закругления опоры $R_{on} = 2,5$ мм, ножа $R_{Howa} = 2,5$ мм. Скорость

опускания ножа $V_{\text{ножа}} = 1$ мм/мин. Твердость спеченных образцов измеряли по методу Роквелла в соответствии с ГОСТ 9013-59 на установке марки ТР 5006 по шкале В. Диаметр стального шарика (индентора) - 1,588 мм, нагрузка - 980 Н. Твердость измеряли на 3 образцах одного состава, по 10 измерений на одном образце.

Исследования микроструктуры порошков и горячепрессованных образцов выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Анализ фазового состава порошковых смесей после механического легирования и последующего старения полученных пересыщенных твердых растворов проводились методом рентгеноструктурного фазового анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического Со-Ка-излучения с длиной волны 1,79021 анг. Интервал углов 2Θ , в котором проводили съемку, составлял $30 - 130^\circ$, шаг съемки – 0,1°, экспозиция на точку съемки 4 сек.

Образцы канатных пил с экспериментальной связкой испытывали на установке для канатной резки Hydrostress BR-4 (Австрия) с гидравлической канатной системой SK-B. Готовые к испытаниям канаты имели длину 5 метров и 40 перлин на погонный метр. Образцы отрезных сегментных дисков (ОСД) испытывались на мостовом отрезном станке «Алмаз-3» (Россия). ОСД имели диаметр 600 мм и размеры сегментов 40х4,2х9 мм.

3. Результаты и обсуждение

Повышение механических свойств связок для СТМ является одним из путей их усовершенствования, так как прочность алмазоудержания близко коррелирует со значениями прочности, твердости и ударной вязкости связки [8]. Поэтому первым вариантом модифицирования связки Cu-Fe-Co-Ni, примененным в данной работе, было введение упрочняющих наночастиц WC, ZrO₂ и hBN.

Механизм упрочнения дисперсными, некогерентными матрице частицами был объяснен Орованом [9]. Он предложил модель обхода частиц дислокациями с образованием петель. Под воздействием внешних нагрузок дислокациям приходится преодолевать периодически изменяющееся вдоль фронта частиц поле напряжений. Если расстояние между частицами много больше их диаметра, дислокация может прогибаться и затем преодолевать частицы по механизму Франка-Рида.

Одна из важнейших проблем при создании дисперсно-упрочненных материалов – необходимость равномерного распределения частиц в объеме. Данная задача решается посредством смешивания в ПЦМ. На основании проведенных исследований показано, что для этих целей подходит установка марки МПП-1 при времени обработки 3 минут. Следует отметить, что порошок hBN, использованный в данной работе, имеет пластинчатую форму и размеры, иногда превышающие 10 мкм. Однако обработка порошков базовой связки с hBN в тех же режимах, что и с WC и ZrO₂, позволяет уменьшить средний размер добавки до 50-100 нм, что было подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии. Возможность измельчения порошка hBN до чешуек нанодисперсного состояния объясняется особенностями его кристаллического строения. Сила связей в гексагональных кольцах в решетке hBN значительно выше, чем связь между параллельно уложенными кольцами, что объясняется разницей в расстоянии между атомами (a = 0,2504 нм и c = 0,66612 нм) и различиями в виде связей (у каждого атома сильные ковалентные связи с тремя атомами в гексагональном кольце и одна слабая ван-дер-ваальсова – с соседними слоями) [10].

Из приготовленных порошковых смесей, содержащих добавки наночастиц WC, ZrO₂ и hBN, были приготовлены компактные образцы, на которых проводились исследования физикомеханических свойств. Определены оптимальные концентрации упрочняющих наночастиц, при которых достигнуты максимальные значения механических свойств. Так, в результате наномодифицирования твердость связки была увеличена на 3-5 HRB, а предел прочности на изгиб – на 100 – 200 МПа.

Дополнительное легирование связки реакционно-активным титаном позволило повысить ее адгезию к алмазным зернам за счет образования слоя карбида титана [11], а с кубическим нитридом бора – TiN и TiB₂ [12], за счет которых повышается удержание абразивных зерен. Однако концентрация Ti в связке на основе Cu-Fe-Co-Ni должна быть невысока, так как с каждым из

присутствующих элементов он вступает в реакцию с образованием интерметаллидов, снижающих прочность материала.

За счет легирования малыми концентрациями Ті удалось повысить твердость связки на 5-6 НRВ и предел прочности на изгиб на 50 МПа. Прирост механических свойств происходит в результате твердорастворного упрочнения. Ті активно взаимодействует с Ni и в меньшей степени с Fe, Co и Cu, имеющими менее выраженный концентрационный интервал существования твердых растворов с Ti. Рост концентрации Ti в связке приводит к почти линейному росту твердости, однако существенно падает значение предела прочности на изгиб. Анализ микроструктуры и фазового состава показал наличие охрупчивающих фаз интерметаллидов, нежелательных для материала связки.

Поскольку исходный порошок Ті является достаточно крупным и имеет невысокую удельную поверхность, то при невысоком его содержании в связке площадь контактов между Ті и зернами сверхтвердых материалов будет незначительной. Поэтому проведены эксперименты по введению легирующей добавки в связку не в виде отдельных частиц, а в виде механически легированного порошка с компонентами базовой связки. Исследованы варианты механического легирования Ті отдельно с порошком Ni, с порошком сплава Cu-Fe-Co и с готовой связкой Cu-Fe-Co-Ni. В результате определены режимы обработки в ПЦМ, при которых происходит равномерное распределение Ті в матрицах из указанных компонентов. На основе полученных порошков методом горячего прессования были изготовлены компактные образцы и определены механически легированного Ni-Ti с неактивированным порошком сплава Cu-Fe-Co. Данная шихта была выбрана для изготовления пробной партии сегментов режущего инструмента со сверхтвердыми материалами.

Исследования зерен алмазов и кубического нитрида бора на изломах полученных сегментов показали повышение адгезионной способности связки. На поверхности зерен сверхтвердых материалов были обнаружены многочисленные участки налипших металлических компонентов (Рисунок 1а). Рентгеновский микроспектральный анализ показал наличие в данных областях всех элементов, присутствующих в связке, в том числе и титана. Алмазы в беститановых сегментах обладали гладкой поверхностью (Рисунок 1б), следов налипания связки на них обнаружено не было. Сравнение поверхностей сверхтвердых материалов в различных сегментах позволяет сделать вывод о положительном влиянии титана на адгезию связки, что приводит к увеличению прочности алмазоудержания и, следовательно, росту производительности и долговечности инструмента.



20 мкм

а

20 мкм

б

Рисунок 1 – Состояние поверхности алмазов на изломах сегментов со связкой Cu-Fe-Co-Ni-Ti (а) и Cu-Fe-Co-Ni (б)

В работе также проведены исследования влияния микроструктуры образующихся при механическом легировании композиционных гранул на свойства связки Cu-Fe-Co-Ni. За счет обработки порошковых смесей в ПЦМ были получены гранулы с различной микроструктурой. При

минимальной продолжительности обработки порошковая смесь представляет собой совокупность равномерно распределенных частиц сплава Cu-Fe-Co и Ni (рисунок 2a). При увеличении времени обработки образуются крупные гранулы со слоистой структурой (рисунок 2б). По химическому составу данные слои примерно соответствуют исходным порошкам Cu-Fe-Co и Ni. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса механического легирования в ПЦМ приводит к гомогенизации структуры композиционных гранул (рисунок 2в). В их объеме уже не наблюдается химическая неоднородность по какому-либо компоненту материала. Элементный состав данных частиц одинаков на микроуровне.



а





б





10 мкм

В



В процессе механического легирования исходной порошковой смеси меняется ее фазовый состав. Состав исходного порошка характеризуется наличием никеля, α-железа и фазы, близкой по характеристикам (структурный тип, период решетки) к меди. Период решетки α-Fe меньше табличного (a = 2,866 Å) [13], что свидетельствует о растворении в нем Со. Данное предположение согласуется с фазовой диаграммой Со-Fe. Дифрактограммы порошков, полученных обработкой в ПЦМ, позволяют сделать вывод о присутствии новой фазы, имеющей структурный тип такой же, как у меди и никеля (cF4/1) и период решетки (a = 3,570 ÷ 3,580), по значению являющийся промежуточным между медью и никелем. С увеличением продолжительности механического легирования пики данной фазы становятся больше. Порошок с гомогенизированной структурой, согласно дифрактограммам, состоит только из данной фазы, являющейся пересыщенным твердым раствором.

Из порошков с различной микроструктурой методом горячего прессования были изготовлены компактные образцы. Лучшими механическими свойствами обладали образцы из порошков с отдельными частицами сплава Cu-Fe-Co и Ni. Связки из механически легированных порошков характеризовались высокой остаточной пористостью (до 12 %), что привело к резкому снижению

прочностных свойств. Поры, по-видимому, образовались в результате концентрационного расслоения пересыщенного твердого раствора и выпадения по границам зерен второй фазы на основе меди.

На основании результатов стендовых испытаний по резке Стали 3 и чугуна СЧ20 отдельными элементами режущих инструментов (сегментами, перлинами) было подобрано оптимальное сочетание алмазов и кубического нитрида бора в рабочем слое. Инструмент с частично замещенными кубическим нитридом бора алмазами характеризовался как высокой производительностью, так и долговечностью и стойкостью при резке металлов, являющихся катализаторами перехода алмаза в графит. В дальнейшем экспериментальные образцы режущих инструментов изготавливались с выбранным соотношением сверхтвердых материалов.

По итогам испытаний экспериментальных канатных пил было выявлено, что лучшими эксплуатационными свойствами обладают инструменты со связкой, содержащей наночастицы WC. За счет введения WC производительность инструмента увеличена на 20 %. Анализ поверхности перлин показал, что в их рабочем слое находится минимальное количество лунок от вырванных алмазов. Таким образом, инструменты со связкой, упрочненной наночастицами WC, не утрачивают свою режущую способность. Влияние Ti на прочность алмазоудержания связки и эксплуатационные свойства инструмента оценивалось в испытаниях ОСД. Добавка малых концентраций Ti позволила увеличить производительность и ресурс ОСД на 10-20 %. При этом по сравнению с базовой связкой удалось уменьшить выпадение зерен СТМ в 1,5-2 раза.

Выводы

1 На основании проведенных экспериментов в качестве связки режущего инструмента был выбран состав Cu-Fe-Co-Ni. Введение наномодифицирующих добавок позволило повысить механические свойства, что положительно повлияло на прочность алмазоудержания и эксплуатационные характеристики инструментов. Особенно ярко это проявляется при введении наночастиц WC.

2 Легирование связки титаном позволило увеличить ее адгезию к зернам СТМ за счет протекания химического взаимодействия. Наличие в связке реакционно-активного компонента привело к повышению производительности и ресурса инструмента, а также способствовало лучшему удержанию алмаза и кубического нитрида бора.

3 Для приготовления порошка связки был выбран режим механической обработки, при котором шихта представляла собой совокупность отдельных частиц сплава Cu-Fe-Co и Ni. Связки, изготовленные из данного порошка, обладали лучшим сочетанием механических свойств.

Работа выполнена при софинансировании Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научнообразовательных центров на 2013-2020 гг. (проект № К2-2014-012) в части изучения влияния различных функциональных добавок на свойства связок для режущего инструмента и РФФИ по проекту № 14-08-00842 в части исследования влияния параметров механической активации на структуру, фазовый состав и свойства связок Си-Fe-Co-Ni.

Список использованных источников

1 Ersoy A., Buyuksagic S., Atici U. // Wear, 2005, vol. 258, iss.9, P. 1422.

2 Ersoy A., Atici U. // Diamond and related materials, 2004, vol. 13, iss. 1, P. 22.

3 Aydin G., Karakurt I., Aydiner K. // International journal of rock mechanics and mining scienses, 2013, vol. 61, P. 171.

4 Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Рупасов С. И., Андреев В. А., Севастьянов П. В. // Сверхтвердые материалы, 2012, № 4, с. 75.

5 Токова Л. В., Зайцев А. А., Курбаткина В. В., Левашов Е. А., Андреев В. А. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2012, №3, с.37.

6 Denkena B., Köhler J., Ermisch A. // Advanced Materials Research, 2011, vol. 325, P. 238.

7 Пат.2487005 Российская Федерация, МПК В24D 3/06. Связка на основе меди для изготовления режущего инструмента со сверхтвердым материалом [Текст] / Левашов Е. А., Андреев В. А., Курбаткина В. В., Зайцев А. А., Сидоренко Д. А., Рупасов С. И., Логинов П. А., Севастьянов П. И. № 2012104735/02; заявл. 10.02.2012, опубл. 10.07.2013. Бюл. № 19,

8 Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 2 / Ю.Л. Аносов, Т.Н. Антонова, Е.К. Бондарев и др. / Под ред. Н.В. Новикова. – Киев: Наук. думка, 1986. – 264 с.

9 Orowan E. Symposium on internal stresses in metals and alloys. London: Inst. of Metals, 1948. P. 451.

10 Синтез и применение сверхтвердых материалов / Витязь П. А., Грицук В. Д., Сенють В. Т.– Мн.: Бел. Наука, 2005. – 359 с.

11 Li W., Liang C., Lin S. // Diamond and related materials, 2002, vol. 11, iss. 7, P. 1366.

12 Klimczyk P., Benko E., Lawniczak-Jablonska K. et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2004, vol. 382, P. 195.

13 Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. – М.: МИСИС, 2002, 360 с.

МИКРОТВЕРДОСТЬ КЕРАМИКИ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННОЙ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ (ТРАДИЦИОННЫМ И SPS)

Лысенко В.И.

Россия, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А.Христиановича, Новосибирск, vl@itam.nsc.ru

MICROHARDNESS OF CERAMICS FROM DIFFERENT NANOPOWDERS OBTAINED BY DIFFERENT METHODS

Lysenko V.I.

With help of the method of the spark plasma sintering (SPS), the fine-grained (of micron approximately) ceramics based on various alumina nanopowders had created. A comparison of microhardness of ceramic samples obtained from 11 alumina nanopowders and 2 their composites was held. There were compared microhardness of ceramics obtained both by SPS, and by the traditional method (with successive pressing and sintering). The dependence of ceramics microhardness on the phase composition of the initial nanopowder and the average size of its particles was investigated.

Целью настоящей работы было создание с помощью метода электроискрового спекания (SPS) из нанодисперсных порошков различных оксидов плотной и твердой керамики с мелкозернистой структурой, а также сравнение микротвердости образцов керамики, полученных из нанопорошков различных оксидов, причем как методом SPS, так и традиционным методом (при последовательных прессовании и спекании).

В данных исследованиях использовались нанопорошки (химической чистотой 99–99.9%) оксидов титана, циркония, меди, вольфрама, цинка, хрома, кобальта, ниобия, магния и алюминия, созданных российской фирмой «ПлазмоТерм» (здесь порошки синтезируются в потоке термической плазмы, генерируемой в электрическом разряде). Для этих порошков спекание проводилось на установке Labox "Sinter Land" ИГиЛ СО РАН методом электроискрового спекания (Spark Plasma Sintering – SPS), когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок. В данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при поданном напряжении 3-4 В. Основным отличием SPS от традиционного прессования (при последовательных прессовании и спекании) является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву

порошка и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при разных максимальных температурах (от 600 до 1600° C) и давлении 40 МПа. Диаметр образцов 10 мм, а толщина 1,2-3,2 мм.

С помощью метода электроискрового спекания (SPS) создана мелкозернистая (порядка микрона) керамика на основе различных наноразмерных порошков различных оксидов (в частности, 11 нанопорошков оксида алюминия и 2 композитов на их основе). Сравнивается микротвердость керамики, полученной как методом SPS, так и традиционным методом (при последовательных прессовании и спекании). Для керамики из нанопорошков оксида алюминия исследуется зависимость микротвердости керамики от фазового состава исходного нанопорошка, а также от среднего размера его частиц.

С помощью метода электроискрового спекания (SPS) из нанодисперсных порошков различных оксидов (цинка, меди, хрома, кобальта, вольфрама, магния, ниобия, титана, алюминия, иттрия, циркония и других) создана плотная и твердая керамика с мелкозернистой структурой.

Микротвердость такой керамики существенно выше микротвердости керамики, полученной традиционным методом (при последовательных прессовании и спекании).

Работа выполнена при поддержке СО РАН (проект III.23.4.1).

КЕРАМИКА ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Лысенко В.И.

Россия, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А.Христиановича, Новосибирск, vl@itam.nsc.ru

CERAMICS FROM ZINC OXIDE NANOPOWDER. OBTAINING, STRUCTURE, PROPERTIES

Lysenko V.I.

With help of the method of the spark plasma sintering (SPS), the fine-grained (of 2-5 microns) ceramics based on zinc oxide nanopowder had created. It was shown that vitrification of ceramics samples begins at 1200 °C, that is considerably below melting temperature of monolithic zinc oxide equal to 1975 °C. It is important, that microhardness of obtained ceramics (about 5 GPa) and its ultimate compression strength (0.6 GPa) were sufficiently high.

Целью данных исследований было создание с помощью метода электроискрового спекания (SPS) из нанодисперсного порошка оксида цинка плотной и твердой керамики с мелкозернистой структурой.

Использовался нанопорошок оксида цинка со средним размером частиц 130 нм. Для этого порошка спекание проводилось на установке Labox "Sinter Land" ИГиЛ СО РАН методом электроискрового спекания (Spark Plasma Sintering – SPS), когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок. В данных экспериментах сила тока достигала 2 кА при поданном напряжении 3-4 В. Основным отличием SPS от традиционного прессования (при последовательных прессовании и спекании) является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось при максимальных температуре 1100 и 1200°С (образцы 1 и 2, соответственно) и давлении 50 МПа. Диаметр образцов 20 мм, а толщина 1,2 мм и 1,9 мм для образцов 1 и 2, соответственно.

Использованный нанопорошок и полученная из него керамика имели гексагональную структуру, пространственную группу Рб₃mc (No. 186), размеры решетки a=3,249 Å и c=5,206 Å, рентгеновскую плотность 5,723, что соответствует оксиду цинка ZnO (5-576), Для такой решетки (типа вюрцита) модуль упругости на сжатие равен 140 ГПа.

Из наноразмерного порошка оксида цинка методом горячего прессования получена керамика с мелкозернистой (2-5 мкм) структурой. Показано, что стеклование образцов керамики начинается при 1200°C, что существенно ниже температуры плавления монолитного оксида цинка, равной 1975°C. Важно, что микротвердость полученной керамики (около 5 ГПа) и предел ее прочности на сжатие (0,6 ГПа) оказались достаточно высокими.

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ, СОЗДАННОЙ ПО МЕТОДУ SPS И ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ

Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю.

Россия, Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А.Христиановича, Новосибирск, vl@itam.nsc.ru

COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF THE NANOPOROUS CERAMICS CREATED ON THE SPS METHOD AND BY TRADITIONAL WAY

Lysenko V.I., Trufanov D.Yu.

The method of the spark plasma sintering (SPS) is tested for obtaining ceramics with open porosity from silica nanopowder; opportunities and advantages of this method before traditional way of ceramics sintering are studied. Research of filtration properties of the obtained ceramics for helium and nitrogen is conducted. For different ceramic filters their specific surface, porosity, relative time of filling of control volume are defined, the microhardness of the obtained ceramics is also determined. Opportunity by means of the SPS method of creating ceramics with specified (in the wide range) filtration and separation properties is shown.

Метод электроискрового спекания (SPS) опробован для получения керамики с открытой пористостью из нанопорошка диоксида кремния таркосил; изучаются возможности и преимущества этого метода перед традиционным способом спекания керамики. Проведено исследование фильтрационных свойств полученной керамики для гелия и азота. Для разных керамических фильтров определены их удельная поверхность, пористость, относительное время заполнения контрольного объема, также определена микротвердость полученной керамики. Показана возможность с помощью метода SPS получения керамики с заданными (в широком диапазоне) фильтрационными и сепарационными свойствами.
ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ В ПОЛИКРИСТАЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Максаров¹ В.В., Ольт² Ю.

¹Россия, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», <u>maks78.54@mail.ru</u> ²Эстония, Университет естественных наук г. Тарту, jyri.olt@emu.ee

Аннотация. В статье предлагается разработка новой технологии изготовления демпфирующего инструмента с многослойной державкой, за счет использования анизотропии свойств и структуры пластин державки от макро- до нано уровня, возникающей в результате обработки давлением исходного материала. Экспериментальное исследование в процессе обработки заготовок позволяет обеспечить эффективное динамическое гашение колебаний, чем при использовании известных, так как повышается коэффициент поглощения и демпфирования колебаний за счет большой диссипативной силы сопротивления материала державки с ориентированной в разных направлениях текстурой деформации металла.

Ключевые слова: текстура листового проката, неоднородность, микроструктур, ориентированная деформация, регулируемая анизотропия, многослойная демпфирующая державка.

THE EFFECT OF ANISOTROPY IN POLYCRYSTALLINE METALS ON THE DYNAMIC PROPERTIES OF MECHANICAL SYSTEMS

Maksarov¹ V.V., Olt² U.

¹Russia, National Mineral Resources University «Mining University», maks78.54@mail.ru ²Estonia, Tartu University of Sciences, jyri.olt@emu.ee

The article proposing a new technology for manufacturing of vibration-proof tool with multilayered damping tool holder. Desired damping effect is obtained by anisotropic properties and structure of tool holder plates from macro- to nano level, as a result from machining by pressure a source material. The experimental research in the piece processing allows to provide effective dynamic absorbing of vibration. This method is more effective (in comparison with standard methods) because it have high coefficients of damping and absorption. The value of dissipative force of multilayered tool holder material (with differently directed structure) is enough to ensure a good damping effect.

Keywords: a structure of metal-rolling sheet, heterogeneity of the structures, oriented deformation, adjustable anisotropy, multilayered damping tool holder.

Вибрации, возникающие в процессе механической обработки, существенно затрудняют эксплуатацию технологического оборудования, работающего в автоматизированном цикле, являются причиной преждевременного износа инструмента, аварий станков и приспособлений. Динамическая устойчивость технологической системы и снижение уровня вибраций, возникающих в процессе резания, являются залогом стабильности стружкообразования, что особенно важно при автоматизации технологического процесса [1]. Таким образом, задача обеспечения устойчивости технологической системы за счет снижения уровня автоколебаний является одной из важнейших в области лезвийной обработки, что приобретает особую актуальность при чистовой обработке изделий на автоматических станках и станках с числовым программным управлением [2, 3].

Изучению автоколебаний при резании металлов с целью понять природу процессов стружкообразования при точении и оценить важность обеспечения устойчивости технологической системы при механической обработке посвящен ряд фундаментальных исследований. Благодаря анализу и классификации методов и способов обеспечения динамической стабильности технологической системы можно утверждать, что в той или иной степени все эти методы позволяют повысить устойчивость технологической системы, разработанные на их основе способы успешно находят практическое применение при механической обработке. Однако в настоящее время не

существует универсального метода, позволяющего эффективно бороться с вибрациями, возникающими при точении.

При чистовой токарной обработке наиболее уязвимой с точки зрения динамической стабильности является подсистема «инструмент». На технологическую систему воздействует внешняя периодическая сила, вызывающая колебательный процесс с частотой, равной частоте возмущающей силы, или сложные периодические процессы, обусловленные нелинейными свойствами системы, вследствие этого возникают собственные затухающие и вынужденные колебания, параметрические возбуждаемые колебания и автоколебания системы. Интенсивность вынужденных колебаний особенно велика в условиях резонансных режимов, которые недопустимы в качестве рабочих режимов при чистовой обработке на металлорежущих станках.

Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих обеспечивать устойчивость парциальной технологической подсистемы «инструмент» при чистовой обработке тел вращения, является создание демпфирующего инструмента, который оснащен многослойной державкой, обладающей анизотропными свойствами. Особенность процесса точения таким инструментом заключается в снижении уровня автоколебаний, возникающих в процессе резания, за счет упорядоченной разориентации текстуры анизотропных пластин сборной многослойной державки, позволяющей эффективно рассеивать энергию колебательной волны на границе перехода между пластинами державки. Этот метод дает возможность существенно повысить стойкость режущей кромки инструмента и расширить технологические возможности по выбору эффективных режимов резания, обеспечивающих выполнение требований по размерной и геометрической точности, качеству обрабатываемой поверхности.

Метод создания демпфирующего инструмента с многослойной державкой, обладающей анизотропными свойствами, предполагает использование анизотропии свойств пластин державки, создающейся в результате обработки давлением. Пластическая деформация сталей горячей прокаткой приводит к изменению направления волокон макроструктуры, структурных составляющих и включений вдоль ее направления, наряду с кристаллографической текстурой на нано- уровне образуется механическая текстура деформации. Державку режущего инструмента предлагается изготавливать из пакета пластин, контактирующих между собой по плоскостям, параллельным опорной поверхности державки (рис. 1). Пластины вырезаются из листового проката с продольной, поперечной и вертикальной ориентацией по плоскости относительно направления их прокатки, а затем собираются в пакет с учетом угла разориентировки текстуры между пластинами. При колебаниях, возникающих в процессе механической обработки, характеристика поведения стержня державки при малых деформациях описывается с помощью закона Гука, с учетом сопротивлений трения в неподвижных соединениях между пластинами и внутреннего трения в материале державки. Обусловленные наличием текстуры материала неупругие эффекты внутреннего трения, связанные с перемещениями дислокаций, вызывают необратимые гистерезисные потери энергии внутри металла державки при механических колебаниях [4]. Для достижения наибольшего демпфирующего эффекта разориентация текстуры деформации в двух соседних пластинах должна быть максимальна. Тогда при переходе границы раздела колебательная волна меняет своё направление, в результате чего происходит рассеяние энергии колебаний. Если величина разориентации текстуры деформации мала, диссипация энергии незначительна. Поэтому в предлагаемом техническом решении пластины державки должны быть ориентированы таким образом, чтобы при переходе от одной пластины к другой текстура деформации изменялась на 90 ± 10° относительно действия на державку основной (тангенциальной) составляющей силы резания.

На рис. 1 приведен общий вид державки проходного резца с пластинами, имеющими направленную текстуру. Все пластины имеют различную текстуру деформации в своей плоскости и в своем сечении, обладают различными физико-механическими, в том числе демпфирующими, свойствами относительно действия нагружающих державку составляющих силы резания [1, 2]. Под действием силы резания в верхних слоях державки возникают преимущественно максимальные растягивающие напряжения $\sigma_{p,}$ а в нижних опорных – сжимающие напряжения σ_{cx} .

Для стабилизации прочности различных зон и увеличения прочности и надежности всей державки ориентация текстуры деформации в пластинах сборной державки относительно сил резания должна соответствовать дополнительным условиям. Известно, что максимальное сопротивление

растягивающим напряжениям прокатанный металл оказывает в продольном направлении, а минимальное – в вертикальном направлении относительно направления прокатки. И наоборот, максимальным сопротивлением сжимающим напряжениям прокатанный металл обладает в вертикальном направлении, а минимальным – в продольном. Сопротивление металла в поперечном направлении и устойчивость к растягивающим и сжимающим напряжениям имеют промежуточные значения. Направление текстуры прокатки в опорной пластине ориентировано параллельно тангенциальной составляющей силы резания. В пластине с закрепленным режущим клином направление прокатки ориентировано параллельно радиальной составляющей силы резания, а плоскость прокатки располагается перпендикулярно тангенциальной составляющей силы резания.



Рис. 1. Общий вид державки проходного резца с пластинами, имеющие направленную текстуру

Колебания, возникающие под действием максимальной составляющей силы резания – тангенциальной силы P_z , распространяются через поперечное сечение пластин державки. При предлагаемой ориентировке пластин плоскость поперечного сечения опорной пластины державки имеет вертикальную ориентировку относительно плоскости прокатки, плоскость сечения средней пластины – продольную ориентировку, а плоскость сечения верхней пластины – поперечную ориентировку.

Энергия возникающих в процессе резания колебаний инструмента не только гасится вязкоупорным слоем клея, но и рассеивается внутри пластин, составляющих державку, вследствие анизотропии механических и физических свойств прокатанных (текстурованных) материалов, в том числе анизотропии частот и логарифмических декрементов собственных колебаний. При разориентировки текстуры деформации на угол α , в двух соседних пластинах, отличный от 90 $\pm 10^{\circ\circ}$ ((нужно дать расшифровку при первом упоминании условного обозначения) $\alpha < 80^{\circ}$ и $\alpha > 100^{\circ}$), степень диссипации энергии уменьшается.

Для большинства реальных конструкционных материалов характерна анизотропия механических свойств, которая обусловлена особенностями их внутреннего строения и технологией производства [5]. В значительной мере еще на стадии кристаллизации слитка неоднородность структур формируется в виде дендритной ликвации, зависящей от химического состава, технологии выплавки стали, способа ее раскисления и модифицирования и размера отливаемого слитка, который наряду с температурой разливки определяет скорость затвердевания охлаждения слитка. Литая структура характеризуется крупными кристаллами первичной кристаллизации, по границам которых располагаются прослойки, обогащенные примесями и неметаллическими включениями.

Деформирование (ковка и прокатка) литой структуры приводит к дроблению кристаллитов и вытягиванию их межкристаллитных прослоек, содержащих неметаллические включения, в направлении наиболее интенсивного течения металла. При деформации достаточно большой степени неметаллические включения образуют полосчатость макроструктуры, что усиливает анизотропию свойств листового проката. Анизотропия свойств пластически деформированных поликристаллов

связана с тремя типами текстур: механической, дислокационной и кристаллографической [4, 5]. Кристаллографическая текстура на нано- уровне обусловливает фундаментальное воздействие на все виды анизотропии кристаллических тел [4].

Таким образом, выбор оптимального состава, технологии производства структуры металлических материалов следует производить с учетом анизотропии. При анизотропии целесообразно оценивать по результатам различных испытаний. Наиболее распространенной является оценка анизотропии по соотношению прочности, пластичности и ударной вязкости в различных направлениях относительно направления прокатки. Ценные сведения об анизотропии могут быть получены при анализе макро- и микро- изломов разноориентированных образцов.

В качестве материала для исследования анизотропии механических свойств горячекатаной стали использовали листовой прокат из конструкционной стали 34ХН4МФДА промышленной выплавки, слитки которой были прокованы на брамы и прокатаны со степенью обжатия, равной 7, в виде листов толщиной 70 мм. В начале прокатки температура составляла 1100–200 °C, температура окончания прокатки 800–900 °C, охлаждения с температуры прокатки производилось на воздухе. Термическая обработка листа состояла из двойной закалки с температуры 850–880 °C и высокого отпуска при температуре 590–620 °C с охлаждением в воде.

Образцы для проведения испытаний были вырезаны вдоль направления прокатки x, перпендикулярно направлению прокатки y и перпендикулярно плоскости листа z. Испытания на статическое растяжение проводили на цилиндрических образцах для чего использовали машину *Instron-5000* (Корпорация «Instron», США), а испытания на ударный изгиб (ударную вязкость) – на образцах размером $10 \times 10 \times 55$ мм с радиусом надреза 1 мм на маятниковом копре с запасом энергии удара 4635 Дж. Как показали результаты испытания образцов, вырезанные поперек волокна, имеют пониженные механические свойства по сравнению с образцами, вырезанными вдоль волокна. Степень анизотропии металла в плоскости y-x составляет 4–6 % по прочностным характеристикам и 11–15 % – по пластическим. Направление волокна сказывается преимущественно на пластичности и вязкости стали. Наиболее значительно анизотропия проявляется в направлении, перпендикулярном направлению прокатки z (пространственная анизотропия. Степень анизотропии образцов, перпендикулярных плоскости прокатки, по прочностным характеристикам также не велика, и находится в пределах 2–4%, в то время как относительное удлинение уменьшается в 3 раза, а сужение поперечного сечения – в 6 раз.

Известно, что результаты испытаний гладких образцов во многих случаях характеризуют средние, а не локальные свойства материала [5]. Наличие концентратора напряжений и динамический характер нагружения при испытании на ударный изгиб часто приводят к результатам, отличающимся от результатов статических испытаний гладких образцов, а разрушение при этом может носить более хрупкий характер. Поскольку ударная вязкость является одновременно функцией и прочности, и пластичности, эта характеристика металла наиболее чувствительна к анизотропии [4]. Основные причины анизотропии ударной вязкости стальных изделий – механическая текстура, главным образом волокнистость, ориентированное расположение оксидных, сульфидных и оксисульфидных включений и кристаллографическая текстура. Анизотропия ударной вязкости в плоскости прокатки не превышает 14 %, объемная анизотропия составляет 63 %, значения ударной вязкости поперечных и вертикальных образцов отличаются почти в 3 раза.

Поскольку на анизотропию ударной вязкости непосредственное влияние оказывают деформированные в направлении прокатки неметаллические включения, в процессе исследования дополнительно определяли содержание примесей в стали, в том числе серы и кислорода, которые полностью переходят в оксидные и сульфидные включения [5].

Микроструктура исследуемой стали, выявленная травлением в 4 %-м спиртовом растворе азотной кислоты, показана на рис. 2, *а*. После окончательной термической обработки микроструктура представляет собой мелкодисперсный сорбит отпуска. Согласно ГОСТ 5639–82, действительное зерно аустенита стали выявленное травлением в подогретом до 70°С пересыщенном твердом растворе пикриновой кислоты с добавлением поверхностно-активного вещества синтола (рис. 2, δ). Зерно аустенита равноосное и соответствует номерам 8–9. Судя по рис. 2, *а*, *б*, на микроструктурном уровне анизотропия металла не проявляется.

Неметаллические включения в исследуемой стали показаны на рис. 3, *a*, *б*. Из рис. 3 видно, что анизотропия свойств усиливается вытянутыми после прокатки строчками неметаллических включений, представляющими собой сульфидные и оксидные включения.

Микрофрактографический анализ изломов проводили на растровом электронном микроскопе PSEM-500 (Philips). Фрактографические анализ позволил установить, что поверхность изломов образцов, вырезанных в продольном x (рис. 4, a) и поперечном y (рис. 4, δ) направлениях относительно направления прокатки имеет вязкий ямочный характер, что соответствует вязкому внутризеренному разрушению.

На всех этапах технологических переделов при производстве ответственных изделий необходимо учитывать анизотропные свойства конструкционных материалов, влияющие на них факторы [5], а также возможность создания изделий с заданной или регулируемой анизотропией. Известно, что анизотропия механических свойств обусловливает аномальное изменение скоростей упругих волн, траектории их распространения и коэффициента рассеивания (затухания), это определяет возможность использовать характерную для большинства реальных конструкционных материалов анизотропность для разработки и создания конструкции державки режущего инструмента с повышенными демпфирующими характеристиками.



Рис. 2. Микроструктура стали 34Х4МФДА после окончательной термической обработки, ×400 (*a*), и величина действительного аустенитного зерна стали после окончательной термической обработки, ×100 (*б*)



8х10³ нм

Рис. 3. Неметаллические включения в различных участках исследуемой стали: $a - \times 100; \ 6 - \times 1250$

a)







Рис. 4. Изломы продольных (*a*) и поперечных (б) образцов, ×500

Испытание режущего инструмента, державка которого изготовлена с повышенными демпфирующими характеристиками, проводилась на станке мод. 16Б16Т1 в процессе операции точения закрепленной в центрах заготовки из стали 40Х с твердостью HRC 50. Заготовка имела диаметр 60 мм, длину 320 мм. В качестве режущего инструмента применяли два резца с одинаковым сечением 25×18 мм и длиной 150 мм, изготовленные из стали 40Х с твердостью HRC 63. В качестве режущего материала использовали режущую керамику марки BOK-63 формы 2010-0162. В качестве прототипа рассматривали державку, изготовленную из трех пластин с одинаковой поперечной ориентировкой плоскости пластины.

Державка с повышенными демпфирующими характеристиками изготавливалась из трех пластин с различной ориентацией текстуры деформации. В обоих случаях пластины склеивали между собой клеем марки «Циокрин» (ТУ 6-09-30-96). Испытания инструмента проводили в режиме резания: скорость резания v = 120 м/мин, подача s = 0,15 мм/об, глубина резания t = 1,0 мм. При установке преобразователя по оси х на предлагаемой державке в процессе обработки получена амплитуда колебаний в 1,7...2,0 раза меньше, чем на державке, изготовленной по известному способу. Если период стойкости составляет 60 мин, износ задней поверхности режущей пластины в 1,6...1,8 раз меньше, шероховатость обработанной поверхности по параметру R_a в 1,7...1,9 раз ниже. Логарифмический декремент собственных затухающих колебаний державки по оси x, закрепленной в инструментальном магазине, в 2,5-3,0 раза выше по сравнению с трехслойной державкой с одинаковой ориентировкой текстуры деформации в соседних пластинах. Сравнительные испытания в процессе механической обработки заготовок позволяют установить, что при использовании державок ориентированной структурой в пластинах обеспечивается более эффективное с неолинаково динамическое гашение колебаний, так как повышается коэффициент поглощения и демпфирования колебаний за счет большой диссипативной силы сопротивления материала державки с ориентированной в разных направлениях текстурой деформации металла. Кроме того, вытянутые неметаллические включения, располагающиеся вдоль границ, слабо связанные с металлической матрицей или резко отличающиеся от нее по упругим характеристикам (пленочные эвтектические сульфиды), а также микроскопические несплошности металла вблизи границ неметаллических включений, располагающиеся по-разному в отношении прилагаемого в процессе точения внешнего воздействия, усиливают рассеивание энергии колебаний.

Выводы

Анизотропия механических свойств, связанная с текстурой деформации и структурной неоднородностью от макро- до нано- уровня, обусловливает изменение скоростей упругих волн, траектории их распространения и коэффициента рассеивания (затухания) в различных направлениях, это определяет возможность использовать характерную для большинства конструкционных материалов анизотропность для разработки и создания конструкции державки режущего инструмента с повышенными демпфирующими характеристиками.

Использование виброустойчивых свойств державок с такими характеристиками целесообразно, прежде всего, при чистовой и тонкой обработке на высоких скоростных режимах резания, при малой жесткости заготовок, переменной, непрерывной или разрывной поверхности обработки, когда предъявляются повышенные требования к геометрической точности обрабатываемого профиля детали и шероховатости поверхности.

Литература

1. Вейц В. Л., Максаров В. В. Моделирование процесса стружкообразования при лезвийной механической обработке // Станки и инструмент. 2002. № 4. С. 13–15.

2. Леонидов П. В., Максаров В. В., Ольт Ю., Шарашов А. Н. Повышение эффективности процесса тонкой лезвийной обработки при точении за счет анизотропных свойств режущего инструмента // Металлообработка. 2010. № 1. С. 16–23.

3. Maksarov V., Olt J. Materjalide Loiketeooria ja Loikurid. Tartu: Eesti Maaulikool, 2008. 132 lk.

4. Микляев П. Г., Фридман Я. Б. Анизотропия механических свойств металла. М.: Металлургия, 1986. 224 с.

5. Вишняков Я. Д., Пискарев В. Д. Управление остаточными напряжениями в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1989. 254 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО ПОРОШКА И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСАНЫМИ АЛМАЗАМИ.

Маслов А.Л., Овчинникова М.С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение Высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" г. Москва, Россия e-mail: <u>anatmaslov@mail.ru</u>

Использование углеродосодержащих композитов конструкционного назначения является перспективным направлением повышения характеристик на металлической, полимерной и других основах. Из всего спектра углеродных нанокомпозитов стоит отметить такой наноматериал, как наноалмазы.

Использование наноалмазов в роли нанодисперсной фазы дает огромное преимущество для инструмента на металлической связке, полученного гальваническим способом. Согласно теории дисперсного упрочнения, чем меньше размер частицы упрочняющей фазы и чем меньше расстояние между частицами в матрице, тем больше итоговая твердость композита и, как следствие, износостойкость такого инструмента.

Одним из наиболее перспективных методов получения алмазного инструмента является метод гальваностегии, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальваностегия позволяет получать инструмент без нагрева и без применения дорогостоящей пресс-оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, поскольку уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Однако гальванические связки не обладают высокими прочностными характеристиками и износостойкостью. В связи с этим целью работы было использование наноалмазов в качестве упрочняющей фазы.

В работах посвященных исследованию наноалмазов [1, 2, 3] было показано, что наноалмазы детонационного синтеза состоят из двух фаз: кристаллической (алмазной) и рентгеноаморфной (Рисунок 1)



Рисунок 1 - Общий вид частиц наноалмазов, а также кристаллическая и аморфные фазы с Фурьеобразами, содержащихся в исходном порошке.

Анализ снимков с ПЭМ показал, что размер кристаллической фазы составляет 4-20 нм, размер рентгеноаморфной фазы составляет 20-80 нм.

Определение фракционного состава наноалмазов в суспензии на приборе Malvern ZET3600 Nano показано на Рисунке 2.



Рисунок 2. Распределение частиц наноалмазов в водной суспензии

Средний диаметр частиц нанопорошка составил 15-30 нм, что подтверждается анализом нанопорошка на просвечивающем электронном микроскопе.

Рентгенофазовый анализ показал, что нанопорошок наноалмазов состоит из кристаллической и рентгеноаморфной фаз.

Наноалмазы вводили в связку через электролит непосредственно при получении гальванического покрытия, после чего изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) путем исследования специально полученной фольги.



Рисунок 3. Фотографии никелевой фольги, упрочненной наноалмазами.

На Рисунке 34 показана структура никеля, упрочненного наноалмазами. На фотографиях видны крупные частицы, соответствующие рентгеноаморной фазы углерода. Наличие кристаллической фазы было затруднено для определения в никелевой фольге на ПЭМ, поэтому наличие наноалмазов было подтверждено расшифровкой электронограммы с данного участка.

Влияние плотности тока на морфологию осадков приведено на рисунке 5.



Рисунок 4. Изображения электрохимических покрытий на СЭМ

- а никелевое электрохимическое покрытие, полученное при 2,0 А/дм²;
- 6 K Э П с наноалмазами, полученное при 1,3 А/дм²;
- в КЭП с наноалмазами, полученное при 1,7 А/дм²;
- г КЭП с наноалмазами, полученное при 2,0 А/дм².

Как видно из Рисунка 4, наличие нанодисперсной фазы в электролите изменяет морфологию структуры КЭП – покрытие становится более мелкозернистым. Увеличение плотности тока приводит к измельчению зерен никелевой структуры, что хорошо заметно при анализе фотографий б, в и г на Рисунке 5.

На Рисунке 5 представлены микротвердости различных материалов [3, 4], а именно латуни марки Л63, применяемой в качестве корпуса для кольцевых сверл, никель марки H1, используемый для нанесения покрытий, осажденный никель из сульфатного электролита, а также КЭП с нанодобавками наноалмазов и оксида алюминия при оптимальных концентрациях.



Рисунок 5. Микротвердость различных материалов.

- 1 латунь Л63;
- 2 никель H1;
- 3 никель осажденный из сульфатного электролита;
- 4 КЭП с нанодобавками наноалмазов;
- 5 КЭП с нанодобавками нанопорошка оксида алюминия.

Как видно из Рисунка 6, наименьшей микротвердостью обладает латунь марки Л63, примерно в два раза меньше, чем осажденный никель. Поэтому при изготовлении кольцевых сверл гальваническим методом целесообразно уменьшать толщину корпуса, где наносится АКЭП. Уменьшенная толщина стенок корпуса позволит увеличить толщину АКЭП, что положительно скажется на сроке службы такого инструмента. Увеличение микротвердости для КЭП составило примерно 2 раза, поэтому применение КЭП с нанодобавками позволит значительно увеличить срок службы алмазного инструмента.

Теоретический расчет предел текучести КЭП по теории Анселя-Ленеля показал, что дисперсное упрочнение позволяет повысить предел текучести никеля с 120 МПа до 440-490 ГПа - теоретически возможного предела текучести при условии равномерного распределения наноалмазов в никелевой матрице. Расчетное значение предела текучести КЭП, упрочненного наноалмазами составило 2,5 ГПа. Таким образом, предел текучести в 1,6 раза меньше чем теоретически было возможно получить в случае равномерного распределения частиц в матрице. Стоит отметить, что расчет производился для частиц размером более 20 нм (Рисунок 3), так как идентификация наночастиц размером порядка 4 нм было затруднено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полушин Н.И., Маслов А.Л., Журавлёв В.В., Степарева Н.Н. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия //Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, №4, с. 49-53.

2. Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами на примере гальванической связки алмазного инструмента/ Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н. и др.//Сборник тезисов VIII Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Троицк, 25-28 сентября 2012, с. 294-296.

3. Маслов А.Л., Журавлев В.В., Полушин Н.И., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю. Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами, на примере гальванической связки алмазного инструмента//Известия высших учебных заведений. Издание Ивановского

государственного химико-технологического университета. Химия и химическая технология, 2013, №5, с. 124-125.

4. Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С. Использование нанодисперсного порошка оксида алюминия в качестве упрочняющей добавки композиционного электрохимического никелевого покрытия// Сборник тезисов V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2013, Звенигород, 23-27 сентября 2013, с. 187-188.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ТИТАНА Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Князева А.И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, Россия, Апатиты Мурманской обл., maslova@chemy.kolasc.net.ru

NANOSTRUCTURED SORBENT BASED ON TITANIUM HYDROXIDE

Maslova M.V., Gerasimova L.G., Knyazeva A.I.

The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences

The present investigation deals with preparation of stable titanium (IV) colloid solution from ammonium oxysulfotitanate $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ ·H₂O and oxysulfotitanate $TiOSO_4$ ·H₂O solutions. The colloid precursor was used in the synthesis of titanium gel with ion-exchange properties. The relationship between the initial colloidal composition and the final structure of amorphous TiO2 particles has been established. Studies of the exchange behavior of different cations have confirmed the dominant role of bridged OH- groups.

Разработка дизайна наноструктурированных материалов для различных областей требует четкого контроля их характеристик. В частности, для ионообменных материалов важными характеристиками являются поровая структура, размер и форма частиц.

Неорганические ионообменные материалы на основе гидроксида титана(IV) (ГТ) широко используются для очистки жидких радиоактивных отходов и стоков, содержащих тяжелые цветные металлы. Анализ литературных источников, касающихся вопроса получения неорганических титансодержащих ионообменников, показал, что многие из известных способов основаны на осаждении аморфных осадков щелочной нейтрализацией водных растворов солей металлов или зольгель методе.

Катионы Ме находятся в водных растворов в виде аква- или оксо- гидроксокомплексов, конденсация которых протекает через механизм нуклеофильного замещения, который зависит от природы координационной сферы катиона Ме. Конденсация аквагидроксокомплексов протекает через оляцию с удалением воды и образованием гидроксосвязей. В случае щелочной нейтрализации неуправляемый синтез, проходящий без контроля скорости коагуляции и осаждения твердой фазы приводит к неравномерности фазового и дисперсного состава и соответственно отрицательно сказывается на технических характеристиках конечных продуктов. В золь-гель процессе стадии получения золя и геля разделены во времени, в результате чего гель-сферы образуются из первично сформированных частиц золя, что обеспечивает получение гидроксидлв металла в виде механически прочных гранул заданного размера с воспроизводимыми свойствами. Наиболее известный золь-гель синтез заключается в получении золей алкоксидов металлов с последующим формированием сферических частиц при капельном диспергировании в органические растворы. Использование дорогих металлорганических соединений и сложное аппаратурное оформление является недостатком этого способа.

В данной работе рассмотрена возможность использования для синтеза сферогранулированного ГТ новых недорогих реагентов, а также научно обоснованы оригинальные технологические приемы, обеспечивающие получение сорбента с высокими ионообменными свойствами.

Для получения титансодержащего золя использовали растворы титановых солей - сульфат оксотитана TiOSO₄·H₂O (COT) и аммоний сульфат оксотитана (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (ACOT), которые являются полупродуктами комплексной переработки титансодержащего минерального и

техногенного сырья. Концентрацию титана в исходном растворе варьировали от 54 до 110 г \cdot л⁻¹ по TiO₂. Для получения золя брали 10% раствор аммиака, который постепенно при перемешивании вводили в титановый раствор до достижения массового отношения H₂SO₄/TiO₂ равного 0.1-0.5, что соответствует pH - 2-3.5. Образовавшаяся коллоидная система состоит из титанового золя переменного состава TiO_{1+x}(OH)_{2(1-x}) (x<1) с размером частиц от 1до 100 нм. Для получения узкого фракционного состава осуществляли пептизацию золя медленным нагреванием до температуры 65-70°C в течение 1 часа, а последующую стабилизацию полученного при этом коллоидного раствора - выдержкой его в течение 2 часов, после чего раствор резко охлаждали до комнатной температуры. В названных условиях протекают реакции оляции и оксоляции между частицами немицелярного гидроксида титана. Содержание дисперсной фазы в золе (%) определяли введением в аликвоту золя концентрированной HCl до достижения объемного соотношения компонентов равного 1:1. Из образовавшейся суспензии фильтрованием отделяли осадок и в фильтрате определяли остаточную концентрацию титана в золе ,%.; С₀ - концентрация TiO₂(г·л⁻¹) в фильтрате.

Гелирование золя проводили без принудительного нагревания путем капельного диспергирования его в концентрированный раствор аммиака с образованием осадка в виде гель-сфер. Осадок отделяли от жидкой фазы, удаляли из него маточный раствор вначале промывкой 5% раствором NH₄OH, а затем водой, после чего осадок сушили на воздухе с получением продукта в виде ГТ.

Важную роль при формировании структуры и ионообменных свойств ГТ играет концентрация титана(IV) в исходном растворе. Из растворов СОТ и АСОТ с различной концентрацией титана(IV) были получены устойчивые коллоидные системы в виде золей, которые отличались содержанием в них коллоидной части, изменяющейся в пределах 50 - 80%. Коллоидные частицы титана в исследуемых золях представляют собой многоядерные пространственные комплексы, связь в которых осуществляется посредством оловых или оксомостиков. Капельное диспергирование такого золя в раствор аммиака сопровождается нейтрализацией остаточной кислотности и формированием гелеобразных частиц в виде сфер, состав которых зависит от содержания в золе титана(IV) в коллоидном состоянии.

Согласно полученным данным с ростом в исходном растворе концентрации титана(IV) снижается содержание TiO₂ в ГТ, соответственно повышается содержание NH_4^+ И воды. Формирование такого ГТ при гелировании происходит из мелких ассоциатов с минимальной степенью сшивки между соседними атомами титана, что приводит к увеличению в осадке терминальных ОН⁻ групп. Степень адсорбции аммония зависит от строения коллоидных частиц. Чем выше в золе содержание коллоидного титана, тем ассоциаты, образованные посредством оксокомплексов, более крупные и соответственно тем меньше концевых ОН- групп, способных образовывать соединения с аммонием. Такие частицы имеют менее разветвленную структуру, а следовательно они менее гидратированы. Установлено, что ГТ, полученные из аммонийной соли АСОТ содержат больше иона аммония и степень их гидратации меньше по сравнению с ГТ, полученными из СОТ. Влияние концентрации титана(IV) в исходном растворе на количество в ГТ терминальных и мостиковых ОН групп, связанных с титанам, представлено на рис.1. Согласно полученным данным, с повышением коллоидного титана(IV) в золе уменьшается общее количество ОН групп в ГТ за счет образования высокомолекулярных оксокомплексов, формирующих коллоидные частицы посредством мостиковых Ті-О-Ті- связей. Повышение концентрации титана(IV) в исходном растворе ведет к увеличению количества ОН групп в ГТ за счет роста терминальных гидроксильных групп при его синтезе из растворов АСОТ и мостиковых ОН⁻ групп при синтезе из растворов СОТ. Этот факт обусловлен присутствием аммонийного иона в золе, полученном из раствора АОСТ препятствующем конденсации комплексов, с образованием гидроксидных мостиковых связей.



Рис.1. Изменение содержания мостиковых ОН-групп в ГТ от концентрации титана (IV) в исходном растворе: 1- АСОТ, 2-СОТ.

Сорбционная способность ГТ как ионообменного материала определяется поверхностными свойствами его частиц и количеством ОН⁻ групп, которое в свою очередь зависит от содержания коллоидного титана в золе. Лучшей диссоциацией по кислотному типу обладают структуры со связью титана(IV) через оловые мостики (за счет подвижного протона). У концевых Ті-ОН групп способность к протонизации слабее, они более склонны к проявлению основных свойств.

На рис. 2 приведены диаграммы, построенные в координатах «состав-свойство», где в виде поверхностей изображена зависимость между природой OH^- групп и сорбционными свойствами ГТ. Согласно полученным данным, сорбционная емкость по Sr^{2+} для образцов ГТ, полученных из СОТ выше, чем для образцов, полученных из АСОТ, что обусловлено природой OH^- групп. Вместе с тем для всех образцов характерно уменьшение сорбционной способности с увеличением коллоидного титана в золе, несмотря на повышение концентрации пассивных OH^- групп, что связано с изменением пористости образцов (табл.1).



Рис.2. Влияние содержания мостиковых ОН групп в золе на ионообменные свойства ГТ, полученном с использованием АСОТ (а) и СОТ (б) титана (IV) в исходном растворе: 1- АСОТ, 2-СОТ.

N⁰	S _{уд} ,	V _{пор} ,	V _{микропор} ,	V _{микроп}	D _{cp} , Å
образца	M^2/Γ	см ³ /г	см ³ /г	op,	
				% от	
				V _{пор}	
ACOT					
1	147.10	0.0801	0.0067	8.6	26.98
2	254.29	0.1029	0.0107	10.4	25.88
3	267.12	0.1054	0.0126	12.0	24.95
7	236.92	0.0822	0.0118	14.3	27.37
8	272.93	0.1045	0.0159	15.2	26.22
9	281.26	0.1066	0.0174	16.3	24.39
СОТ					
10	163.11	0.0781	0.0043	5.5	28.19
11	169.35	0.0806	0.0056	7.0	26.87
12	175.82	0.1015	0.0066	8.0	25.06
16	167.11	0.0685	0.0107	10.5	29.03
17	173.23	0.0829	0.0094	11.3	28.12
18	251.81	0.0841	0.0104	12.4	27.58

Таблица 1. Поверхностные свойства ГТ

Анализ пористости полученных образцов показал, что увеличение концентрации титана(IV) в исходном растворе и содержания коллоидного титана в золе, сопровождается увеличением удельной поверхности образцов. При этом увеличивается доля микропор, а средний диаметр пор уменьшается. Очевидно, что состав исходного раствора оказывает определяющее влияние на текстурные свойства ГТ. Формирование поровой системы начинается уже в процессе получения золя в исходном растворе, который заключается в образовании гидроксо- оксо связей между соседними атомами титана(IV). Формирующиеся таким образом ассоциаты состоят из гидролизованных частиц с различной степенью их сшивания. Отмечено, что с увеличением коллоидного титана в золе увеличивается удельная поверхность и объем микропор образцов за счет формирования жесткого скелета геля посредством роста полимерных цепочек -Ti-O-Ti-. При этом часть обменных групп оказывается в энергетически невыгодном положении, что снижает сорбционную способность ГТ. С повышением содержания титана(IV) в исходном растворе при одном и том же содержании коллоидного титана в золе также прослеживается тенденция к увеличению удельной поверхности частиц ГТ. При этом средний диаметр пор незначительно увеличивается за счет увеличения размера мезопор, что способствует повышению сорбционной способности ГТ.

Все полученные образцы характеризуются узкой областью распределения пор 18-40 Å (рис.3), что обуславливает селективные свойства материала по отношению к ионам определенного размера.



При изучении сорбционной способности материалов (рис.4) показано, что они обладают достаточно высокой емкостью по отношению к ионам цветных и тяжелых металлов. (табл.2). Таблица 2. Сорбщионные свойства ГТ

Катион	Исходная концентрация металла в	Степень сорбции,
	очищаемом растворе, мг/л	%
Cs ⁺	579	99.3
Sr^{2+}	718	99.8
Cu ²⁺	510	99.7
Co ²⁺	519	98.4
Ni ²⁺	490	96.3
Cd^{2+}	640	60.2
Pb ²⁺	1070	66.3
Zn^{2+}	400	45
Sn ²⁺	410	99.5
Cr ³⁺	28.9	99.9
Cr ⁶⁺	9.7	99.5

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МОНОПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПЭНП И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ Э.Н. Митюкова¹, В.С. Осипчик¹, В. И. Корсун²,

Т.А. Иваненко²

¹Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия. ²ОАО «МИПП-НПО «Пластик»

Одним из перспективных направлений в области модификации полимеров на сегодняшний день является получение нанокомпозитных материалов с использованием наполнителей с размерами частиц порядка нанометра, хотя бы в одном направлении. Среди таких наноразмерных наполнителей большой интерес вызывают слоистые алюмосиликаты (наноглины), а именно монтмориллонит (MMT), который представляет собой пакет параллельных близкорасположенных силикатных пластин толщиной порядка 1 нм и длиной от нескольких десятков до нескольких сотен нм, образующих тактоиды. Нанокомпозиты на их основе формируются путем проникновения (интеркаляции) полимерных макромолекул в галереи глины и раздвижения её слоев.

Необходимо отметить, что большинство опубликованных работ в этой области проводились на литьевых и прессованных изделиях. Поэтому изучение физико-механических свойств полимерных экструзионных пленок, наполненных наноглинами, получение которых максимально приближено к промышленному процессу будет являться большим практическим вкладом. В ходе данной работы был проведен сравнительный анализ распределения ММТ различной дисперсности в полиолефиновых пленках и структуры нанокомпозитных пленок, полученных методом плоскощелевой экструзии, а так же рассмотрена зависимость физико-механических свойств экструзионных пленок от структуры нанокомпозита

В данной работе была изучена структура нанокомпозитных экструзионных пленок на основе полиэтилена низкой плотности с введенными наноразмерными частицами слоистого алюмосиликата с помощью рентгеноструктурного анализа, а также взаимосвязь их структуры с физико-механическими свойствами. Процесс получения пленок приближен к промышленному. Полученные пленки планируется использовать в составе многослойного материала.

В качестве объектов исследования был выбран полиэтилен марки ПЭВД 15803-020 (ПТР_{190°C/2,16 кг}=2,2 гр/10 мин) и органомодифицированные монтмориллониты различных фирм Cloisite

20A (C20A), ф-ма Southern Clay Products (США); Органобентонит (ОБ), ф-ма «Консит-А» (Россия); BS-1, ф-ма CROSSTONE (Индия).

Введение наночастиц в расплав полимера осуществлялось с помощью предварительно полученных суперконцентратов, которые были получены на двухшнековом экструдере. В композиции суперконцентратов так же были добавлены кремнийорганическое масло И-685 в качестве диспергатора и термостабилизатор Irganox 1010 для предотвращения возможного окисления композиции в условиях экструзии. Образцы пленок на основе ПВД и суперконцентратов получали на плоскощелевом лабораторном экструдере Brabender (L/D=25). Содержание алюмосиликатов BS-1, ОБ и C20A в образцах пленок варьировалось от 1 до 5 масс.%.

В ходе работы для изучения структуры полученных материалов исходные наноглины и образцы нанокомпозитных пленок были подвергнуты рентгено-структурному анализу.

Из данных дифракционного исследования видны различия исходных глин. Алюмосиликат BS-1 обладает узкими и интенсивными рефлексами, узким интервалом дисперсности и соответственно самой упорядоченной структурой. Для образца ОБ свойственны широкие и малоинтенсивные дифракционные максимумы, которые говорят о широком интервале дисперсионного распределения, величина среднего размера области когерентного рассеяния составляет 75,6 нм. Упорядоченность образца наноглины Cloisite 20A, по-видимому, меньше чем, у образца наноглины BS-1, исходя из интенсивности рефлексов, но значительно выше, чем у образца монтмориллонита ОБ. Величины межплоскостного расстояния, полученные расчетным путем по уравнению Вульфа-Брэгга, для первого базального рефлекса, определяющие структуру монтмориллонитовых глин, составляют 19.89, 18.70 и 21.20 Å для образцов С20А, ОБ и BS-1 соответственно.

Пленки, полученные из ПЭВД и суперконцентрата монтмориллонита марок C20A, ОБ и BS-1 были также изучены с помощью рентгеновской дифракции (рис. 2).

По представленным рентгенограммам можно судить о структуре полученных композитов. Для образцов пленок на основе ММТ ОБ и BS-1 базальные рефлексы d_{001} сдвигаются в область угла $2\theta=2,5-2,6^{\circ}$, интенсивность пиков возрастает, что соответствует интеркалированной структуре нанокомпозита. При этом происходит увеличение межплоскостных расстояний с 18,70 Å до 34,39 Å и 21,20 Å до 34,32 Å соответственно для образцов с силикатами ОБ и BS-1.

Для пленки на основе C20A характерен пик в области угла 20=4,6-4,7° и незначительное увеличение межплоскостного расстояния с 18,89 Å до 19,89 Å. Можно сказать, что некоторые макромолекулы проникли в галереи глины, что вызвало некоторое раздвижение пластин и, как следствие, увеличение интенсивности рефлекса. Но преимущественно тактоидная структура присутствует в пленке. Таким образом, полученные нанокомпозитные пленки на основе ПВД с введённым ММТ BS-1 и ОБ имеют интеркалированную структуру, но при этом наблюдается наличие межфазной границы. Образец на основе ММТ C20A имеет в составе тактоиды глины.

Физико-механические испытания показали увеличение показателя сопротивления раздиру в разной степени для каждой наноглины. Сопротивление раздиру является важным показателем для многослойных материалов, в составе которых предполагается использовать исследуемые образцы. Значительное увеличение параметра сопротивление раздиру для образца нанокомпозитной пленки ОБ наблюдалось при введении 1 мас.%, тогда как для пленок с алюмосиликатом BS-1 наибольшее значение сопротивление раздиру достигается при большем введении модификатора. Степень изменения данного параметра полностью зависит от структуры полученного нанокомпозита. Так, для интеркалированных нанокомпозитов этот показатель значительно повышается как в продольном, так и в поперечном направлении.

Значения сопротивления раздиру коррелируются с полученными данными по изучению ориентации плёнки при добавлении наноглины в полиэтиленовую матрицу. Усадка экструзионной пленки снижается. Соответственно, нанокомпозитная пленка менее ориентированная, чем чистая полиэтиленовая пленка. Это можно объяснить блокированием подвижности сегментов полимера слоистыми силикатами на наноуровне. Снижение подвижности приводит к уменьшению ориентации макромолекул в ходе технологического процесса – экструзии и, как следствие, снижается усадка. Прочность при растяжении пленочных образцов модифицированных наноглинами в продольном и поперечном направлениях снижается по мере увеличения содержания модификатора в системе

Таким образом, в работе изучена взаимосвязь структуры нанокомпозитных пленок, полученных экструзионным методом, с физико-механическими свойствами. Полученные образцы по рентгенограмм имеют смешанную структуру. В образцах присутствует данным как интеркалированные частицы глины, так и области межфазного разделения, соответствующие тактоидам алюмосиликата. Увеличение физико-механических свойств нанокомпозитных плёнок наблюдается только при образовании интеркалированной структуры материала.

Список литературы:

- 1. Giannelis E. P.// Advanced materials, 1996, V.8, P. 29-35.
- 2. Alexandre M., Dubois Ph.// Polymer/layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Mater. Sci. and Eng., 2000, V.28, P. 1-63.
- 3. J. W. Gilman // Appl. Clay Sci., 1999, 15(1-2), 31–49.
- 4. S. Sinha Ray, M. Okamoto // Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog. Polym. Sci., 2003, V. 26., P. 1539–1641
- 5. В. А. Герасин, Т. А. Зубова, Ф. Н. Бахов, А. А. Баранников, Н. Д. Мерекалова, Ю. М. Королёв, Е. М. Антипов //Российские нанотехнологии, Т. 2, №1–2, 2007, С. 90-105.
- 6. Chang Dae Han// On the mechanisms leading to exfoliated nanocomposites prepared by mixing. Adv. Polym. Sci., 2010,V.231, P.1-11.
- 7. Okada A., Usuki A.// Mater. Sci. Eng., 1995, V3, P. 109-115.
- 8. Зуев Ю.С.// Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. Химия, 1980 г. С. 78-92.
- 9. Тураев Э. Ю. Влияние природы наноразмерных частиц на физико-механические свойства полиэтилена низкого давления: дисс. канд. техн. наук. М., 2010. С. 123-155
- 10. Ruan Yong Hong. Deformation Behavior of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: thesys for PhD degree Hong Kong, 2008 P. 44-156

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Д.О. Московских¹, А.С. Мукасьян^{1,3}, А.С. Рогачев^{1,2}

¹⁻Россия, г. Москва,НИЦ «Конструкционные Керамические Наноматериалы» Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", mos@misis.ru
²⁻Россия, г. Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

институт структурной макрокинетики и проолем материаловедения РА (ИСМАН)

³⁻США, Индиана, Нотр Дам, Факультет химической инженерии, Университет Нотр Дам

The aim of this work is to examine the influence of electric current on the self-propagation reaction Si-C using reaction mixtures after HEBM. Studied the effect of DC current under SPS conditions on nonconductive reactants. The resulting solidification and microstructures of the SiC ceramics formed were studied.

Карбид кремния (SiC) материал, который обладает рядом уникальных свойств, таких как высокая твердость и прочность, высокая температура плавления, химическая стабильность, высокая теплопроводность и термостойкость. Благодаря этим свойствам SiC, имеет широкий спектр применений, включающий, абразивные и режущие материалы, конструкционную керамику и кристаллы для микроэлектроники, катализаторы и защитные покрытия. Традиционным методом получения SiC является метод предложенный Ачесоном в 19 веке и основан на восстановлении диоксида кремния (SiO₂) углеродом. Этот метод характеризуется высокими температурами (>2000 K) и большой длительностью процесса (30-150 часов), которые не позволяют получитьнаноразмерные порошки SiC.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), заключающейся в использовании тепла экзотермической химической реакции для получения различных соединений, позволяет получать широкий спектр материалов, включая наноматериалы с высокими эксплуатационными свойствами, которые могут удовлетворить самым высоким требованиям передовых технологий (в том числе, безусловно, производство нанопорошков высокой чистоты). СВС характеризуется большой энергетической эффективностью, низкой стоимостью обработки, высокой чистотой продукции и высоким уровнем производства.

Особенность системы Si-C заключается в ее относительно низкой экзотермичности (~73кДж/моль), и как следствие не высокой адиабатической температурой горения (1173 K), что не позволяет осуществление CBC процесса. Поэтому для синтеза SiC в режиме горения применяют различные виды "активации" реакционной среды. Среди этих методов выделим предварительный подогрев исходной смеси, добавление химических активаторов или долгосрочного перемешивание исходных компонентов (более 6 часов) с последующим синтезом в среде азота или воздуха.

В данной работе удалось впервые осуществить синтез субмикронных нанокристаллических порошков карбида кремния из элементов, графита и кремния, в инертной атмосфере [1,2]. Показано, что исходные порошки кремния И графита подвергшиеся краткосрочной (15 мин) высокоэнергетической механической обработке (ВЭМО) преобразуются в композиционные реакционные частицы, состоящие из аморфного углерода и кристаллического нанокремния. Процесс СВС проводился в инертной среде аргона. Скорость распространения фронта реакции составляет ~0.5 мм/с и максимальная температурой горения достигает 1750 К (Рисунок 1). При оптимальных условиях осуществляется синтез субмикронных порошков SiC (50 - 200 нм), с удельной поверхностью (БЭТ анализ) ~ 20 м²/г.



Рисунок 1 – температурный профиль волны горения (а) и последовательность кадров, которые демонстрируют пульсирующий (б) и стационарный (в) режимы горения при низком (1 атм) и высоком (10 атм) давлении инертного газа соответственно.

Во-вторых, для получения карбидокремниевой керамики, был предложен метод совмещения CBC процесса и искрового плазменного спекания. Результаты показывают, что дополнительный электрический ток имеет важное значение для достижения большое количество равномерно распределенных точек воспламенения, CBC реакция одновременно происходит во всем объеме. Обсуждаются эффекты электрического тока и скорости нагрева спекания.

Целью данной работы является получение беспористойнаноструктурированной керамики и изучение влияния электрического тока на CBC реакцию в смеси Si-C после высокоэнегетической механической обработки.

Работа выпалена при финансовой поддержке РФФИ, грант №14-03-31641.

Список литературы

[1] A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, Y. C. Lin, D. O. Moskovskikh J. Am. Ceram. Soc., 96

(2013) 111–117;

[2] D. O. Moskovskikh, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, Dokl. Phys. Chem., (2013) 449, 41-43.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ С/С КОМПОЗИТОВ А.А. Непапушев¹, А.С. Рогачев^{1,3}, А.С. Мукасьян^{1,2},

¹Россия, г. Москва,НИЦ «Конструкционные Керамические Наноматериалы» Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"<u>anepapushev@gmail.com</u>
 ²США, Индиана, Нотр Дам, Факультет химической инженерии, Университет Нотр Дам
 ³Россия, г. Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

Abstract – In this work we report the low-temperature combustion joining of carbon/carbon (C/C) composites using a mixture of titanium and mechanically activated Ni/Al powders as a reactive medium. A minimum required preheating of the sample stack to initiate the joining process is only 630 K. A robustcrack-and pore-free joint layer (~75 – 100mm in thickness), which is composed of NiAlxand TiC_y(Oz) phases, is produced. Tensile-strength testing of the joined C/C composites shows that the fracture does not occur along the joint layer.

Введение

Соединение горением (СГ) является перспективным методом для получения неразъемных соединений различных материалов. Из-за короткого (секунды) времени обработки, энергоэффективности, простоты технологического оборудования и способности производить совместные слои с функционально-градиентными свойствами этот метод зарекомендовал себя как эффективный инструмент для соединения тугоплавких и разнородных веществ.

Комбинация свойств углерод/углеродных (С/С) композитов, таких как низкая плотность, высокие удельные прочность и жесткость, сохраняющиеся неограниченно долго в инертных и восстановительных средах при температурах до 3000 °С, делают его привлекательным материалом для различных применений. Эти характеристики позволяют использовать С/С композитыдля производства ракетных сопел, защитных накладок крыльев космических аппаратов, а также компонентов газотурбинных двигателей. Поскольку спрос на такие материалы увеличивается, развитие быстрых и энергоэффективных технологий для соединения С/С композитов представляют большой интерес. Уайт и др. [1], сообщает осоединении огнеупорных С/С композитов с помощью класса тугоплавких материалов (карбидов, боридов и т.д.) по методу соединения горением. Тем не менее, во время процесса был осуществлен краткосрочный (~ 30 сек), но высокотемператрурный (до 2000К) подогрев соединяемых материалов для инициирования химической реакции в соединительном

слое. Такой нагрев может приводить к деградации композиционного материала и снижению его эксплуатационных свойств.

В данной работе мы сообщаем об улучшенной методикесоединения С/С композитов с помощью гетерогенной реакционной смеси титана и механически активированного порошкаNi/Al. Настоящая работа сосредоточена главным образом на проверке концепции низкотемпературногосоединения С/С композитов реакционной смесьютитанового порошка и механически активированных Ni/Al композитов[2].

Методика эксперимента

Кратковременную (15мин) высокоэнергетическую механическую обработку (B₃MO) Ni + Al проводили с использованием планетарной шаровой эквиатомной порошковой смеси мельницы PM100 (Retsch, Германия). Барабан из нержавеющей стали емкостью 250 мл был заполнен размольными шарами диаметром 2 мм. Процесс проводили в инертной атмосфере (аргон), отношение массы шаров к массе смеси составляло 2:1. Скорость вращения мельницы была 650 оборотов в минуту. Анализ дифракции рентгеновских лучей (РФА) проводили для определения фазового состава исходной Ni + Al смеси и после 15 мин ВЭМО. Результаты показали, что никакие новые фазы (NiAl, NiAl_x твердых растворов и т.д.) не были образованы после 15 минут размола в шаровой мельнице. Было показано, что такая механическая обработка позволяет значительно снизить температуру самовоспламенения реакционной смеси Ni/Al за счет образования композиционных наночастиц[3].

Цилиндрические C/C образцы (10 мм в диаметре х 12,5 мм в длину) были изготовлены из коммерческих C/C тормозных дисков (HoneywellAerospace, SouthBend, IN) с плотностью 1,67 г/см³ и общей открытой пористостью 15%. Тонкий диск (0,3 г, 10 мм в диаметре х 2 мм в высоту), спрессованный из порошковой среды, был помещен между двумя соединяемыми C/C композитами. Диск состоял из 0,1 г чистого порошка Ti (- 325 меш, AlfaAesar) и 0,2 г механически обработанной Ni/Al смеси с молярным соотношением 1:1.

Рисунок 1 показывает схему соединения С/С композитов. Реакционная среда, т.е. Ti + (Ni / Al) + Ti помещена между двумя С/С композитами. После инициирования процесса, за счет тепловыделения и высокой температуры реакции Ni/Al происходит взаимодействие между Ti и C/C композитами с образованием фазы TiC и одновременным их соединением. Ожидается, чтопосле процесса соединения будет образован функционально-градиентный слой (т.е. C/C-TiC-NiAl-TiC-C/C).



Рисунок 1 – Схематичное изображение процесса соединения



Рисунок 2 – Поперечное сечение соединенного образца

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 показаноизображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа поперечного сечения соединенного С/С образца в непосредственной близости от соединительного слоя. Как видно, после прохождения реакции между образцами был получен слой толщиной ~ 75-100 мкм, в котором не наблюдается трещин. На основе схемы соединения был

предложен механизм, состоящий из 3 этапов: (1) на ранней стадии механоактивированные композиционные порошки Ni/Alбыли инициированы за счет прямого нагрева C/Coбразцов, образуя твердые растворыNiAl; (2) на второй стадии происходит плавление порошка Ti(1900K) за счет химической реакции Ni/Al и продолжающегосяДжоулева нагрева соединяемыхобразцов; незначительная часть расплавленного Ti диффундирует в твердых растворах NiAl, в то время как большое количествоTi остается активным в высокотемпературной окружающей среде и за счет сжатия перемещаетсяк границе промежуточного слоя и C/C матрицы; (3) расплавленный Ti взаимодействует с C/C композитом и образует фазу TiC_y.

Соединенные образцы были изготовлены в конфигурации, пригодной для проведения механических испытаний. Как и ожидалось, для хрупкого С/С материала, разрыв произошел без выраженной разницы натяжения ($\varepsilon \sim 0,04$) в ходе удлинения. В нашем случае, полученный предел прочности на разрыв соединенных С/С образцовсоставил ~ 5,8 МПа. Важно отметить, что разрушение произошло по С/С композиту, тем самым показывая, что соединительный слой оказался прочнее С/С матрицы.

Заключение

проверке Настоящая работа была сосредоточена главным образом на концепции реакционной низкотемпературногосоединенияС/С композитов смесьюТі порошка и механоактивированногонанокомпозиционного порошка Ni/Al. Отличительной особенностью данногометода соединения является то, что использование механически активированной реакционной среды позволяет соединить и получить беспористый слой междуС/С композитамипри подогреве сборкивсего лишь до 630 К. Такой способ в дальнейшем может бытьиспользован для соединения тугоплавких С/С композитов различных конфигураций, а так же имеет потенциал для соединения более крупные образцов.

Списоклитературы

[1] J.D.E. White, A.H. Simpson, A.S. Shteinberg, A.S. Mukasyan, "Combustion joining of refractory materials: Carbon - carbon composites", J. Mater. Res., vol. 23, 160–169, (2008).

[2] Y. C. Lin, A. A. Nepapushev, P. J. McGinn, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan "Combustion joinining of carbon/carbon composites by reactive mixture of titanium and mechanically activated risks//aluminum neuroders". *Carem. Int.*, vol. 20(7), 7400, 7505 (2012).

activated nickel/aluminum powders", Ceram. Int., vol. 39(7), 7499-7505, (2013).

[3] J.D.E. White, R.V. Reeves, S.F. Son, A.S. Mukasyan, Thermal explosion in Al–Ni system: influence of mechanical activation, J. of Phys. Chemistry A, vol 113,13541–13547, (2009).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ. АКТИВИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ GA-IN В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ.

Новиков А.А., Низовский А.И., Негров Д.А.

Россия, Омский государственный технический университет, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

PREPARATION OF ALUMINIUM NANOPOWDERS. ACTIVATION OF ALUMINIUM BY EUTECTIC GA-IN ALLOY IN AN ULTRASONIC FIELD.

Alexey A. Novikov¹, Alexander I. Nizovskii^{1,2}, Dmitriy A. Negrov¹

¹Omsk State Technical University, Omsk, Russia ²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, Russia, 630090

E-mail: yarus952@mail.ru, alexniz@inbox.ru

Abstract For preparation of high-active nanopowders of aluminium, a technique based on activation of commercial aluminium alloys by the liquid metal eutectic alloy in the ultrasonic field was developed. The mechanism of aluminum activation by Ga-In (76 wt.% Ga, $t_m = 15.9$ °C) eutectic alloy is based on the diffusion of the eutectic components along the grain boundaries of the original aluminium sample. In this paper, we attempted to use ultrasonic action to improve the efficiency of the diffusion process. It has been shown that the activation of aluminium in the ultrasonic field increased the rate of diffusion along the grain boundaries of the starting material by 2 orders of magnitude. The purpose of the work was to study the nature of the acoustic impact on the interaction between Ga-In eutectics and a massive aluminium sample.

The heterogeneity of the structure causes corresponding changes in the velocity and direction of acoustic wave propagation in the sample and accordingly affects its resonance characteristics. The product obtained as a result of activation according to the described technique efficiently interacted with water to release hydrogen.

В последнее десятилетие наблюдается повышенный интерес к портативным источникам энергии малой мощности. Это связано, в частности, с ростом количества и разнообразия различных мобильных устройств (радиостанций, сотовых телефонов, планшетных и карманных компьютеров и т.д.). Существующие аккумуляторные батареи достаточно тяжелы и требуют регулярной зарядки, химические источники тока (батареи) также имеют ограниченный период действия. Далеко не во всех ситуациях имеется возможность использования транспортируемых электрических генераторов, работающих на углеводородном топливе, для зарядки аккумуляторов. Одним из решений проблемы в этом случае является использование компактных топливных водородных элементов. При этом возникает необходимость создания компактных устройств, генерирующих водород. Однако при использовании водорода возникают проблемы, связанные с его низкой объемной плотностью, взрывоопасностью, а также высокими требованиями к чистоте газа. В последние годы наблюдается истольно процессов получения водорода, основанных на взаимодействии металлического алюминия с водой [1-3].

Было показано, что активирование алюминия связано с зернограничной диффузией компонентов эвтектики Ga-In в активируемом металле. Активирование по нашей методике образца весом в несколько граммов при комнатной температуре занимало более ста часов, поскольку диффузионные процессы имеют высокую энергию активации. Для существенного увеличения эффективности активирования требовался нагрев образца. Нами обнаружен и описывается в данной работе эффект повышения скорости активирования алюминия путем его обработки жидкими эвтектиками (галламами) на основе Ga-In в ультразвуковом поле [4]. Эксперимент, проведенный с алюминиевым стержнем волновой длины диаметром 20 мм на частоте 42 кГц и амплитуде вводимых колебаний 6-8 мкм приводил к нагреву образца более чем на 10 °С и полной потере им резонансных свойств в течение 40 секунд. Образец разогревался и, по мере роста ультразвуковых потерь, существенно ухудшались его резонансные свойства. К тому моменту, когда образец полностью их терял, процесс диффузии компонентов эвтектики, практически, охватывал весь образец. Потеря образцом резонансных свойств сопровождалась снижением амплитуды тока возбуждения излучателя из-за возрастающего сопротивления потерь в теле образца. Для оценки влияния масштабного коэффициента и частоты воздействия был проведен аналогичный эксперимент с другим оборудованием. В качестве генератора был использован УЗГ2-4М, а в качестве излучателя магнитострикционный излучатель ПМС15А-18, мощностью 4.5 кВт, на частоте 18 кГц. Образец - из алюминиевого сплава Д16Т диаметром 60 мм и длиной 160 мм, весом около 500 г. В центре торцевой поверхности было выполнено глухое отверстие глубиной 20 мм с резьбой М16. С помощью шпильки образец был плотно состыкован торцевой поверхностью с рабочим торцом ультразвукового излучателя. В керамическую емкость диаметром 80 мм и высотой 40 мм заливалось 100 г галламы.

Торец образца приводился в соприкосновение с его поверхностью, затем включался ультразвуковой излучатель. Частота излучения автоматически подстраивалась под резонансную частоту колебаний используемого образца, а амплитуда колебаний рабочего торца излучателя составляла 10 мкм. В течение 1.5 – 2 минут образец практически полностью терял резонансные свойства и растрескивался, а на поверхности торца, противоположного тому, который соприкасался с галламой, появлялся выпот галламы, распространившейся по всему сечению образца. Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом.

Во-первых, при диффузии компонентов эвтектики в межзеренное пространство алюминия меняется плотность образца, и структура становится гетерогенной. Гетерогенность структуры вызывает соответствующие изменения в скорости и направлении распространения акустических волн в образце и, соответственно, изменения в его резонансных характеристиках.

Во-вторых, проникающая в межзеренное пространство алюминия эвтектика интенсифицирует процесс взаимодействия атмосферного кислорода с алюминием на границах зерен, а ультразвуковые колебания этих границ еще более его ускоряют. Образующийся при этом оксид, имея существенно больший мольный объем, чем металлический алюминий, воздействует на межзеренные границы, разрушая кристаллическую структуру образца. Появление, формирование и рост межкристаллитных трещин под действием компонентов эвтектики резко ускоряется при воздействии энергии упругих ультразвуковых колебаний, а выделение на дефектах структуры образца энергии в виде тепла еще более ускоряет описанные выше процессы.

Полученный в результате ультразвуковой обработки активированный материал интенсивно реагирует с водой с выделением чистого водорода и является исходным продуктом для получения нанопорошков алюминия.

Литература:

- 1. Zhen-Yan Deng, Jose M. F. Ferreira, Yoshio Sakka. Hydrogen-Generation Materials for Portable Applications // J. Am. Ceram. Soc., 91 [12] 3825–3834 (2008).
- 2. H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, M. Ni. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 845–853.
- 3. Zhen-Yan Deng, Jose M. F. Ferreira, Yoshio Sakka. Hydrogen-Generation Materials for Portable Applications // J. Am. Ceram. Soc., 91 [12] 3825–3834 (2008).
- 4. Nizovskii A.I., Novikov A.A., Kirillov V.A., Bukhtijarov V.I. Method of activating aluminium and apparatus for realizing said method. Patent (RU) 2 414 424 C2. 2011. Bull. №8.

УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Овчинникова М.С., Маслов А.Л.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, г. Москва, Ленинский проспект,д.4, e-mail: ovchmaria@mail.ru

Металлические покрытия с нанодисперсными наполнителями обеспечивают повышенные физико-механические характеристики изделиям. Включение наночастиц в металлическую матрицу изменяет свойства покрытий: повышает их износостойкость, термическую и коррозионную стойкость. Технология электрохимического осаждения покрытий отличается такими преимуществами, как сравнительная простота нанесения покрытий непосредственно на детали, достаточно низкая себестоимость, незначительное влияние покрытий на свойства покрываемого материала детали [1]. Ранее были проведены исследования гальванического никелевого покрытия с наноалмазами, позволившие получить очень высокие прочностные характеристики [2]. С целью поиска новых технологических решений и снижения экономических затрат производства интерес представляет изучение влияния на свойства никелевого покрытия других дисперсных наполнителей. Было проведено исследование дисперсного упрочнения никелевого КЭП наночастицами оксида алюминия. Использование оксида алюминия в качестве упрочняющей фазы для гальваники объясняется его свойствами: высоким модулем сдвига, не электропроводностью, химической инертностью к электролиту, нанодисперсностью частиц.

В данной работе в качестве упрочняющей фазы никелевого композиционного электрохимического покрытия (КЭП) используется нанопорошок оксида алюминия, полученный методом электрического взрыва алюминиевого проводника в кислородосодержащей атмосфере. Приводятся результаты влияния наличия наночастиц оксида алюминия и параметров осаждения покрытия на прочностные свойства такого КЭП. Представлены полученные данные зависимости микротвердости никелевого КЭП от концентрации нанопорошка в электролите и значения плотности тока осаждения. Выявлено, что наличие наночастиц оксида алюминия увеличивает микротвердость

никелевого КЭП в 2 раза, при этом найдены оптимальные значения концентраций нанопорошка, при которых микротвердость максимальна.

Использование нанодисперсного оксида алюминия В качестве упрочняющей фазы никелевой матрицы позволяет повысить службы срок алмазного инструмента на гальванической связке. Износостойкость такого покрытия возрастает примерно в



3 раза. На рисунке 1 представлены фотографии поверхности композиционного никелевого покрытия с наночастицами оксида алюминия.



Рисунок 1 - Фотографии поверхности никелевого электрохимического покрытия (a) и никелевого КЭП с наночастицами оксида алюминия (б)

Список литературы

1) Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 240с.

2) Dispersed Strengthening of a Diamond Composite Electrochemical Coating with Nanoparticles / N. I. Polushin, A. V. Kudinov, V. V. Zhuravlev, N. N. Stepareva, and A. L. Maslov // Russian Journal of Non_Ferrous Metals. – 2013. – V. 54. – No 5. – P. 412 – 416.

НАНОПОРОШКИ ТАНТАЛА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орлов В.М., Крыжанов М.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН E-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru

Получение функциональных материалов с улучшенными параметрами методами порошковой металлургии требует использования исходных порошков с новыми свойствами. Для этих целей наноразмерные порошки тантала. Магниетермическим большой интерес представляют восстановлением пентаоксида тантала получены порошки с удельной поверхностью до 15 м²·г⁻¹ при насыпной плотности более 2 г·см⁻³, что выгодно отличает их от наноразмерных порошков, получаемых восстановлением галогенидных соединений, насыпная плотность которых не превышает 0.5 г·см⁻³. Высокая насыпная плотность объясняется особенностями образования частиц магниетермического порошка. При восстановлении в парах магния он по микротрешинам и границам кристаллитов диффундирует в объем частицы пентаоксида вслед за фронтом реакции. На фронте реакции образуется тонкодисперсная структура, состоящая из прожилок металлического тантала и оксила магния. После вышелачивания оксила магния растворами минеральных кислот частица порошка имеет губчатую структуру, поверхность которой определяется поверхностью пор. Нами установлено, что поверхность порошков может быть значительно увеличена при использовании в качестве оксидного соединения танталатов магния [1].

В докладе представлены результаты исследования влияния состава исходного материала и условий восстановления парами магния на удельную поверхность и пористую структуру порошка тантала. Танталаты состава $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$ синтезировали методом спекания исходных оксидов. Поверхность получаемого порошка тантала возрастает с увеличением отношения $MgO:Ta_2O_5$ в восстанавливаемом материале и уменьшением скорости поступления паров магния в зону реакции. При восстановлении танталата состава $Mg_4Ta_2O_9$ получены порошки тантала с удельной поверхностью на уровне $60 \text{ m}^2 \cdot r^{-1}$ (расчетный размер частиц 6 нм). Впервые показана зависимость удельной поверхности полученного порошка от гранулометрического состава прекурсора. Снижение удельной поверхности танталата до $0.2 \text{ m}^2 \cdot r^{-1}$ за счет повышения температуры синтеза позволило получить порошок тантала с удельной поверхность порошка тантала, получаемого при магниетермическом восстановлении пентаоксида тантала. Размер поверхности такого порошка практически полностью определяется поверхностью мезопор диаметром менее 10 нм. Удельная поверхность порошков не имеет аналогов в мировой практике.

Порошки являются перспективным материалом лля разработки функциональных наноматериалов. В частности, на их основе при мягких условиях азотирования может быть получен оксинитрид тантала состава TaON большой удельной поверхностью, обладающий С фотокаталитическими свойствами при дневном свете. Литература

Пат. 2465097 РФ: МПК В22F 9/22 (2006.01). Способ получения порошка тантала / Орлов В.М.,

Крыжанов М.В.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. - № 2011117870/02; заявл. 04.05.11; опубл. 27.10.12, Бюл. № 30.

ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ВЫСОКОПРОВОДЯЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК In₂O₃:Sn И SnO₂:Sb I A. Патихор¹ Л.С. Паринице² Л.А. Зуор² Ф.Н. Путициц¹ А.Н. Шатохиц¹ А.М. Басцкор¹ М.Б.

И.А. Петухов¹, Л.С. Паршина², Д.А. Зуев², Ф.Н. Путилин¹, А.Н. Шатохин¹, А.М. Гаськов¹, М.Н. Румянцева¹, О.А. Новодворский², О.Д. Храмова², А.А. Лотин²

¹ Московский государственный университет им М.В Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Ленинские горы 1/3, Россия;

²Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г.Шатура, 140700 Россия

e-mail: ilya.petukhov.lssm@gmail.com

Тонкие пленки, такие как In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb, являются наиболее распространенными материалами для изготовления прозрачных проводящих покрытий благодаря высоким коэффициентам пропускания в видимом диапазоне спектра и низкому удельному сопротивлению. Такие пленки находят широкое применение в солнечных элементах, оптоэлектронных преобразователях, светоизлучающих устройствах, фотоэлементах, жидкокристаллических дисплеях, электрохромных покрытиях, а также газовых сенсорах.

Пленки In_2O_3 :Sn и SnO₂:Sb получают различными методами, такими как магнетронное распыление, химическое осаждение из газовой фазы, пиролиз аэрозолей, импульсное лазерное напыление(ИЛН) и др. Несмотря на высокое качество получаемых пленок In_2O_3 :Sn температура их получения сравнительно высока, что затрудняет их нанесение на гибкие полимерные подложки. Альтернативой могут служить пленки SnO₂:Sb, для которых есть перспектива снижения температуры роста. Поэтому получение и исследование высокопроводящих прозрачных в видимой области спектра пленок In_2O_3 :Sn и SnO₂:Sb остается актуальной задачей.

Метод ИЛН имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения многокомпонентных оксидных тонких пленок. Метод позволяет надежно контролировать толщину и получать тонкие оксидные пленки менее 10 нм при сравнительно низких температурах подложки, воспроизводить состав мишени в пленке при сохранении уровня легирования по толщине. Шероховатость пленок высокопроводящих прозрачных оксидов, выращенных методом ИЛН, может быть менее 1 нм.

Целью данной работы была отработка режимов импульсного лазерного напыления тонких пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb на кварцевые подложки для получения материалов с высокой электрической проводимостью и оптической прозрачностью. Были исследованы электрические и оптические свойства тонких пленок In₂O₃:Sn и SnO₂:Sb как функции уровня легирования, температуры подложки и давления кислорода в процессе напыления.

Для получения пленок методом ИЛН использовался эксимерный KrF- лазер ($\lambda = 248$ нм). Для абляции использовались керамические мишени In₂O₃/SnO₂ (концентрация Sn составляла от 0 до 11 ат. %) и SnO₂/Sb₂O₃ (концентрация Sb составляла от 1 до 8 ат. %), полученные путем прессования с последующим отжигом в течение 2 часов при температуре 1000°C на воздухе. Морфология поверхности полученных пленок определялась с помощью атомно-силового микроскопа DME DualScope 2401. Толщина полученных пленок определялась с помощью оптического интерферометра МИИ-4 (ЛОМО, $\lambda = 543$ нм). Спектры пропускания пленок снимались спектрофотометром Cary-50 (Varian). Электрические свойства исследовались методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000 (Ecopia).

Установлено, что метод импульсного лазерного осаждения позволяет получать тонкие пленки In_2O_3 :Sn и SnO₂:Sb с контролируемой толщиной в диапазоне от 100 до 400 нм. Определены оптимальные условия получения прозрачных высокопроводящих тонких пленок In_2O_3 :Sn и SnO₂:Sb методом ИЛН. Установлено, что минимум удельного сопротивления пленок In_2O_3 :Sn ($\rho = 1,79'10^4$ OM'cm) наблюдается при $C_{Sn} = 5$ ат. %, pO₂ = 5 мТорр и $T_s = 400^{\circ}$ C. Минимум удельного сопротивления пленок SnO₂:Sb ($\rho = 2,2'10^{-3}$ OM'cm) наблюдается при $C_{Sb} = 2$ ат. %, pO₂ = 30 мТорр и $T_s = 300^{\circ}$ C. Полученные методом ИЛН пленки In_2O_3 :Sn и SnO₂:Sb обладают низким удельным сопротивлением при высоком оптическом пропускании (80-90%) в спектральном диапазоне 400-700

нм, что представляет практический интерес для их использования в качестве прозрачных проводящих покрытий.



Рис. 1. Оптические спектры пропускания тонких пленок In_2O_3 :Sn (кривая 1) и SnO₂:Sb (кривая 2). Пленка In_2O_3 :Sn получена при $C_{Sn} = 5$ ат. %, $pO_2 = 5$ мТорр и $T_s = 400$ °C. Пленка SnO₂:Sb получена при $C_{Sb} = 2$ ат. 2 ат. %, $pO_2 = 30$ мТорр и $T_s = 300$ °C. Толщина пленок 100 нм.



Рис. 2. Удельное сопротивление как функция: уровня легирования (a) сурьмой пленок SnO_2 :Sb и (б) оловом пленок In_2O_3 :Sn; давления кислорода в процессе напыления (в) пленок SnO_2 :Sb и (г) пленок In_2O_3 :Sn; температуры подложки в процессе роста (д) пленок SnO_2 :Sb и (е) пленок In_2O_3 :Sn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Попович А.А., Гюлиханданов Е.Л., Разумов Н.Г.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, popovicha@mail.ru, n.razumov@inbox.ru.

STABILITY STUDIES OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURE AUSTENITIC STEEL OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

Popovich A.A., Gulikhandanov E.L., Razumov N.G.

The results of stability studies of nanocrystalline structure austenitic steel obtained by mechanical alloying during heating and deformation are presented.

Представлены результаты экспериментов по устойчивости нанокристаллического состояния при нагревах и деформационном воздействии на примере порошков из аустенитной нержавеющей немагнитной стали, полученных в результате механического легирования.

Высокотемпературную стабильность металлических сплавов, как правило, принято оценивать по предельной температуре рекристаллизации предварительно деформированного металла. Однако, одним из авторов этой работы в свое время было обнаружено на примере диффузионного азотирования легированного феррита сплавов железа, что в зоне азотирования произошла рекристаллизация с образованием новых зерен. Так как в этом слое возникают либо нитриды, либо смешанные сегрегации из атомов азота и легирующего элемента, имеющего большое сродство к азоту (по типу зон Гинье-Престона), было высказано предположение, что именно эти зоны являются причиной рекристаллизации. Впоследствии подобные явления были изучены и сформировался термин: комплексная реакция рекристаллизации и выделений. Опубликованные нами результаты, касающиеся применения технологии механического легирования для получения порошков стали системы Fe-Cr-Ni-Mn со сверхравновесным содержанием азота, показали возможность образования особой нанокристаллической структуры со своеобразным комплексом свойств [1, 2]. Размеры нанокристаллов находятся в диапазоне от 6 до 20 нм. (рис. 1). На границах много дислокаций, атомные плоскости частично когерентны. Вместе с тем, также много границ, изображения которых плохо определяются, а дифракционный контраст в зернах неоднороден и часто изменяется сложным путем, указывая на высокий уровень внутренних напряжений и упругие искажения кристаллической решетки. Такой сложный контраст присутствует как в зернах, содержащих решеточные дислокации, так и в бездефектных зернах, свидетельствуя, что источниками внутренних напряжений являются границы зерен. На изображениях атомных плоскостей вблизи границ зерен часто наблюдается существенное искажение или искривление кристаллической решетки. Некоторые изображения атомных плоскостей обрываются, что указывает на наличие дислокаций. Дифракционная картина, полученная с участков размером 0,5 мкм, представляет собой множество рефлексов, располагающихся на концентрических окружностях. Это свидетельствует о большеугловых разориентировках соседних зерен в сильнодеформированной структуре и значительных внутренних напряжениях. Рефлексы на окружностях связаны с дифракцией на кристаллической решетке железа. Установлено, что образование подобной структуры происходит в результате комплексного воздействия температуры и интенсивной пластической деформации в ходе механического легирования.

Полученная структура оказалась очень устойчива, полное отсутствие травимости, невозможность выявления высокоугловых границ зерен, высокая твердость и прочность при практически отсутствующей пластичности.

Однако высокотемпературный (1150 – 1200 °C) достаточно длительный (1 – 1,5 часаа) нагрев привел к появлению при травлении к типичной картине рекристаллизации сначала с мелким зерном 1-

2 мкм (рис. 2, а), а далее с крупным – до 6 мкм (рис. 1, б). Таким образом, деградация начальной структуры оказалась возможной только при протекании упомянутой выше комплексной реакции.



Рис. 1. Нанокристаллическая структура высокоазотистого порошкового сплава системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N, полученного механическим легированием в течение 3,5 часов в атмосфере аммиак



Рис. 2. Микроструктура порошка высокоазотистой стали системы Fe-18Cr-8Ni-12Mn-0.9N после длительного высокотемпературного нагрева: а) 1180 °C, 1 час; б) 1180 °C, 1.5 часа

Эксперименты по деформационному воздействию показали принципиальную возможность получения компактного материала из порошка высокоазотистой аустенитной стали, полученного методом механического легирования, с пределом прочности более 1100 МПа.

Таким образом, для создания конструкционных сталей и сплавов с необходимым запасом пластичности высокая стабильность нанокристаллического состояния может оказаться препятствием в технологической цепочке получения изделий и только управляемая деградация такой структуры может привести к оптимальным результатам. Весь вопрос сводится к тому: возможно ли после разрушения снова восстановить подобное состояние.

Литература:

1. Гюлиханданов Е.Л., Попович А.А., Разумов Н.Г., Силин А.О. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 742-745.

2. Popovich A.A., Razumov N.G., Silin A.O., Gulikhandanov E.L., Anoshkin I.V., Nasibulin A.G., and E.I. Kauppinen. Mechanochemical Synthesis of High Alloyed Powder Alloys of the Fe–Cr–Ni–Mn–N System // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2013, Vol. 54, No. 6, pp. 508 - 512.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ МАТЕРИАЛА КАТОДА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.А. Попович*, М.Ю. Максимов*, А.М. Румянцев**, А.А. Соболева*, П.А. Новиков*

*Россия, ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», Институт металлургии, машиностроения и транспорта, <u>maximspbstu@mail.ru</u>

**Россия, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, лаборатория «Литий-ионных технологий»

APPLICATION OF ATOMIC LAYER DEPOSITION FOR STABILITY IMPROVEMENT OF CATHODE MATERIALS FOR LI-ION BATTERIES

Popovich A.A., Maximov M.Yu., Rumyantsev A.M., Soboleva A.A., Novikov P.A.

Results of application Al₂O₃ passivation coatings made by ALD on LiCoO₂ based electrodes are presented.

Литий-ионные аккумуляторы прочно вошли в нашу повседневную жизнь. Они широко применяются как источники энергии в портативных электронных устройствах, в биологических имплантатах, электромобилях и т.д. Развитие техники ставит перед мировыми научными группами задачу по улучшению основных характеристик литиевых источников тока, таких как: удельная емкость, удельная мощность, продолжительность и стабильность работы. На сегодняшний день применяются следующие направления для достижения поставленных целей: использование наноразмерных (наноструктурированных) электродных материалов, разработка новых материалов и композиций, создание нанокомозиционных материалов (пассивация поверхности активного материала, капсулирование и др.) и изменение конфигурации и архитектуры батарей [1].

На сегодняшний день существуют литий-ионные аккумуляторы на основе порошковых материалов и тонких пленок (твердотельные тонкопленочные 2D и 3D структурированные аккумуляторы). Технология атомно-слоевого осаждения обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами получения тонких пленок [2], что делает возможным ее применение для создания нанокомпозиционных порошковых материалов, в частности, для синтеза пассивационных пленок оксида алюминия на частицах LiCoO₂ [3], а также тонкопленочных литиевых источников тока [4], которые применяются в смарт-картах, микробиологических системах и др [5].

Нами были получены образцы электродов на основе кобальтата лития, пассивированные оксидом алюминия. Для определения электрохимических свойств была приготовлена активная масса в виде суспензии LiCoO₂, сажи и поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне. Масса наносилась на алюминиевую фольгу, после чего проходила термическую обработку в вакууме. Далее были вырезаны круглые электроды, на которые были нанесены методом атомно-слоевого осаждения с использованием установки Picosun R-150 тонкие пленки оксида алюминия с применением в качестве исходных веществ триметилалюминия и деионизированной воды при температуре синтеза 150 °C в течение 20 циклов. Полученные электроды использовали при изготовлении макетов дисковых аккумуляторов в корпусах литиевых элементов CR 2032. В качестве отрицательного электрода

использовался углеродный материал FSN-1 (Shanghai Shanshan, KHP). Электролитом служил TCE-918 (Tinci, KHP), представляющий собой раствор LiPF₆ в смеси органических карбонатов. Исследования проводили при комнатной температуре на автоматическом зарядно-разрядном стенде CT-3008W-5V10mA (Neware, KHP). Конечное зарядное напряжение составляло 4.3 В при плотности тока заряда 0.5 С, а конечное разрядное 2.8 В при плотности тока разряда 1 С (первые 7 циклов конечное зарядное напряжение составляло 4,2В при токе заряда и разряда 0,25C).

Исходя из тестовых экспериментов, при тех же параметрах синтеза была рассчитана толщина пленок оксида алюминия, которая составляла 1.6-1.8 нм. Удельная емкость $LiCoO_2$ составляла 148 мАч/г, покрытие Al_2O_3 не оказало влияние на удельную емкость материала. Кулоновская эффективность на протяжении более 100 циклов заряд-разряд составляла 99.2-99.8%. По экспериментальным данным было вычислено усредненное падение емкости относительно первоначальной (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость изменения емкости от числа циклов заряд-разряд.

Согласно полученным результатам образцы с пассивационными покрытиями оксида алюминия имеют больший циклический ресурс.

- 1. Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature, 2001, No.414, pp. 359-367.
- 2. Попович А.А., Максимов М.Ю., Никифорова О.В., Хайдоров А.Д. Применение метода атомнослоевого осаждения для создания тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов на основе оксида олова (IV) // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2014. – № 2 (195). – С. 92 – 97
- Yoon Seok Jung, Andrew S. Cavanagh, Anne C. Dillon, Markus D. Gronerd, Steven M. Georgee, Se-Hee Lee Enhanced Stability of LiCoO2 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition // Journal of The Electrochemical Society, 157 (1), 2010, p. A75-A81

- 4. Knoops et al. Atomic layer deposition for nanostructured Li-ion batteries // J. Vac. Sci. Technol. A 30, 2012, p. 010801-1 010801-10
- 5. Кулова Т. Л. Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы/ Кулова Т. Л., Скундин А. М.// Электрохимическая энергетика. -2009. - Т. 9 - № 2.-С. 57–66

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВВОДИМОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА Li₂FeSiO₄, ДЛЯ ЛИТИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

Попович А.А., Ван Цин Шен., Новиков П.А., Разумов Н.Г., Силин А.О.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет popovicha@mail.ru,novikov.p.a@gmail.com

DEPENDENCE OF CARBON CONTENT ON ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF Li₂FeSiO₄ CATHODE MATERIAL FOR LI-ION BATTERIES.

Popovich A.A., Wang Qingsheng., Novikov P.A¹., Razumov N.G., Silin A.O.

 Li_2FeSiO_4/C composites with different amount of carbon were synthesized by traditional solid-state reaction and then described by XRD and SEM. Electrochemical performances of as-prepared cathode material werealso investigated. The results demonstrated that the pure-phase Li_2FeSiO_4/C were successfully sintered with 7wt% of carbon. Discharged capacity stabilized about 135mAh/g for 100 cycles.

В последнее время с развитием науки и техники возникает большая потребность в накопителях энергии, которые имели бы высокие удельные характеристики, низкую стоимость, и при утилизации не приносили вреда окружающей среде. Традиционные катодные материалы применяемые в промышленности, такие как: LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, имеют неплохие удельные характеристики, но дороговизна сырьевых ресурсов и токсичность кобальта, делают их не актуальными для производства крупногабаритных батарей [1]. Катодный материал LiFePO₄ (LFP) является наиболее изученным среди катодов полианионового типа (класс материалов с тетраэдрической структурной единицей (XO₄)ⁿ⁻и их производные (X_mO_{3m+1})ⁿ⁻, где (X=P, S, As, Mo, W) связанной с многогранниками MO_x, где М переходные металлы) [3]. Несмотря на низкую внутреннюю электронную проводимость (≈10⁻⁹ Cм/см), LFP является стабильным при циклировании, безопасным при утилизации, и обладает высоким практическим значением обратимой удельной ёмкости (С_{практ}= 160мАч/г, С_{теор}= 170мАч/г), что говорит о перспективности полианионового класса материалов [2,3].

В 2005г А.Nyten методом твердофазного синтеза прекурсоров Li₂SiO₃ и FeC₂O₄*2H₂O получил альтернативный катодный материал Li₂FeSiO₄(LFS) расчётная удельная емкость данного соединения составляет 166 мАч/г. Такое значение соответствует полной экстракции одного иона лития из структуры данного материала И сопровождается следующим превращением: Li₂FeSiO₄⇔LiFeSiO₄+Li⁺+e⁻. Если же достичь деинтеркаляции двух ионов лития, из структуры LFS, то можно добиться значений удельной емкости C_{теор}= 333 мАч/г. По сравнению с LiFePO₄ у Li₂FeSiO₄ окислительно-восстановительный потенциал перехода Fe²⁺ в Fe³⁺ меньше, потому что Si имеет электроотрицательность ниже чем Р. Кроме этого, ширина запрещенной зоны у LFS меньше чем у LFP, так же связи Si-O являются более крепкими чем P-O, что обеспечивает более стабильные химические и электрохимические показатели при циклировании [4]. Однако, как у многих похожих катодных материалов полианионового типа, Li_2FeSiO_4 , имеет все же недостаточную проводимость (6*10⁻¹⁴См/см) [3]. В последнее время эту проблему решают путем нанесения углеродного покрытия,

уменьшением размера частиц, формированием каналов для диффузии ионов лития, допированием катионами Cr, Ni, Mn. C учетом решения вышеперечисленных проблем, катодные материалы на основе Li₂FeSiO₄, является многообещающими кандидатоми для изготовления крупногабаритных аккумуляторов, используемых в электромобилях, гибридных электромобилях, источниках бесперебойного питания [3,4].

Создание углеродных покрытий является одним из самых эффективных и дешевых способов улучшения электрохимических показателей катодных материалов.Как сообщалось выше, создание композиции Li₂FeSiO₄/C ведет к повышению электронно-ионной проводимости системы, но в ходе введения углерода начинают выделятся примеси, которые наоборот снижают электрохимические показатели композиции. В данной работе будет показано влияние количества вводимого углерода на электрохимические и физическиесвойства катодного материала Li₂FeSiO₄/C.

Для получения композиций использовали технологию механохимического синтеза, в качестве исходных компонентов брались Li₂SiO₃, FeC₂O₄*2H₂O, Li₂CO₃в стехиометрическом соотношении, и глюкоза как источник углерода (2-10 масс.%). Исходный компонент Li₂SiO₃был получен жидкофазной технологией описанной в работе[5]. Электрохимические испытания проводились на анализаторе батарей (MTI corp. 8 ChannelsBatteryAnalyzer 0.1-10 mAupto 5V) в диапазоне от 1.5 до 4.7В с плотностью тока 5мA/г.

На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов с различным содержанием углерода, как видно, при добавлении углерода более 7%, в процессе твердофазной реакции начинает образовываться чистое Fe, выделяемое в ходе восстановления FeO.Оптимальным является добавление 7% углерода, не происходит фазовых превращений, а электрохимические характеристики более стабильны рис. 3.



10% б) 7%

Результаты растровой электронной микроскопии приведены на рис. 2, средний размер частиц образцов с 2%С 0.7-0.9мкм, с 7%С 250-300нм, с 10%С 100-150нм. Очевидно, что при добавлении углерода размер частиц уменьшается, так как в ходе размола углерод покрывает частицы порошка и предотвращает слипание частиц.



Рис. 2 Изображения композиции Li₂FeSiO₄/C, с различным содержанием углерода полученные с РЭМ а) 2%С б)7%С в) 10%С



Рис. 3 Электрохимические характеристики композиции Li₂FeSiO₄/C, с различным содержанием углерода.

Как видно из рис. 3 образец с содержанием 7% углерода показывает лучшую стабильность и более высокие значения удельной ёмкости при длительном циклировании. Образец с 10% содержанием углерода имеет на первых 20 циклах более высокие значения удельной ёмкости чем образец с 7%С, но из-за наличия примесей, в ходе циклирования происходит деградация структуры, по этой причине происходит падение разрядной ёмкости.

Литература

- Yan Z., Cai S., Miao L., Zhou X., Zhao Y. Synthesis and characterization of in situ carbon-coated Li₂FeSiO₄ cathode materials for lithium ion battery // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. Volume 511. – p. 101.
- Dominko R. Li₂MSiO₄ (M = Fe and/or Mn) cathode materials // Journal of Power Sources. 2008. Volume 184, Issue 2. – p. 462–468
- 3. Z. Gong, Y. Yang. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries // Energy and Environ. Sci. 2011.Volume 4, p. 3224-3225.
- Nyten A., Abouimrane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J.O. Electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ as a new Li-battery cathode material // Electrochemistry Communications. – 2005. Volume 7, Issue 2. – p. 156–160.
- 5. Попович А.А.Исследованиетехнологииполучениякатодногоматериаланабазесистемы Li–Fe– Si–O / А.А. Попович, ВанЦинШен //Вопросы Материаловедения. – 2013. Т.2, №74. – С. 59-63.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Попович А.А.¹, Суфияров В.Ш., Борисов Е.В.², Полозов И.А.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет popovicha@mail.ru¹,evgenii.borisov@icloud.com²

INVESTIGATION OF SELECTIVE LASER MELTING PROCESS FOR HEAT-RESISTANT NICKEL SUPERALLOY

Popovich A.A., SufiiarovV.Sh., Borisov E.V., Polozov I.A.

The paper presents results of influence SLM process parameters on porosity. Special attention was paid on the characterization of initial Inconel718 powder. It was determined process parameters which allow obtaining samples with density near to 100%.

Жаропрочные сплавы на никелевой основе широко используются для изготовления изделий в горячей части газовых турбин воздушного, морского, автомобильного и энергетического назначения. Помимо высокой прочности при повышенных температурах никелевые суперсплавы обладают жаростойкостью, что позволяет применять изделия из этих материалов работающих в агрессивных средах [1, 2]. Получение изделий из никелевых суперсплавов является трудоемкой задачей:механическая обработка затруднена ввиду высокого сопротивления деформированию и малой пластичности жаропрочных сплавов. Для уменьшения затрат на последующую обработку целесообразным является получение заготовок с геометрией, наиболее близкой к конфигурации готового изделия. В этой связиперспективным направлением является использование аддитивных технологий, позволяющих изготавливать детали сложной конфигурации в короткие сроки.

Исследование процесса селективного лазерного плавления проводилось на установке SLM280HL, исходный материал – порошок сплава Inconel718, полученный диспергированием расплава. Одной из важных характеристик исходного материала – текучесть порошка, зависящая от очень многих факторов (пикнометрическая плотность, размер, гранулометрический состав, форма и состояние поверхности); основным фактором является трение и сцепление частиц между собой [3]. Порошки, полученные распылением расплава, как правило, имеют сферическую форму частиц (рис.1, a)с характерными усадочными неровностями на поверхности (рис.1, δ) указывающие на ячеисто-дендритный характер затвердевания [4], что в купе с гранулометрическим составом 5-65 мкм обеспечивает удовлетворительную текучесть для изучаемого процесса.

В работе проведено исследование влияния основных параметровпроцесса на структуру, фазовый состав и пористость получаемых образцов. Селективное лазерное плавление является многофакторной системой, были выделены наиболее значимые, по мнению авторов, параметры: скорость перемещения и мощность лазерного излучения, расстояния между проходами лазера, характер штриховки, толщина слоя.Скорость перемещения и мощность лазерного излучения определяют величину теплового вклада, тем самым определяя степень и глубину прогрева и расплавления порошкового материала, расстояние между проходами лазерного излучения и характер штриховки определяет сплавление текущего обрабатываемого материала с соседними, ранее сплавленными областями.

Для исследования использовались следующие интервалы варьирования параметров процесса селективного лазерного плавления: мощность лазера 200-400 Вт, скорость перемещения лазера 0,5-2 м/с, толщина слоя 30-150 мкм, диаметр сфокусированного лазерного луча 50-1000 мкм, относительное расстояние между соседними проходами лазерного луча от минус 0,5 до 0,5 от значения диаметра лазера, характер штриховки прямой, по типу меандра, шахматной доски.



Рисунок 1. СЭМ-изображение частиц сплава Inconel718.*а* – общий вид; *б* – морфология поверхности частицы

По полученным результатам подбора параметров был выбран режим, обеспечивающий плотность изготавливаемых образцов99,87% от теоретической. Структура представляет собой характерные для данного процесса направленные ячеистые кристаллы. Для изучения влияния возможной анизотропии механических свойств были изготовлены образцы в горизонтальном и вертикальном положении (рис.2 a, δ).





Рисунок 2. Образцы из сплава Inconel718, изготовленные по технологии селективного лазерного плавления в вертикальном (*a*) и горизонтальном (*б*) положении

Дальнейшие исследования направлены на изучения механических характеристик:испытания на растяжение, ударный изгиб, высокотемпературные свойства, а также исследование возможности улучшения эксплуатационных характеристик при помощи термической обработки, включающейгомогенизационный отжиг, старение и ГИП.

Литература:

- 1. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и энергетических установок. М.: Металлургия, 1995. 385 с.
- 2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge university press, 2006. p.372.
- 3. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В., Процессы порошковой металлургии. Т.1 Производство металлических порошков. М.: МИСиС, 2001. 368 с.
Суфияров В.Ш. Анализ и моделирование процессов формирования дендритной неоднородности в сталях с целью ее устранения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, СПб.: СПбГПУ, 2013 – 189 с.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС- СИСТЕМ Mo-Si-B, Cr-Al-Si-B

Потанин А. Ю., Левашов Е. А., Погожев Ю. С., Ковалев Д. Ю., Новиков А. В. Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, <u>a.potanin@inbox.ru</u>

Abstract—This study is dedicated to investigation of combustion mechanisms and kinetics of reaction mixtures and to obtaining of SHS ceramic materials in multicomponent systems Mo–Si–B and Cr–Al–Si–B. The stages of chemical conversion in the combustion wave are studied. Hypotheses about structure formation mechanisms are given. Consecutive formation of chromium and molybdenum borides and silicides is established by means of dynamic X-ray diffraction analysis. Using forced SHS compaction method promising ceramic materials are obtained in investigated systems. Research of phase composition, structure and properties of synthesis compact products is carried out.

введение

Бориды и силициды молибдена и хрома представляют интерес в связи с уникальными механическими, термическими и электрофизическими свойствами. Набор таких характеристик, как высокая температура плавления, жаропрочность, низкая плотность, стойкость к окислению при температуре выше 1200 °C, относительно высокие тепло- и электропроводность, делают данные соединения привлекательными для конструирования перспективных материалов. Эти материалы находят применение в качестве катодов-мишеней в технологиях ионно-плазменного (магнетронного) напыления функциональных (жаростойких и износостойких) наноструктурных покрытий.

При горении двухкомпонентных смесей Мо–В и Сг–В в работах [1,2] отмечалась ведущая роль газотранспортных реакций, определяющих подвод реагента к реакционной поверхности. Авторами показано, что в системах образуется газотранспортный агент В₂O₂, обеспечивающий взаимодействие металла и бора в порошковой смеси. На поверхности реагентов протекают следующие реакции:

- на поверхности бора прямая реакция $B_2O_3 + B \rightarrow 1,5B_2O_2;$
- на поверхности металла обратная с образованием боридов $1,5B_2O_2 + Me \rightarrow B_2O_3 + MeB$.

Газотранспортные реакции отмечались также при горении смесей Та–С, где перенос углерода к поверхности танталовых частиц происходит посредством рециркуляции СО и СО₂ по циклу Будуара–Бэлла [3]. В случае горения смесей Мо–В также осуществляется газофазный перенос летучего субокисла MoO_3 к пространственно разделенным (или контактирующим точечно) частицам бора, где происходит хемосорбция с образованием борида молибдена по следующей реакции [4,5]: **3B** + **MoO**₃ \rightarrow **MoB** + **B**₂**O**₃

Помимо реакций с участием газовой фазы в волне горения систем Мо–В и Cr–В также имеет место твердофазное взаимодействие типа $Me + B \rightarrow MeB$ контактирующих между собой частиц Me и В путем реакционной диффузии бора в металл.

Для смесей кремния с Мо и Сг образование промежуточных силицидов начинается после плавления и растекания Si по поверхности металла, т.е. по механизму реакционной диффузии [6,7]. В зависимости от условий горения и размера частиц тугоплавкого реагента продукт может образовываться в виде слоя на поверхности тугоплавких частиц (если последние достаточно крупные) либо выделяться из расплава (если тугоплавкие частицы очень мелкие).

Целью данной работы являлось исследование механизма горения и стадийности структурнофазовых превращений в волне горения CBC- систем Mo–Si–B, Cr–Al–Si–B при получении керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов молибдена и хрома.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В таблице 1 приведены исследуемые составы шихтовых смесей в системе Mo–Si–B; состав 3 рассчитан на образование химического соединения Mo₅SiB₂.

В таблице 2 приведены составы шихтовых смесей в системе Cr–Al–Si–B, рассчитанные в предположении полного химического превращения по уравнению: 50% (5Cr+3Si) + X% (4Cr+9Al) + (50–X)% (Cr+2B), где X параметр зашихтовки равный 15, 30 и 40.

гиолица 1	Coerabbi minitrobbilit emeterine into bi b				
Cooran	Содержание исходного компонента, % масс.				
Coctab	Мо	Si	В		
1	90,49	4,41	5,10		
2	74,12	21,70	4,18		
3	90,61	5,31	4,08		

Таблица 1 – Составы шихтовых смесей в системе Мо-Si-В

Таблица 2 - Составы шихтовых смесей в системе Cr-Al-Si-B

v	Содержание исходного компонента, % масс.					
Λ	Cr	Al	Si	В		
15	69,4	8,1	12,0	10,5		
30	65,8	16,2	12,0	6,0		
40	63,4	21,6	12,0	3,0		

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения применялся метод закалки фронта горения в медном клине (угол при вершине 5°) с последующим проведением электронномикроскопического и локального микрорентгеноспектрального анализа (MPCA) характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ) с применением сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S-3400N», оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Данный микроскоп также использовался для анализа микроструктуры компактных образцов.

Методом динамического рентгеноструктурного анализа (ДРА) изучалась стадийность фазовых превращений в волне горения. Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор ЛКД-41. Регистрация дифракционной картины осуществлялась в интервале углов 25-60° по шкале 20, так как именно в этом диапазоне у исходных, предполагаемых промежуточных и конечных продуктов реакции наблюдаются сильные дифракционные максимумы.

Для получения качественных композиционных материалов с заданным уровнем остаточной пористости проведена оптимизация технологических параметров силового CBC-компактирования [8], в результате которой были установлены оптимальные времена задержки прессования после окончания процесса горения (необходимое для завершения процесса дегазации) и выдержки горячих продуктов синтеза под давлением. При этом основными критериями оптимизации являлись минимальная остаточная пористость и качество компактных продуктов синтеза – отсутствие трещин и расслоений.

Проведены комплексные исследования фазового состава, структуры и свойств компактных продуктов синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурно-фазовых превращений в волне горения СВС- систем

Для исследования механизмов горения и структурообразования была проведена закалка образцов в медном клине. Для системы Mo–Si–B (состав 2) при детальном анализе состава фаз в зоне горения и за фронтом горения в области образовавшихся продуктов установлено, что во фронте

горения (рисунок 1a) происходит плавление частиц кремния и растекание расплава по поверхности частиц молибдена с одновременным химическим взаимодействием, приводящим к появлению промежуточного продукта в виде подслоя, близкого по составу к силициду Mo₃Si. Во внешнем слое за счет взаимной реакционной диффузии молибдена и кремния образуются зерна дисилицида MoSi₂. Далее в зоне догорания (рисунок 1б) идет формирование зерен борида молибдена MoB. При этом боридная фаза появляется после того, как образовался MoSi₂. Такая последовательность структурнофазовых превращений говорит о том, что взаимодействие молибдена и бора протекает в расплаве кремния с последующим выделением из расплава кристаллитов борида молибдена. Двухфазная структура конечных продуктов синтеза приведена на рисунке 1в. Продукты состоят из светлых зерен и прослоек борида MoB размером 1–5 мкм и светло-серой матрицы дисилицида MoSi₂.



10 мкм

10 мкм



10 мкм



Метод динамического рентгеноструктурного анализа также позволил подтвердить факт, что в системе Мо–Si–B (состав 2) первой образуется фаза дисилицида молибдена MoSi₂, а только спустя 1,25 с появляется фаза борида молибдена MoB.

Таким образом, с помощью двух независимых методов установлена стадийность химических превращений в системе Мо–Si–B, которая определяет механизм горения. При этом для других составов (таблица 1), обедненных кремнием, а значит с меньшим количеством расплава (составы 1, 3), определяющими становятся твердофазная реакция Мо с B, а также реакция с участием твердых частиц бора и летучего субоксида МоО₃.

Исследование остановленного фронта горения в системе Cr–Al–Si–B (состав X = 15) позволило установить следующую стадийность химических превращений и структурообразования. Первоначально в зоне прогрева (рисунок 2a) происходит контактное плавление эвтектики Al–Si с последующим формированием реакционной поверхности путем растекания расплава по частицам хрома и бора. Затем происходит насыщение расплава хромом и бором с последующей кристаллизацией из расплава зерен Cr(Si,Al)₂ и CrB. В местах обогащенных кремнием в зоне

догорания (рисунок 2б) образуются зерна фазы Cr₅Si₃. Из рисунка 2в видно, что продукт горения является трехфазным и состоит из зерен борида хрома CrB размером ~1 мкм, равномерно распределенных в серой матрице алюмосилицида хрома Cr(Si,Al)₂ и небольшого количества светлосерой фазы силицида хрома Cr₅Si₃.

Методом ДРА в системе Cr–Al–Si–B (состав X =15) удалось установить последовательность химических превращений в волне горения. В первую очередь образуется фаза CrB, а фаза на основе силицида и алюминида хрома $Cr(Si,Al)_2$ - спустя ~1 с.

Таким образом, можно предположить, что для состава с минимальным содержанием алюминия (X = 15) определяющими являются твердофазная и газотранспортная реакции Cr с B и B₂O₂, протекающие с образованием боридов хрома. При увеличении концентрации алюминия в смеси (X = 40) доля расплава в зоне горения увеличиваться, и определяющим становится взаимодействие частиц хрома с расплавом алюминия или эвтектики L \rightarrow (Al) + (Si). В последнем случае химическое взаимодействие хрома с алюминием, кремнием и бором протекает с меньшими кинетическими затруднениями: эффективная энергия активации процесса горения снижается с 291 (при X = 15) до 109 кДж/моль (X = 40).



10 мкм

10 мкм



10 мкм

Рисунок 2 – Микроструктуры ОФГ смеси Cr–Al–Si–В состава X = 15, снятые в различных участках закаленного образца а – фронт горения; б – зона догорания; в – конечный продукт

Исследование компактных продуктов синтеза

Анализ фазового состава и микроструктуры образцов после CBC-компактирования в системе Мо-Si-B (рисунок 3) выявил, что основными фазами в образце состава 1 являются Мо₂B и тройное соединение Mo₅SiB₂ (T₂-фазы), содержащиеся в количестве 51 и 47 %, соответственно. Основными фазовыми составляющими продукта синтеза 2-го состава являются моноборид и дисилицид молибдена MoB и MoSi₂, содержание которых составляет 41 и 59 %. Компактный образец состава 3 содержит 96 % T₂-фазы, обладающей большим потенциалом в области ультра высокотемпературных применений [9]. Основными фазами CBC-керамики в системе Cr-Al-Si-B (рисунок 4), полученной по технологии силового CBC-компактирования, являются CrB, Cr_5Si_3 , $Cr(Si,Al)_2$ и Cr_4Al_{11} , а их содержание меняется в зависимости от X. В CBC-продукте при X = 15 обнаружено тройное соединение $Cr(Si,Al)_2$, образующееся в результате растворения Al в дисилициде хрома $CrSi_2$ (максимальная растворимость ~25 ат.%), при котором алюминий вытесняет из соединения кремний.

Кроме того, в составе образцов при X = 15 и 40 присутствует небольшое количество тройного боросилицида $Cr_5Si_3B_{(x)}$. Скорей всего данное соединение образовалось в зоне дореагирования в результате взаимодействия борида и силицида хрома, т.к. при высоких температурах атомы В и Si проявляют способность к взаимозамещению [10]. С ростом параметра зашихтовки от X = 15 до X = 40 снижается концентрация борида хрома и увеличивается алюминида хрома, а также происходит существенное измельчение боридных зерен.

В работе также проведены исследования свойств компактной CBC-керамики. Так в системе Mo-Si-B для составов 1, 2 и 3 пористость составила 12.7, 14.4 и 9.1 %, твердость по Виккерсу 9.1, 14.9 и 13.4 ГПа, соответственно. Для системы Cr-Al-Si-B для составов X = 15, 30 и 40 пористость составила 12.6, 7.6 и 3.6 %, твердость по Виккерсу 9.8, 10.6 и 9.1 ГПа, соответственно.



20 мкм

20 мкм



20 мкм

Рисунок 3 – Микроструктуры компактной керамики Мо-Si-B составов 1 (a), 2 (б), 3 (в)





выводы

1. Исследованы механизм и кинетика горения реакционных смесей Мо–Si–B и Cr–Al–Si–B. Показано, что движущей силой CBC в смесях Мо–Si–B, обогащенных кремнием, являются образование кремниевого расплава и растекание его по поверхности частиц Мо и В с растворением бора и химическим взаимодействием с молибденом с появлением слоя промежуточного силицида Mo₃Si. В результате диффузии кремния в молибден на границе раздела пленки с расплавом формируются зерна MoSi₂, а в результате диффузии молибдена в расплав – зерна MoB. В составах, обогащенных бором и обедненных кремнием, образование борида молибдена может протекать посредством газофазного массопереноса субоксида MoO₃ к частицам бора.

2. В зависимости от состава смеси, дисперсности порошков, масштаба гетерогенности шихты и начальной температуры химические реакции в волне горения могут протекать параллельно, последовательно, а также в режиме слияния. Для системы Cr–Al–Si–B на примере состава X = 15 установлено последовательное протекание химических превращений: первоначально образуется моноборид хрома CrB, а затем силицид Cr₅Si₃ или алюмосилицид хрома Cr(Si,Al)₂. С ростом параметра зашихтовки до X = 40 лимитирующей стадией становится растворение частиц хрома в эвтектическом расплаве Al–Si.

3. По технологии силового CBC-компактирования получены перспективные керамические материалы на основе боридов и силицидов хрома и молибдена. Исследованы фазовый состав, структура и свойства компактных продуктов синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научнообразовательных центров на 2013–2020 гг (проект No. K2-2014-012).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, E.I. Patsera, N.A. Kochetov, A.S. Rogachev. Combustion and Structure Formation in the Mechanoactivated Cr-B // Int. J. Self Propag. High Temp. Synth. 17 (2008) 189–194.

[2] E.I. Patsera, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, L.M. Umarov. SHS in Mechanically Activated Cr–B and Ti–Cr–B Blends: Role of Gas-Transport Reactions // Int. J. Self Propag. High Temp. Synth. 21 (2012) 110–116.

[3] А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян, Б.М. Хусид, И.П. Боровинская, Б.Б. Хина. О роли газофазного переноса при горении системы тантал-углерод // ИФЖ. 59 (1990) 5–13.

[4] Е.Н. Еремина, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, Н.А. Кочетов. Получение композиционного материала МоВ методом силового СВС-компактирования с применением предварительного механического активирования исходной смеси Мо-10%В // Химия в интересах устойчивого развития. 13 (2005) 197–204.

[5] С.Б. Бабкин, В.Н. Блошенко, И.П. Боровинская. К вопросу о механизме массопереноса при горении СВС-системы Мо+В // Физика горения и взрыва. 27 (1991) 74–80.

[6] F. Baras., D.K. Kondepudi, F. Bernard, Combustion synthesis of $MoSi_2$ and $MoSi_2$ - Mo_5Si_3 composites: Multilayer modeling and control of the microstructure // J. Alloys Compd. 505 (2010) 43–53.

[7] A.A. Hambardzumyan, S.S. Grigoryan, H.L. Khachatryan, S.L. Kharatyan, Combined effect of thermal and mechanical activation on the combustion and phase formation laws in the Cr–Si–C system // Chemical Engineering Journal 162 (2010) 1075–1081.

[8] Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011, – 377 с.

[9] S. Katrych, A. Grytsiv, A. Bondar, T. Velikanova, P. Rogl, M. Bohn., Structural materials: metal-silicon-boron on the melting behavior of Mo–Si–B alloys // J. Alloys Compd. 347 (2002) 94–100.

[10] Т.И. Серебрякова, И.В. Паули. О взаимодействии диборида хрома с дисилицидом хрома при высоких температурах // Порошковая металлургия. 5 (1994) 62–66.

ПОРОШКОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МАГНИТОМЯГКОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cu-Nb-Si-B Рамалданова А.А., Кузнецов П.А., Орыщенко А.С., Самоделкин Е.А.

Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», <u>victorm@crism.ru</u>

Аннотация

Представлены результаты исследований структуры ленты сплава АМАГ-200 и магнитных свойств металлополимерных композитов на основе порошка данного сплава, изготовленного дезинтеграторно-активаторной обработкой ленты и при различных режимах термообработки.

POWDER FILLERS BASED ON SOFT-MAGNETIC ALLOY Fe-Cu-Nb-Si-B Ramaldanova A.A., Kuznetsov P.A., Oryschenko A.S., Samodelkin Ye.A.

Russia, FSUE CRISM "Prometey", victorm@crism.ru

Abstract

The paper presents results of investigating of AMAG-200 alloy ribbon structure and alloy-epoxy composites electromagnetic properties. Alloy powders were produced with the use of disintegrator-activating treatment and heat treated at different temperatures.

Введение

Из-за постоянно увеличивающегося количества силовых энергетических и радиотехнических устройств возрастает электромагнитный и магнитный фон и, соответственно, существует необходимость обеспечения защиты человека, биологических объектов и магниточувствительных устройств от электромагнитного поля. Современная наука может предложить достаточно широкий спектр материалов для обеспечения электромагнитной совместимости, но далеко не все они отвечают нынешним техническим требованиям.

В качестве наполнителей для создания композитов сейчас используются такие материалы как сендасты, ферриты (Mn-Zn, Ni-Cu-Zn, Li-Cd и т.д.), пермаллои, карбонильное железо, а также аморфные сплавы на основе железа, кобальта и никеля. Аморфные сплавы на основе кобальта могут применяться взамен пермаллоев в тех случаях, когда требуется высокая магнитная проницаемость. Аморфные сплавы на основе железа могут применяться взамен как пермаллоев, так и сендастов, когда основным требованием к материалу является высокая индукция насыщения. При этом оба сплава могут заменить и ферритовые материалы, обладающие существенно меньшей магнитной проницаемостью и индукцией насыщения.

В работе [1] было исследовано влияние дисперсности аморфного сплава на основе железа Fe_{78,4}Si₁₂B_{9,6} на высокочастотные магнитные и диэлектрические свойства изготовленных из него композиционных материалов. Однако, как показывают различные исследования [1-10], при проведении термической обработки аморфных магнитомягких сплавов происходят изменения в его структуре, что должно сказываться на высокочастотные магнитные свойства.

В связи с этим в данной работе было исследовано влияние термической обработки на структуру порошков нанокристаллического магнитомягкого сплава системы типа FINEMET (Fe-Cu-Nb-Si-B) и высокочастотные магнитные свойства.

Методика эксперимента

Ленты аморфного сплава АМАГ-200 (Fe-Cu-Nb-Si-B) толщиной 20 мкм и шириной 20 мм были изготовлены на ОАО НИИМЭТ (г. Калуга) методом спиннингования расплава в количестве 10 кг.

Порошки из ленты изготавливались методом дезинтеграторно-активаторного размола на дезинтеграторе ДЕЗИ-15 при скорости вращения роторов 7000 об/мин. Перед размолом исходная лента АМАГ-200 была обработана при температуре 430°С в течение 60 мин. Рассев порошков проводился на ситах размером 50, 100 и 200 мкм. Для исследования были отобраны четыре фракции – менее 50 мкм, 50 – 100 мкм, 100 – 200 мкм и более 200 мкм, которые далее по тексту статьи идут под номерами №№ 1, 2, 3 и 4, соответственно.

Термическая обработка проводилась в электрической камерной печи типа ЭКП на воздухе без применения защитных газов при температурах от 430 до 590°С в течении 60 мин.

Гранулометрический анализ порошков проводился на лазерном дифрактометре Malvern Mastersizer 2000. Исследование морфологии порошков проводилось на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3. Фазовый состав лент и порошков различных фракций исследовался на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, обработка результатов измерений производилась с помощью программного пакета «DIFFRAC plus BASIC», «EVA» и базы данных PDF-2.

Исследование магнитной проницаемости проводилось на установке E4991A RF Impedance/Material Analyzer для образцов композита «диэлектрическая матрица – наполнитель» на основе порошка АМАГ-200 фракций менее 50 мкм и от 50 до 100 мкм при различном объемном содержании порошка (11, 21, 28, 34, 44 и 51%). В качестве диэлектрической матрицы был выбран универсальный силиконовый герметик кислотного типа.

Эксперимент

Данные по процентному содержанию фракций порошка от количества проходов представлены в табл.1. Видно, что при увеличении количества проходов происходит более интенсивное измельчение ленты. Так в случае одного прохода количество фракции №1 увеличилось практически на 30%. При этом содержание других фракций в порошке уменьшилось на 20, 6 и 4%, соответственно, что в сумме составляет то количество, на которое увеличилась мелкая фракция № 1.

Состав порошка, %	Менее 50 мкм	50 – 100 мкм	100 – 200 мкм	Более 200 мкм
	(фракция №1)	(фракция №2)	(фракция №3)	(фракция №4)
Кол-во проходов				
1	38,4	46,9	10,3	4,4
2	67,8	27,5	4,2	0,5

Таблица 1. Количество порошка (масс.%) в зависимости от числа проходов на дезинтеграторе

Результаты гранулометрического анализа порошка фракций №1 и 2 представлены на рис.1, из которого видно, что наблюдается смещение кривой распределения в сторону большего размера частиц. Наличие в порошке более крупных частиц может быть объяснено формой самого порошка. Как видно из рис.2, частицы порошка имеют характерную чешуйчатую форму со сложной структурой. Визуальный контроль показывает, что фракции №2 и №3 имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам. Фракция №1 содержит в своем составе большое количество мелких частиц (5 мкм и менее) наряду с крупными частицами $\sim 50 - 100$ мкм. Также видно, что форма частиц порошка самая разнообразная – от осколочной до чешуйчатой, при этом в порошке фракции №1 преобладают частицы осколочной формы, а в порошке фракций № 2 и №3 – чешуйчатой. Морфологический анализ порошков показал, что частицы порошка фракций №2 и №3 имеют преимущественно чешуйчатую форму со степенью вытянутости 1,5 – 2. В то же время следует отметить, что средний размер частиц по данным морфологического анализа выходит за рамки значений, используемых при рассеве сит. Это как раз и связано с вытянутой формой частиц порошка. Например, для фракции №2 среднеквадратичное значение диаметра Ферре составляет ~ 115 мкм, а вытянутость 1,5. Следовательно, длина малой оси составляет ~ 70 мкм и такая частица может пройти через сито с размером ячейки 100 мкм и не пройти через сито с размером ячейки 50 мкм. Такие же ланные получаются и для фракции №3: среднеквадратичное значение диаметра Ферре составляет ~ 200 мкм, а вытянутость 1,9. Следовательно, длина малой оси составляет ~105 мкм и такая частица может пройти через сито с размером ячейки 200 мкм и не пройти через сито размером 100 мкм. При лазерном дифракционном анализе вытянутость частиц порошка не определяется. Однако, имеющееся расхождение можно также считать следствием вытянутой формы частиц. Исходя из приведенных выше рассуждений, степень вытянутости фракции №1 составляет приблизительно 1,25. Таким образом, вытянутость для фракций №1, №2 и №3 составляет 1,25, 1,5 и 1,9, соответственно. Т.е. частицы мелкой фракции обладают меньшей степенью вытянутости.



Рис. 1 Результаты гранулометрического анализа порошка АМАГ-200 после двух проходов.



Рис. 2 Фотографии порошка сплава АМАГ-200 фракции: а) менее 50 мкм; б) от 50 до 100 мкм

Рентгенографические исследования показали, что ленты и порошки после двух проходов на дезинтеграторе и рассеве на фракции после дезинтеграторной обработки остаются рентгеноаморфными. Это позволяет говорить, что при дезинтеграторном измельчении сохраняется исходная аморфная структура сплава АМАГ-200.

Так как высокочастотные магнитные свойства композиционных материалов, в основном, определяются структурой поверхности входящих в его состав частиц порошка [10], то магнитные свойства в зависимости от фракционного состава порошка могут сильно различаться. При этом могут быть различными и процессы нанокристаллизации в порошках при их термообработках. В связи с этим были проведены исследования процессов кристаллизации лент и порошков различного фракционного состава, прошедших как низкотемпературную (до температуры кристаллизации 550 °C), так и высокотемпературную обработку (до 590 °C). Для низкотемпературной обработки была выбрана минимальная температура 490 °C, которая по данным работы [10] является граничной в переходе из аморфного состояния в нанокристаллическое. На основе этой же работы для высокотемпературной обработки была выбрана температура 530 – 550 °C, при которой происходит полная нанокристаллизация аморфного сплава, а также температура 590 °C, при которой происходит существенный рост нанокристаллов α -Fe и α -Fe(Si) и начинается рост кристаллов FeB.

	Фракция №1		Фракция №2	
Температу	Размер	Объемная	Размер	Объемная
ра ТО порошка,	ОКР, нм	доля	ОКР, нм	доля
°C		кристаллической		кристаллической
		фазы, %		фазы, %
490	< 2	3	< 2	0
510	11(17)	25 (23)	< 2	3
530	10 (17)	50 (45)	10	50
550	11 (18)	73 (68)	13	53
570	11 (17)	83 (80)	12	60
590	12 (15)	90 (90)	12	70

Таблица 2. Размеры ОКР и объемная доля кристаллической фазы в порошке АМАГ-200^{*}

* - в скобках приведены значения для лент [11]

Результаты обработки дифрактограмм (табл.2) позволяют сделать следующие выводы. Вопервых, размер ОКР, рассчитанный по формуле Шерера, изменяется слабо. При этом необходимо отметить, что размер ОКР в порошках на 3 – 5 нм больше, чем в лентах. Это согласуется с работами, в которых проводились исследования процессов кристаллизации аморфных сплавов типа FINEMET в присутствии растягивающих напряжений, и было показано, что в этом случае размеры нанокристаллов меньше. Во-вторых, объемная доля нанокристаллов α-Fe и α-Fe(Si), определяемая сравнением интегральных интенсивностей пиков от аморфной и кристаллической фаз, изменяется значительно при увеличении температуры обработки. При этом порошок фракции № 1 кристаллизуется быстрее исходной ленты сплава АМАГ-200, а фракция № 2 – медленнее. Скорее всего, это связано с появлением во время УДА обработки дефектов, на которых могут образовываться в процессе термической обработки кристаллиты. Подтверждением этого факта может являться также и то, что при температуре обработки 510 °C в порошке фракции №1 образуется 23 % нанокристаллов, тогда как в порошке фракции №2 нанокристаллы еще отсутствуют. В связи с тем, что в мелком порошке должно быть накоплено больше деформации, то и кристаллизоваться он должен при более низких температурах.



Рис. 3 Магнитная проницаемость композитов на основе порошков фракции №1 (слева) и №2 (справа) без термической обработки





Так как объемное содержание нанокристаллов и, следовательно, их концентрация изменяются с температурой, следует ожидать, что эти параметры окажут влияние на высокочастотные магнитные свойства изготовленных из порошков магнитодиэлектрических композитов.

Как можно видеть из рис.3, при увеличении объемной доли порошка в композите значения магнитной проницаемости увеличиваются. Следует отметить, что при одном и том же объемном содержании порошка в композите для фракции № 2 магнитная проницаемость оказывается выше, чем для фракции №1. Однако спад значений магнитной проницаемости для фракции №2 начинается при меньших частотах, чем для фракции №1. Это позволяет говорить о сильной зависимости высокочастотных магнитных свойств порошков от их геометрической формы, что в целом не противоречит данным, полученным в работе [1]. Сравнение магнитной проницаемости композитов из фракции №2 с композитами, изготовленными в работе [1] из фракции 63 – 90 мкм, показывает, что

при одном и том же объемном содержании магнитная проницаемость на 2 – 4 единицы выше, соответственно. Такая разница, по-видимому, связана со структурой самого сплава и способом изготовления из него порошка.

Исследования влияния термической обработки порошка после УДА-обработки на свойства композитов позволили определить диапазон температур, при которых магнитная проницаемость композитов увеличивается по сравнению с исходным нетермообработанным состоянием. Согласно рис.4 термическая обработка порошка в интервале температур от 490 до 530°C в течение 1 часа дает наибольшие значения µ и спад значений µ начинается при более высоких частотах. Термическая обработка при температурах 570 и 590°C дает практически полную кристаллизацию порошка, что приводит к резкому уменьшению магнитной проницаемости. Интересным представляется и тот факт, что максимальное значение магнитной проницаемости ленточных тороидов на частоте 1 МГц достигается при температуре 510 °C [11] и составляет 3500, тогда как при температуре 550 °C магнитная проницаемость составляет 2000, что согласуется с данными работ [11,16]. Таким образом можно заключить, что высокочастотные магнитные свойства композиционных материалов на основе порошков магнитомягкого сплава типа FINEMET достигаются ниже температуры кристаллизации и, соответственно, при неполной кристаллизации сплава.

Выводы

Проведенные исследования позволили установить следующие закономерности.

При дезинтеграторном измельчении лент аморфного сплава АМАГ-200 частицы порошка имеют характерную чешуйчатую форму со сложной структурой. Фракции №2 и №3 имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, а фракция №1 содержит в своем составе большое количество мелких частиц (5 мкм и менее) наряду с крупными частицами ~50 – 100 мкм. Форма частиц порошка самая разнообразная – от осколочной до чешуйчатой, при этом в порошке фракции №1 преобладают частицы осколочной формы, а в порошке фракций № 2 и №3 – чешуйчатой. По данным морфологического анализа установлено, что частицы порошка фракций №2 и №3 имеют преимущественно чешуйчатую форму со степенью вытянутости 1,5 – 2.

Ленты и порошки различного фракционного состава кристаллизуются по-разному. Размеры ОКР в лентах на 2 – 5 нм больше, чем в порошках. Объемные доли нанокристаллов в ленте и порошке фракции №1 практически совпадают, тогда как в порошке фракции №2 объемная доля нанокристаллов меньше. Это, по-видимому, связано с влиянием механических деформаций, возникающих в процессе размола ленты.

Термическая обработка порошка в интервале температур от 490 до 530°С в течение 1 часа позволяет достичь наибольших значений магнитной проницаемости. При этом спад значений магнитной проницаемости начинается при более высоких частотах. Термическая обработка при температурах 570 и 590°С дает практически полную кристаллизацию порошка, что приводит к резкому уменьшению магнитной проницаемости.

Список литературы

1. Kim, K.M. Park Complex permeability and electromagnetic wave absorbtion properties of amorphous alloy-epoxy composites / K.M.Kim, K.A.Lee, M.C.Kim, C.G.Park // Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, vol.351, pp.75-83.

2. Кузнецов, П.А. Создание эффективных систем электромагнитной защиты на основе магнитомягких аморфных и нанокристаллических сплавов Со и Fe: автореф. дис. ... к.техн.наук: 05.16.09 / П.А.Кузнецов; ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей». - СПб., 2005. – 20с.

3. Способ получения многослойного радиопоглощающего материала и радиопоглощающий материал, полученный этим способом: пат. 2423761 Рос. Федерация: МПК Н 01 Q 17//00 / Сусляев В.И., Найден Е.П., Коровин Е.Ю. и др., заявители и патентообладатели Гос.обр.учреждение высшего проф.обр-ия « Томский гос.ун-т» и Томский науч.центр Сибирского отд. Рос.акад.наук. - 2010123155/07. Заявл. 07.06.2010, опубл. 10.07.2011, Бюл. № 1.

4. Радиопоглощающий материал и способ его приготовления: пат. 2107705 Рос.Федерация: МПК⁶ С 09 D 5/32, С 08 К 3/10 / Безъязыкова Т.Г., Бублик В.А., Жмуров В.А. и др., заявители и патентообладатели Безъязыкова Т.Г., Бублик В.А., Жмуров В.А. и др. - 96121504/04, заявл. 04.11.1996, опубл. 27.03.1998.

5. Способ получения радиопоглощающих покрытий: пат. 2294948 Рос.Федерация: МПК С 09 D 5/32 / Воронин И.В., Горбатов С.А., Петрунин В.Ф., заявитель и патентообладатель Московский инженерно-физический ин-т (гос.ун-т). - 2006100850/04. заявл. 10.01.2006, опубл. 10.03.2007, Бюл. № 1.

6. Laminated electromagnetic wave absorber: пат. 5323160 США: Н 01 Q 17/00 / Kim, Kyung Y., Kim, Wang S., Jung, Hyung J. и др., заявители и патентообладатели Korea advanced institute of science and technology и Korea institute of science and technology. - 07/915,052. Заявл. 16.07.1992, опубл.21.06.1994.

7. Wide bandwidth electromagnetic wave absorbing material: пат. 5770304 США: B32B 5/16 / Nakamura Koji, Komori Hideki, Oda Mitsuyuki и др., заявитель и патентообладатель Nippon Paint Co., Ltd. - 08/500,836. Заявл. 11.07.1995, опубл. 23.06.1998.

8. Островский, О.С Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн /О.С. Островский, Е.Н. Одаренко, А.А.Шматько // ФИП. – 2003. - Т.1, № 2. - с. 161-173.

9. По пути созидания: Сборник исторических очерков о научном вкладе института в развитие отечественной промышленности: В двух томах./ Под ред. И.В.Горынина. Т.2. – СПб: ЦНИИ КМ «Прометей», 2009. – 216 с.: ил.

10. Шадров, В.Г. Нанокристаллические магнитные материалы / В.Г.Шадров, Л.В.Немцевич // Физика и химия обработки материалов. – 2002. - № 5. - с. 50 – 61.

11. Kulik, T. Correlation between microstructure and magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe73,5Cu1Nb3Si16,5B6 / T.Kulik, G.Vlasak, R.Zuberek // Materials Science and Engineering A. – 1997. - vol. 226-228. - pp. 701 – 705.

12. Юранова, Т.Ю. Исследование влияния содержания меди на высокочастотные и статические магнитные свойства сплава типа Finemet / Т.Ю.Юранова, А.К.Мазеева, Л.В.Мухамедзянова [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2012. - № 1(69). - с.52-57.

13. Кармашев, В.С. Электромагнитная совместимость технических средств / В.С.Кармашев. - М.. – 2001. - 401 с.

14. Исследование механизма сверхскоростной универсальной дезинтеграторноактиваторной обработки для получения магнитомягких порошковых материалов на основе аморфной ленты сплава системы Fe-Cu-Nb-Si-B / Е.Ю.Геращенкова, Е.А.Самоделкин, П.А.Кузнецов [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2013. - № 1. - с. 102-112.

15. Судзуки, К. Аморфные металлы / К.Судзуки, Х.Фудзимори, К.Хасимото. - М.: Металлургия, 1987. – 328 с.

16. Analysis of the initial complex permeability versus frequency of soft nanocrystalline ribbons and derived composites / R.Lebourgeois, S.Berenguer, C.Ramiarinjaona [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2003. – vol.254-255. – pp.191-194. – Библиогр.: p.194.

ОНДУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ИОННЫХ НАНОТРУБОК

<u>Романов В.В.</u> (аспирант 3 года обучения), Фофанов А.Д. (доцент, д.ф.-м.н., профессор) Россия, Петрозаводский государственный университет; *vvromanov09@mail.ru*

Undulator based on ion nanotubes Romanov V.V., Fofanov A.D.

In this paper we consider the possibility of creating an undulator based on ion nanotubes. Alternating in ion nanotube ions of opposite sign create space-periodic electric field, this leads to possibility of considering ion nanotube as undulator. In this paper we consider nanotubes of *CoO*. Simulated move electron and constructed angular dependences of dipole radiation distributions.

Ондулятор – устройство для генерации когерентного синхротронного излучения. В ондуляторе создается пространственно-периодическое магнитное и/или электрическое поле, действующее заряженные частицы, движущиеся в нем с ультрарелятивистскими скоростями. Сумма сил, действующих на частицу за один период, равна нулю. Ускоренно движущаяся заряженная частица является источником электромагнитного излучения; в случае ультрарелятивистской скорости, пространственное распределение излучения приходится преимущественно на направление движения частицы.

Ионная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр псевдографеновую сетку. В то время как графеновая сетка представляет собой двумерную гексагональную кристаллическую решетку из атомов углерода, соединенных посредством σ - и π -связей, в псевдографеновой сетке вместо атомов углерода находятся чередующиеся ионы двух различных типов атомов, имеющие противоположный электрический заряд, соединенные посредством ионных связей.

Чередующиеся электрические заряды противоположных знаков, которые представляют собой ионы, составляющие ионную нанотрубку, создают пространственно-периодическое электрическое поле. Свободный электрон, движущийся внутри ионной нанотрубки с ультрарелятивистской скоростью, будет являться источником синхротронного излучения. Таким образом, ионная нанотрубка сама по себе представляет собой ондулятор.

В данной работе рассматриваются ионные нанотрубки состава *CoO*. Как показывает молекулярно-динамический эксперимент [1], такие нанотрубки могут быть сформированы из тонких монокристаллических полосок, представляющих собой монокристаллы *CoO* размером $n_1 \times n_2 \times n_3$ элементарных ячеек, где $n_1 \cong 1$, $n_2 \cong 1$, $n_3 >> 1$. Молекулярно-динамический расчет проводился в программе AMD, использующей парные потенциалы взаимодействия в форме Борна-Майера-Хиггинса. Потенциальная энергия парного взаимодействия выражается следующим образом:

$$U = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-R_0 r_{ij}) + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$$

где q_i , q_j - заряды ионов, r_{ij} - расстояние между ионами, A_{ij} , R_0 , C_{ij} - полуэмпирические потенциалы.

Перед тем как промоделировать пролет электрона внутри нанотрубки, нам необходимо знать распределение электрических зарядов, с которыми он будет взаимодействовать. В простейшем случае, это набор точечных зарядов, соответствующих каждому иону (+2e для кобальта, -2e для кислорода). Помимо этого простейшего случая, было рассмотрено следующее приближение: квантово-механическим способом рассчитана функция распределения электронной плотности, соответствующая валентным электронам, а атомные остовы (атомы, рассматриваемые без внешней электронной оболочки) рассматривались как точечные заряды (+2e для кобальта, +6e для кислорода). Расчет функции распределения электронной плотности проводился при помощи программы ABINIT, использующей метод функционала плотности.

Согласно теореме Хоэнберга-Кона, всю информацию об основном состоянии квантовомеханической системы можно извлечь из функции распределения её электронной плотности (то есть, не обязательно знать волновую функцию). Энергия системы (заданная как функционал электронной плотности) принимает минимальное значение, если функция распределения электронной плотности истинна (для данной системы) [2]. Метод функционала плотности является предпочтительным квантовомеханическим методом расчета, так как электронная плотность зависит лишь от трех пе-ременных, тогда как волновая функция зависит от 3N (или, с учетом спина, 4N) переменных, где N – число частиц.

Анализ вариационной задачи приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений Кона-Шема, которая решается методом самосогласования. Цикл самосогласования осуществляется до тех пор, пока энергия системы, рассчитанная на данной итерации, не будет отличаться от энергии, рассчитанной на предыдущей итерации, менее чем на некоторую заданную величину.

АВІNІТ – программный пакет, предназначенный для проведения расчетов на основе метода функционала плотности (ab initio – решение задачи из первых принципов) [3]. В ABINIT ядерные потенциалы заменяются рассматриваются только валентные электроны, а на соответствующие псевдопотенциалы атомных остовов (то есть, атомов, лишенных валентных электронов). Использование псевдопотенциалов позволяет формально уменьшить число рассматриваемых частиц и работать с более крупными системами.

Полная энергия электрона складывается из его кинетической энергии, потенциальной энергии взаимодействия с распределенным зарядом остальных электронов, обменно-корреляционной энергии и потенциальной энергии взаимодействия с атомными ядрами (или атомными остовами, если используются псевдопотенциалы). Точное выражение для обменно-корреляционной энергии не известно, поэтому используется какое-либо приближение, например: приближение локальной плотности, LDA, обобщенно-градиентное приближение, GGA, градиентно-расширенное приближение, GEA, приближение средней плотности, ADA, и некоторые другие [4]. В ABINIT, файлы, содержащие информацию о псевдопотенциалах, могут также содержать и информацию об используемом приближении для обменно-корреляционной энергии.

Для моделирования пролета электрона внутри нанотрубки была написана собственная программа undulator. Программа предлагает три варианта заполнения пространства электрическими зарядами:

1) использование собственного алгоритма построения ионной нанотрубки;

2) использование внешнего файла, содержащего значения координат атомов некоторой атомной системы;

3) использование этого же внешнего файла, а также файла с распределением электронной плотности, предварительно рассчитанной при помощи программы ABINIT.

В первый двух случаях заряды представляют собой ионы, в третьем – атомные остовы, окруженные валентными электронными облаками.

Визуальный просмотр изображения атомной системы, описываемой в файле (далее – файл *.dxr), читаемом программой undulator, возможен в программе 3ds. В случае же собственной генерации ионной нанотрубки, программа предлагает сохранить её в формате, читаемом программой 3ds.



Рис. 1. Ионная нанотрубка *CoO*. Длина ребра шестичленного кольца принята равной 2.125Å (ровно вдвое меньше периода элементарной ячейки в ионном кристалле *CoO*). Радиус нанотрубки 4.2Å длина нанотрубки 16.6Å

В случае расчета распределения электронной плотности, программа undulator сама конвертирует файл *.dxr во входной файл для ABINIT и передает ей управление, затем передает управление утилите cut3d, которая и строит функцию распределения электронной плотности. Также, undulator предлагает сохранить рассчитанную функцию распределения электронной плотности в формате, читаемом программой 3ds.

При моделировании движения электрона используются формулы для релятивистского равноускоренного движения. Траектория электрона сохраняется в формат, читаемый программой 3ds.



Рис. 2. Траектория электрона, запущенного в нанотрубку *CoO* (радиус 4.2Å, длина 16.6Å) параллельно оси трубки, на расстоянии 0.1Å от оси, со скоростью 0.9 скорости света. 1000 шагов по 10 зептосекунд

Распределение интенсивности дипольного излучения рассчитывается [5] по следующей формуле:

$$dI = \frac{e^2}{4\pi c^3} \left(\frac{2(\mathbf{nw})(\mathbf{vw})}{c(1 - \mathbf{vn}/c)^5} + \frac{\mathbf{w}^2}{(1 - \mathbf{vn}/c)^4} - \frac{(1 - u^2/c^2)(\mathbf{nw})^2}{(1 - \mathbf{vn}/c)^6} \right) do$$

где *do* - элемент телесного угла, **v** - вектор скорости электрона, **w** - вектор ускорения электрона, **n** - направление распространения излучения. В ультрарелятивистском случае излучение преимущественно сосредоточено в направлении движения, внутри конуса размером $\theta \sim \sqrt{1-u^2/c^2}$. Ускорение электрона в той или иной точке мы находим, зная кулоновские поля, создаваемые окружающими зарядами.

Распределение интенсивности излучения (пространственное) сохраняется в формат, читаемый программой 3ds; кроме того, распределение при одном фиксированном угле (зависимость интенсивности от другого угла) сохраняется в простой графический формат.



Рис. 3. Пространственное распределение интенсивности дипольного излучения электрона, движущегося внутри нанотрубки *CoO* со скоростью 0.99 скорости света, на расстоянии 0.1Å от оси. Видно, что излучение синхротронное (ориентировано преимущественно в направлении движения)



Рис. 4. Проекция (θ = 90) этого этого распределения (для скорости 0.9 скорости света). Электрон движется в направлении φ=0, θ = 90



Рис. 5. Пространственное распределение интенсивности дипольного излучения электрона, находящегося на оси нанотрубки *CoO* и движущегося с нерелятивистской скоростью (0.01 скорости света). Излучение не синхротронное.

При помощи программа undulator была исследована зависимость поведения синхротронного излучения от «прицельного расстояния» - расстояния от движущегося электрона до оси нанотрубки, в случае движения электрона параллельно оси.



Рис. 6. Проекция (φ=0) распределения интенсивности дипольного излучения электрона, летящего параллельно оси ионной нанотрубки *CoO* (радиус 4.2Å, длина 16.6Å) на расстоянии 1Å от оси, со скоростью 0.95 скорости света



Рис. 7. Проекция (φ=0) распределения интенсивности дипольного излучения электрона, летящего параллельно оси ионной нанотрубки *CoO* (радиус 4.2Å, длина 16.6Å) на расстоянии 2Å от оси, со скоростью 0.95 скорости света



Рис. 8. Проекция (φ=0) распределения интенсивности дипольного излучения электрона, летящего параллельно оси ионной нанотрубки *CoO* (радиус 4.2Å, длина 16.6Å) на расстоянии 3Å от оси, со скоростью 0.95 скорости света

Список литературы

- 1. Скорикова Н.С., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н., Алешина Л.А., Кудина Е.Ф., Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем, кобальтом и титаном. // Ученые записки Петрозавоского государственного университета, 2013, № 6 (135), с.94-101.
- 2. Wolfram Koch, Max Holthausen, «A Chemist's Guide to Density Functional Theory», second edition, 2001.
- 3. Моделирование наноструктур на основе применения программных пакетов CRYSTAL и ABINIT: учеб. пособие. Екатеринбург, 2008. Стр 24-45.
- 4. Klaus Capelle, «A bird's-eye view of density-functional theory», 5'th version, 2006.
- 5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, Теория поля. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

Росляков^{1,*} С.И., Рогачев^{1,2} А.С., Мукасьян^{1,3} А.С.

¹⁻Россия, г. Москва,НИЦ «Конструкционные Керамические Наноматериалы», НИТУ «МИСиС», *nanoceram_misis_ros@misis.ru

²⁻Россия, г. Черноголовка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН)

³⁻США, Индиана, Нотр Дам, Факультет химической инженерии, Университет Нотр Дам

Экзотермические гетерогенные реакции предлагают различные методы синтеза основанные на горении для производства новых и полезных соединений, включая наноразмерные материалы^{1,2}. Одним из таких методов является синтез материалов горением растворов³⁻⁵, который включает в себя самоподдерживающиеся реакции в растворе, содержащем нитраты металлов и топливо (например, растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты)². Такой подход предлагает некоторые уникальные особенности для синтеза материалов:

• Реакция длится очень короткое время (порядка секунды) с максимальной температурой около 1500 °С. Такая высокая температура способствует формированию кристаллических материалов без дополнительного кальцинирования.

• Наиболее важным является то, что исходные реагенты смешаны практически на молекулярном уровне, что наравне с высоким газовыделением, способствует формированию наноразмерных твердых продуктов.

Обычно методом горения растворов получают различные виды наноразмерных оксидов^{3,6}, начиная от простых бинарных соединений (например, оксиды железа) до сложных легированных фаз (например, перовскиты), с различными физическими и химическими свойствами. Данные материалы могут применяться при производстве люминесцентных нанолюминофор, полупроводников, катализаторов с высокой удельной поверхностью и биокерамики.

Реакцию между нитратом металла (окислитель) и глицином (топливо) можно представить следующим образом⁴:

 $M^{v}(NO_{3})_{v} + (5/9 \nu \phi)C_{2}H_{5}NO_{2} + 5/4\nu(\phi-1)O_{2} \rightarrow M^{v}O_{v/2(s)} + (10/9\nu\phi)CO_{2(g)} + 25/18\nu\phi H_{2}O_{(g)} + \nu(\frac{5\varphi+9}{10})N_{2(g)}(1)$

Где v – валентность металла, ϕ – отношение масс топлива и окислителя (при ϕ = 1 начальная смесь не нуждается в атмосферном кислороде для полного окисления топлива; ϕ > 1 означает избыток топлива, ϕ < 1 – его недостаток).

Как следует из уравнения (1), твердым продуктом реакции является оксид. Таким образом получают тысячи различных нанопорошков (в основном оксидов)². С точки зрения химии это не удивительно, так как хорошо известно, что разложение нитратов металлов приводит к образованию соответствующих оксидов⁷.

Недавно, методом горения растворов были получены несколько переходных металлов (Ni, Cu, Fe) и сплавов (Cu-Fe-Ni). Было показано, что при горении смеси, содержащей нитрат никеля (и/или меди) + глицин в условиях близких к стехиометрическим ($\varphi = 1$) и при недостатке топлива ($\varphi < 1$), получаются тонкие порошки оксидов. Однако, избыточное количество топлива ($\varphi > 1$) приводит к формированию чистых металлов (например, Ni, Cu) или сплавов (Ni-Cu-Fe). Также было показано, что комбинацией метода горения растворов в системе Ni(NO₃)₂ + глицин с углеродными нанотрубками (CNT) можно производить Ni-CNT наноматериалы. Новый класс материалов на основе металлов, полученных методом горения растворов, открывает огромные возможности для данного способа синтеза с целью получения широкого спектра соединений с требуемыми наноструктурой и свойствами.

Однако, внутренний механизм формирования металла во фронте самоподдерживающейся химической реакции является важным фундаментальным вопросом для контроля свойств производимых материалов. В данной работе для исследования механизма формирования металла во время горения реакционной системы (геля) Ni(NO₃)₂ + глицин были использованы in-situ методики, включая динамический рентгенофазовый анализ (ДРФА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), масс-спектрометрию (МС) и высокоскоростные микро-видео и инфракрасные съемки. Система Ni(NO₃)₂ + глицин была выбрана в качестве модели по нескольким причинам. Данная система была одной из первых систем в которых удавалось получать чистый металл, также она широко используется для производства различных наноматериалов на основе никеля, в том числе для получения катализаторов для производства водорода.

В ходе исследований было показано, что для начальных составов с относительно большим содержанием топлива ($\phi \ge 1,25$), фаза никеля формируется непосредственно в волне горения. Для составом с недостатком топлива в реакционной волне формируется только фаза оксида никеля. Анализ полученных данных, включая изучение реакционного фронта закаленного образца, позволил предложить механизм формирования чистого никеля в исследуемой системе. Показано, что распространение фронта горения возможно благодаря реакции между компонентами N₂O и NH₃, образующимися при разложении нитрата и топлива. Избыточное количество NH₃(Γ) в свою очередь способствует быстрому восстановлению оксида никеля до металла непосредственно во фронте волны горения.



Схематическое изображение механизма формирования Ni во время распространения реакционной волны горения в системе Ni(NO₃)₂ + глицин

Списоклитературы

(1) Merzhanov, A. G. The Chemistry of Self-propagating High-temperature Synthesis. J. Mater. Chem. 2004, 14, 1779 - 1786.

(2) Aruna, S. T.; Mukasyan, A. S. Combustion Synthesis and Nanomaterials. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2008, 12, 44–50.

(3) Mukasyan, A. S.; Epstein, P.; Dinka, P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials. Proc. Combust. Inst. 2007, 31, 1789–1795.

(4) Deshpande, K.; Mukasyan, A.; Varma, A. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties. Chem. Mater. 2004, 16, 4896–4904.

(5) РосляковС.И., КовалевД.Ю., РогачевА.С., МанукянХ., МукасьянА. С. Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля. Доклады Академии Наук, 449 [3] 313-316 (2013).

(6) Mukasyan, A. S.; Costello, C.; Sherlock, K. P.; Lafarga, D.; Varma, A. Perovskite Membranes by Aqueous Combustion Synthesis: Synthesis and Properties. Sep. Purif. Technol. 2001, 25, 117–126.

(7) Brockner, W.; Ehrhardt, C.; Gjikaj, M. Thermal Decomposition of Nickel Nitrate Hexahydrate, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, in comparison to $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Thermochim. Acta, 2007, 456, 64–68.

ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКА ТINICU И ЕГО АКТИВАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСОСТОЯНИЯ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ГАЗОПЛАМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Этенко Ю.Н.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия blednova @mail.ru; ruspiter5@mail.ru

Способы получения наноструктурированных поверхностных слоев достаточно разнообразны, но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии на всех этапах их формирования. Управление этими процессами на различных этапах в условиях высокоэнергетических воздействий позволяет создать поверхностные слои с особыми свойствами. Наиболее широкие перспективы для получения наноструктурированных поверхностных слоев открываются при использовании комбинированных методов, при использовании которых реализуется принцип синергетичности, проявляющийся в новых качественных эффектах. В последнее время в качестве составляющих комплексных методов получили широкое распространение механоактивационные технологии, сопровождающиеся сильным деформационным воздействием, оказывающим существенное влияние на микроструктуру и дефектность кристаллической решетки. Целью настоящей работы является оценка роли предварительной механической активации в формировании наносостояния в поверхностных слоях из материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе TiNiCu при реализации комплексной технологии, включающей высокоскоростное газопламенное напыление, термическую (TO) и термомеханическую обработку (TMO).

Основными характеристиками поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, определяющими их функциональные и механические свойства являются: химический и фазовый состав, величина обратимой деформации, предел текучести, предел выносливости, износостойкость, коррозионная вязкость разрушения. Все указанные характеристики являются структурно стойкость, чувствительными и могут подвергаться целенаправленному управлению путем изменения технологических параметров обработки. Поэтому для получения отвечающих требованиям слоев необходимо композитных наноструктурированных поверхностных оптимизировать количественный состав компонентов, И толщину формируемого слоя и качественный технологические параметры всех этапов обработки. Первым этапом комплексного технологического процесса формирования наноструктурированных поверхностных слоев из материалов с ЭПФ является механоактивация.

MA представляет собой комплексный технологический процесс. совмещающий диспергирование и механоактивацию, и регулируемый несколькими параметрами (тип механоактиватора, время и скорость обработки, соотношение массы шаров и порошка), оказывающих влияние на химический состав, структуру, дефектность и механические свойства формируемого покрытия. Для оценки роли МА в формировании наносостояния в поверхностных слоях из материалов с ЭПФ выполнялись исследования:

- определение температурно-временных условий получения оптимального гранулометрического состава порошка из материала с ЭПФ многокомпонентного состава на основе TiNiCu и его активационных характеристик для формирования поверхностных слоев высокоскоростным газопламенным напылением (ВГН);

- изучение влияния параметров процесса MA (интенсивности и времени обработки, массы загружаемого порошка на дефектность покрытия (качественное и количественное распределение пор) и адгезионные свойства;

- статистическое моделирование технологического процесса MA порошка TiNiCu с определением оптимальных параметров, обеспечивающих функционально-механические свойства из материалов с ЭПФ при ВГН; разработка физически обоснованной модели MA материалов с ЭПФ, объясняющая основные закономерности формирования наносостояния при ВГН.

Объектами исследования в работе были порошки TiNiCu с содержанием меди 5 и 10 %. МА осуществляли в аппаратах двух типов: аттриторе и механоактиваторе АГО-2У(ГЕФЕСТ). Формирование поверхностных слоев производилось на универсальной установке, позволяющей

выполнить полный цикл обработки, включающий формирование покрытий ВГН на установке ТСЗП-GLC-270 при раздельном вводе в зону газового потока компонентов покрытия с разными температурами плавления, и последующую термомеханическую обработку [Пат. № 2502829]. Для сохранения функционально-механических свойств поверхностных слоев из материалов с ЭПФ, присущих наноструктурному состоянию, после нанесения покрытия производилась ТО для стабилизации зеренной структуры.

Проведенные исследования показали, что процесс накопления энергии при МА существенно зависит от загрузки и размеров частиц порошка, скорости движения шаров. С увеличением количества шаров поток генерируемой энергии увеличивается. С увеличением частоты соударений возрастает температура. Увеличение времени МА приводит к получению более мелкодисперсного порошка. На начальном этапе процесса при наличии порошка крупных размеров использовались высокие скорости шаров для его измельчения, после достижения определенного размера частиц порошка целесообразно снизить скорость соударения, в процессе которого происходит не только измельчение (рис. 1, а), но и пластическая деформация, сопровождающаяся повышением температуры. Существенное повышение температуры приводит к свариванию частиц в конгломераты (рис. 1, б), что приводит к снижению качества покрытия при последующем напылении. Оптимальные параметры механоактивации: частота вращения барабана 1200 мин⁻¹, частота вращения водила 800 мин⁻¹, диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 2-4 мин. (рис. 1,в)



B)



Порошок Рис. 1. Ti50Ni45Cu5 измельченный И механически в течение активированный 3 мин. активатор ГЕФЕСТ-2, ×200 – а), ×5000 – б); влияние времени механоактивации на размер частиц порошка ТіNiCu с ЭПФ, (механоактиватор АГО-2У, ГЕФЕСТ-2: частота вращения барабана 1200 мин⁻¹, частота вращения водила 800 MUH^{-1} . диаметр стальных шаров 6 мм, время работы 2-4 мин)

Материалы с ЭПФ в большинстве случаев являются многокомпонентными. Одним из преимуществ использования МА в цикле комплексного формирования поверхностных слоев является возможность получения необходимого химического состава.

В результате комплексной обработки сформированы поверхностные слои со средним размером зерна 20-200 нм с 70%-ным содержанием зерен менее 100 нм. Результаты исследования показали повышение качества поверхностного слоя: увеличение плотности покрытия, увеличение прочности сцепления покрытия с основой до 150÷200МПа. Наблюдается повышение микротвердости поверхностного слоя по сравнению с микротвердостью основного металла. Микротвердость покрытия

ТіNiCu на стали 45 изменяется по толщине слоя в пределах H_µ=9.0÷15.7 ГПа. Химический и фазовый состав покрытия обеспечивает проявление ЭПФ, После полного цикла обработки, наибольшая величина обратимой деформации сплава TiNiCu достигается при температуре отжига 500°C и составляющая 3,4-3,6%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-5017.2014.8 и в рамках государственного задания министерства образования и науки РФ (проект № 2416).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ДЛЯ СЕНСОРОВ ГАЗОВ Семенистая Т.В., Петров В.В.

Россия, Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета, semenistayatv@sfedu.ru

DEVELOPMENT OF FABRICATION TECHNOLOGY OF COMPOSITE NANOMATERIALS BASED ON METAL-CONTAINING POLYACRYLONITRILE FOR GAS SENSORS Semenistaya T.V., Petrov V.V.

Russia, Engineering-technological Academy of the Southern Federal University, semenistayatv@sfedu.ru

В последние годы значительный интерес вызывает синтез новых газочувствительных материалов (ГЧМ) для сенсоров газов с целью детектирования загрязняющих примесей в воздухе. Широкое распространение получили полупроводниковые металлоксидные химические сенсоры, обратимо изменяющие свои электрофизические характеристики при взаимодействии с молекулами детектируемого газа. Основными недостатками используемых сенсоров являются низкая селективность, нестабильность работы, большие рабочие температуры нагрева пленок металоксидных ГЧМ (до 100-300°С) и, соответственно, высокая потребляемая мощность. Поэтому в последние время активно ведутся исследования по синтезу новых перспективных ГЧМ. Применение тонких пленок органических полупроводников [1-3] в качестве ГЧМ сенсоров газов, открывает большие возможности для создания нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными характеристиками.

В последнее время возрастает интерес к изучению свойств композитных полимерных наноматериалов, состоящих из органических макромолекул, электропроводящие свойства которых достигаются за счет изменения их химической структуры и строения. Общим свойством структуры проводящих полимеров является полисопряжение *п*-связей основной цепи макромолекулы, что обеспечивает проводимость [4]. Органические полимеры с системой сопряженных двойных связей вдоль цепи макромолекул характеризуются не только повышенной электрической проводимостью, но и высокой газочувствительностью [1-6]. Полиакрилонитрил (ПАН) является перспективным материалом свойства, которого могут сильно изменяться в зависимости от состава пленкообразующего раствора, способа получения и выбора модифицирующих добавок [4-7].

Существует множество методов получения композитных органических электропроводящих полимерных наноматериалов [4]. Одним из эффективных методов получения таких материалов является метод карбонизации полимерных углеводородов (так называемый метод получения пирополимеров), поскольку дает хорошие результаты, позволяет получать материалы с заданными свойствами и не требует сложных технологий и высокотехнологичного оборудования.

Газочувствительный материал формировали в виде нанокомпозитных пленок, полученных из плёнкообразующих растворов ПАН и модифицирующей добавки солей переходных металлов (Cu, Ag, Co, Cr) в диметилформамиде (ДМФА), которые после охлаждения образуют гель, что решает проблему равномерного распределения наночастиц модифицирующей добавки в пленкообразующей матрице и сохранения их размеров в нанометровом диапазоне. С целью повышения селективности и

адсорбционной активности сенсора проводят легирование полупроводниковых материалов переходными металлами. Считается, что атомы металлов, располагаясь между цепями макромолекул и сеток, способствуют передаче электронов между ними.

Полученные пленкообразующие растворы наносили на диэлектрические подложки из поликора методом центрифугирования. Часть образцов сушили в термошкафу на воздухе при температуре 160 °C в течение 30 минут. С целью разработки технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН для изготовления газочувствительных элементов осуществлен выбор метода формирования материала, его состава и проведено математическое моделирование процесса формирования полимерной структуры ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло [7]. В результате математического эксперимента установлено, что оптимальным режимом сушки пленок ПАН является температура 160 °C, при которой наблюдается формирование полимерной цепи с максимальным количеством звеньев мономера ПАН, что является необходимым для формирования продолжительных участков полисопряжения полимерной матрицы при термолизе с целью получения электропроводящего материала.

При пиролизе, протекающем при температурах более 300 °C, ПАН подвергается химическому превращению в полимер, имеющему циклическую структуру, которая содержит сопряженные двойные связи. Этот метод дает возможность получать пленки с развитой морфологией поверхности и обеспечивает равномерное распределение в них модифицирующих добавок. Для формирования пленок металлсодержащего ПАН применен метод пиролиза под воздействием некогерентного ИК-излучения в две стадии: при более низкой температуре для предварительного структурирования ПАН с образованием системы сопряженных –С=N– связей и отжиг при высокой температуре, во время которого интенсифицируется процесс образования как –С=N–, так и –С=С– связей с образованием полисопряженной цепи полимера.

В работах [1, 4-6] синтезированы пленки Си-содержащего ПАН методами термического отжига и ИК-отжига. Термообработка материала проводилась на воздухе в термошкафу при температуре 200-250 °C в течение 700-900 мин, а ИК-отжиг проводился в вакуумной камере в атмосфере аргона при температурах до 800°C [1]. В работах [2] синтезированы пленки Ад-содержащего ПАН, но ИК-отжиг проводили не в среде аргона, а при невысоком вакууме. Применение ИК-отжига в вакууме позволило подобрать технологические режимы ИК-отжига, значительно ускорить процесс термообработки пленок ПАН [4].

В зависимости от интенсивности и продолжительности воздействия ИК-излучения на материал пленок ПАН и пленок металлсодержащего ПАН получали структуры с различными значениями электропроводности, поэтому с целью сокращения экспериментальных исследований по выбору оптимальных технологических параметров получения пленок с наилучшими чувствительными характеристиками возникает потребность в повышении оперативности управления процесса формирования полимерного материала пленок с заданной химической структурой, которая управляется за счет варьирования температурно-временных условий ИК-пиролиза и количественного содержания модифицирующей добавки в пленкообразующих растворах. Прогноз значений сопротивления полученных образцов пленок металлсодержащего ПАН по технологическим параметрам их получения осуществляли с помощью регрессионной модели и нейронных сетей. Регрессионный анализ позволил построить количественные соотношения между удельным весом пленок модифицированного ПАН и технологическими параметрами их изготовления, а также исключить из рассмотрения выпадающие точки для анализа свойств материала нейросетевым методом [4].

Сформированные пленки металлсодержащего ПАН обладают газочувствительностью уже при комнатных температурах и являются перспективными материала для создания энергоэффективных сенсоров газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Министерства образования и науки РФ № 213.01-11/2014-14.

1. И.С. Аль-Хадрами, А.Н. Королев, Т.В. Семенистая, Т.Н. Назарова, В.В. Петров. Исследование газочувствительных свойств медьсодержащего полиакрилонитрила // Известия вузов. Электроника. 2008. №1. С. 20 – 25.

2. T.V. Semenistaya, V.V. Petrov, P. Lu. Nanocomposite of Ag-polyacrylonitryle as a selective chlorine sensor // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 804. P. 135 – 140.

3. Т.А. Бедная, С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая, В. В. Петров, А. Н. Королев. Газочувствительные элементы сенсора диоксида азота и хлора на основе кобальтсодержащего полиакрилонитрила // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2012. № 4(96). С. 66 – 71.

4. Семенистая Т.В., Петров В.В., Бедная Т.А. Энергоэффективные сенсоры газов на основе нанокомпозитных органических полупроводников. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2013. – 120 с.

5. Т.А. Бедная, С.П. Коноваленко, Т.В. Семенистая, А.Н. Королев. Влияние модифицирующих добавок на газочувствительность нанокомпозитных материалов на основе полиакрилонитрила // Перспективные материалы. 2012. № 5. С. 39 – 44.

6. А. Н. Королев, Т.В. Семенистая, И.С. Аль-Хадрами, Т.П. Логинова, М. Брунс. Нанокомпозитные пленки медьсодержащего полиакрилонирила: состав, структура, морфология поверхности // Перспективные материалы. 2010. №5. С. 52 – 56.

7. М.М. Фалчари, Т.В. Семенистая, Н.К. Плуготаренко, П. Лу. Разработка технологии получения газочувствительного материала на основе ПАН с применением квантово-химических расчетов и метода Монте-Карло // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 8. С. 34 – 40.

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА СИСТЕМЫ $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiC ВИСКЕРСЫ$

Сирота В.В., Геворкян Э.С.*, Павленко И.А., Докалов В.С., Мамунин К.Н.

Россия, Белгородский государственный университет, Центр конструкционной керамики и инженерного прототипирования, sirota@bsu.edu.ru

^{*}Украина, Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, edwin_gevorkyan@mail333.com

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SYSTEMS OF NANOSIZED POWDER $(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiC WHISKERS$

Sirota V., Gevorkyan A.^{*}, Pavlenko I., Dokalov V., Mamunin K.

Russian Federation, Belgorod State University, Research centre of constructional ceramics and the engineering prototyping, sirota@bsu.edu.ru

^{*}Ukraine, Ukrainian State Academy of Railway Transport, edwin_gevorkyan@mail333.com

System of $(Zr_{0.94}Y_{0.06}) O_{1.88}/SiC$ whiskers with a uniform distribution of the reinforcing elements in the volume of nanosized stabilized zirconium dioxide powder by the method of co-precipitation combined and subsequent hydrothermal decomposition of hydroxides in supercritical conditions in the presence of SiC-whiskers was obtained.

Конструкционные керамические материалы из чистых высокоогнеупорных оксидов обладают кроме высокой огнеупорности рядом ценных свойств, однако в настоящее время основной проблемой керамических материалов, получаемых традиционными технологиями, является низкое значение трещиностойкости, ударной вязкости и прочности на изгиб, которые ограничивают использование данных материалов, не смотря на их перспективность, в ряде отраслей, таких как двигателестроение, энергетика, аэрокосмическая отрасль. Увеличение прочностных характеристик конструкционных керамик и как следствие расширение области их применения может быть достигнуто за счет комплексного подхода к их получению, включающего применение нанопорошков, адекватных методов их формования и спекания, а также введение и гомогенное распределение в плотной керамической матице армирующих усов (вискерсов).

Анализ литературных данных показывает, что системы «матрица Y-TZP/вискерсы SiC армирующие элементы» являются очень перспективными [1-5]. Однако основная трудность в получении данных материалов заключается в равномерном распределении армирующих элементов в объеме матрицы. При неоднородном распределении «арматуры» в керамической матрице конечный композиционный материал может иметь гораздо худшие характеристики, чем не армированная керамика.

В данной работе предложен подход, который позволяет равномерно распределить армирующие элементы на этапе синтеза наноразмерного порошка матрицы.

Метод совместного осаждения позволяет достичь на молекулярном уровне высокой степени гомогенности исходных смесей, а высокотемпературный гидролиз способствует образованию слабоагломерированных первичных нанокристаллических частиц ZrO₂ [6].

Исследование порошка (Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88} с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-2100), показало, что порошок состоит из частиц сферической формы со средним размером 3-15 нм [6], а размер слабосвязанных агломератов не превышает 500 нм. В эксперименте по получению диоксида циркония стабилизированного 6% иттрия было установлено, что по данным картотеки ICDD полученный материал является однофазным твердым раствором (Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88} и имеет тетрагональную кристаллическую решетку с пространственной группой определения точного элементного состава выполнен P42/nmc. Для материала был рентгеноспектральный анализ с использованием растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D. Установлено, что синтезируемый материал соответствует требуемому составу ($Zr_{0.94}Y_{0.06}$)O_{1.88} [6].

Химическое осаждение гидроксидов циркония и иттрия проводили при воздействии ультразвука в присутствии взвешенных усов SiC. На рис. 1 представлен агломерат аморфной гидроокиси циркония с вискерсами карбида кремния.

В результате проведенных исследований наноразмерного порошка системы «(Zr_{0.94}Y_{0.06})O_{1.88}/SiC вискерсы» после гидротермального разложения гидроксидов в сверхкритических условиях с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ, NOVA NanoSEM 450), установлено, что волокна карбида кремния являются центрами кристаллизации наноразмерного порошка диоксида циркония и кроме того являются центрами агломератов, что позволяет говорить о равномерном распределении усов карбида кремния в наноразмерном порошке диоксида циркония (рис. 2).



Рис. 1. РЭМ изображение гидроокиси циркония в вискерсами SiC после осаждения





Таким образом, использование комбинированного метода совместного осаждения и последующего гидротермального разложения гидроксидов в сверхкритических условиях в присутствии SiC-вискерсов позволяет получить порошковую систему с равномерным распределением армирующих элементов в объеме наноразмерного порошка стабилизированного диоксида циркония, которая является весьма перспективной для получения конструкционных керамических материалов с многократно увеличенным ресурсом работы.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИУ «БелГУ» «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

Литература:

- 1. Ding Zh., et.al.: J. Eur. Ceram. Soc., 1992, Vol. 10, No. 3, P. 255–261.
- 2. Guo -Dong Zh., et.al.: J. Mater. Sci., 1996, Vol. 31, No. 12, P. 3237-3243.
- 3. Shinya T., et.al.: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 1990, Vol. 37, No. 7, P. 1063-1066.
- 4. Guo-Dong Zh., et.al.: J. Eur. Ceram. Soc., 1997, Vol. 17, No. 8, P. 1011–1017.
- 5. Akimune Y. et.al.: Advanced Ceramic Materials, 1988, Vol. 3, P. 138-142.
- 6. Sirota V.V., et.al.: Glass Ceram., 2014, № 2, P. 16 18.

ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НИОБИЙ-КРЕМНИЙ: ОСОБЕННОСТИ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Прохоров Д.В., Желтякова И.С. Россия, Институт физики твердого тела РАН, stroganova@issp.ac.ru.

Superalloys based on niobium-silicon system: features, obtaining and perspectives Stroganova T.S., Karpov M.I., Korzhov V.P., Vnukov V.I., Prokhorov D.V., Zheltyakova I.S.

The application of refractory metals in hottest section of turbine engines has been attractive for many years. Developments on Nb-Si system based alloys have suggested considerable improvements in temperature capability because of their high melting temperatures and relatively low densities. Alloys exhibit good creep resistance, but poor oxidation resistance. Their properties can be improved by alloying. This article describes the processing techniques, the microstructural features and high-temperature mechanical properties of a niobium-niobium silicide based alloy directionally solidified.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка новых жаропрочных сплавов для изготовления турбинных и сопловых лопаток газотурбинных двигателей для авиации и энергетики. Широко применяемым для этих целей суперсплавам на основе системы Ni-Al с рабочими температурами 1100-1150°C в настоящее время требуется эффективная замена, так как они работают

вблизи своей температуры плавления ~1400°С. Основными кандидатами для замены сплавов Ni-Al считаются сплавы на основе системы Nb-Si. К преимуществам последних относятся более высокие температуры плавления ~1920°С, хорошие прочностные свойства и меньшая на 20% плотность, равная 6,6-7,2 г/см³. Матрицей жаропрочных материалов этого класса могут быть сплавы Nb-Si, легированные P3M и тугоплавкими переходными элементами IV-, V- и VI-групп периодической системы, а в качестве упрочняющих интерметаллических фаз – силициды этих элементов и ниобия. Можно надеяться, что сплавы на основе системы Nb-Si позволят поднять рабочую температуру лопаток на ~ 200°С по сравнению с её настоящим пределом.

Сплавы Nb-Si представляют собой смесь пластичной фазовой составляющей, которой является твердый раствор на основе ниобия, и прочной фазы – силицидов ниобия Nb₃Si и Nb₅Si₃. Согласно диаграмме состояния (рис. 1), при 1920°С из твердого раствора Nb-3,5 ат.% Si и химического соединения Nb₃Si начинает кристаллизоваться эвтектика Nb-18,7 ат.%Si, а при 1770°С Nb₃Si распадается на соединение α -Nb₅Si₃ и твердый раствор Nb-0,5 ат.%Si [1]. Такое сочетание, когда за вязкость разрушения и сопротивление окислению будет ответственен твердый раствор, а за высокотемпературную прочность и сопротивление ползучести – силициды, позволяет надеяться достичь в сплаве высокой жаропрочности при вязком разрушении.

В работе исследуются структура двойных и легированных сплавов эвтектического состава системы Nb-Si, полученных методами направленной кристаллизации, и представлены результаты механических испытаний на кратковременную и длительную прочность этих сплавов.

На начальном этапе исследований выплавлялись двойные сплавы эвтектического состава с 18,7 ат.%Si. Первоначально исходные компоненты сплавлялись с использованием установки для бестигельной выплавки сплавов в атмосфере аргона высокой чистоты, что обеспечивало равномерное распределение элементов по всему объему слитка. Затем слитки диаметром 9 и длиной 60 мм, помещённые в тигель из ZrO₂, переплавлялись в вакуумной индукционной печи по методу направленной кристаллизации. Тигель со слитком располагался на специальном держателе в рабочей зоне печи. Слиток расплавлялся, после чего тигель с расплавом выводился в холодную зону. Скорость вытягивания из горячей зоны изменялась от 2,5 до 10 мм/мин.

Структура полученных сплавов, представленная на рис. 2, состояла из чередования эвтектических и эвтектоидных зон. Участки эвтектической смеси представляли собой интерметаллическую матрицу из Nb₃Si (фаза тёмного цвета) с размещёнными в ней преимущественно вытянутыми пластинками твердого раствора кремния в Nb толщиной ~1 мкм (светлая фаза). Участки эвтектоида имели более крупные структурные составляющие и представлены твердым раствором кремния в Nb (светлая фаза) и интерметаллическим соединением Nb₅Si₃ (фаза тёмного цвета). Испытания на кратковременную прочность при 1200-1300°С по схеме 3-точечного изгиба, проведенные для этих сплавов, показали прочность в пределах 400-600 МПа.

На втором этапе выплавлялись сплавы, легированные РЗМ и элементами IV-, V- и VI-групп. Скорости вытягивания – 5 и 10 мм/мин. Поскольку сплавы двойной системы Nb-Si при температурах выше 500°С подвержены сильному внутреннему и внешнему окислению, то их необходимо легировать. Высокая скорость диффузии кислорода в твердом растворе ниобия и образование окислов вызывает упрочнение сплава и, вместе с тем, его охрупчивание. В связи с этим, двойные сплавы плохо сопротивляются воздействию внешних нагрузок при повышенных (более 1000°С) температурах. Кроме высокотемпературного окисления, в области 600-900°С они испытывают явление интенсивного окисления, характеризующегося полной деградацией механических свойств материала [2].. Легирование сплавов Nb-Si такими элементами, как Mo, Ti, Hf, Zr, Al, Y, Cr, приводит к существенному снижению растворимости кислорода и его диффузии в ниобий. Это существенно повысит жаростойкость сплава вследствие формирования фаз, устойчивых к окислению, например, фазы Лавеса NbCr₂.





Выплавленные сплавы отличались концентрациями титана и молибдена. На рис. 3 представлена микроструктура продольных сечений слитков. Видно, что у всех сплавов эвтектические колонии состоят из твердого раствора на основе ниобия (светлые выделения толщиной от 1 до 20 мкм) и интерметаллических соединений Nb₃Si и Nb₅Si₃, вытянутых и ориентированных вдоль направления роста. В сплавах также обнаружены фаза Лавеса NbCr₂ и сферические выделения оксида иттрия Y₂O₃.



Рис. 3. Микроструктура продольных сечений слитков легированных сплавов: a - 13 ат.% Ti, 8,5 ат.% Mo; $\delta - 15$ ат.% Ti, 6,5 ат.% Mo; e - 17 ат.% Ti, 4,5 ат.% Mo; e - 13 ат.% Ti, 8,5 ат.% Mo; $\partial - 13$ ат.% Ti, 8,5 ат.% Mo, поперечное сечение. Стрелкой указано направление вытягивания расплава из горячей зоны.

По данным микрорентгеноспектрального анализа (табл. 1) твердый раствор на основе ниобия характеризовался более высоким содержанием Ti, Mo, Al и Cr, а интерметаллиды – повышенным содержанием Si, Hf и Zr. Иттрий образовывал с кислородом оксид, представленный в сплаве в виде сферических частиц диаметром 1-5 мкм (рис. 3 г).

Место	Распределение элементов в фазах сплава с 13 ат.%Ті, 8,5 ат.%Мо							
анализа	Nb	Si	Ti	Mo	Cr	Zr	Al	Hf
Nb тв. р-р	48-61	1-2	16-25	9-16	6-12	0,5	4-6	2-3
Nb ₅ Si ₃	30-33	35-37	12-15	0,5	1	7-9	1-2	6-7
NbCr ₂	18	5-7	8-10	2	40-44	4-6	5	4-6

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального анализа в точках, указанных на рис.4



Рис. 4. Микроструктура продольных сечений слитка сплава с содержанием 13 ат.% Ті, 8,5 ат.% Мо. Стрелкой указано направление вытягивания расплава из горячей зоны.

Образцы сплавов испытывались на кратковременную и длительную прочность при 1300°С. Были использованы специальные методы расчета и обработки экспериментальных результатов [3, 4], что дало возможность получить в относительно короткие сроки оценочные характеристики ползучести материалов. На рис. 5 показано, что предел кратковременной прочности снижался с увеличением содержания титана, в то время как пластичность сплава увеличивалась. Уменьшая эвтектическую температуру сплава, титан приводил к снижению его жаропрочности [5]. В связи с этим, в дальнейших исследованиях использовался сплав с 13 ат.%Ті и 8,5 ат.%Мо, так как он проявлял наибольшие значения высокотемпературной прочности.



Рис. 5. Зависимость кратковременной прочности сплава при трехточечном изгибе от концентрации титана

Сплавы, предназначенные для сопловых лопаток, в первую очередь должны обладать высоким уровнем жаропрочности. Жаропрочность – это способность конструкционного материала работать при повышенных температурах под напряжением без заметной остаточной деформации и разрушения. Одной из важных характеристик является ползучесть материала. В настоящее время предполагается достичь 1%-го предела ползучести за 125 часов при 1200°С, который будет равен 170 МПа [6].

Из испытаний на ползучесть определялась 100-часовая прочность сплавов. Ее значения у сплава с содержанием 13 ат.% Ті и 8,5 ат.% Мо находились в пределах 100 МПа, что в 5 раз выше, чем у

сплава с 17 ат.%Ті и 4,5 ат.%Мо, длительная прочность которого равна 19,8 МПа. Для сравнения, был выплавлен и испытан сплав марки MASC – один из наиболее разработанных сплавов компании «General Electric». Его 100-часовая прочность оказалась намного ниже и составила всего 11 МПа, однако он демонстрировал большую пластичность.

Образец	Скорость вытягивания, мм/мин	Температура испытаний, °С	100-часовая прочность, МПа
MASC	5	1300	11,2
Сплав с 13 ат.%Ті, 8,5 ат.%Мо	5	1300	72,8
Сплав с 13 ат.%Ті, 8,5 ат.%Мо	5	1300	61,2
Сплав с 13 ат.%Ті, 8,5 ат.%Мо	10	1300	86,7
Сплав с 13 ат.%Ті, 8,5 ат.%Мо	10	1300	105,7
Сплав с 17 ат.%Ті, 4,5 ат.%Мо	5	1300	19,8

Таблица 2. Результаты испытаний на ползучесть

Таким образом, можно констатировать, что полученные результаты отвечают достаточно высокому уровню, успешно конкурируют с зарубежными достижениями и это далеко не предел. Можно надеяться, что дальнейшие разработки в этой области с целью улучшения рабочих характеристик сплавов на основе системы Nb-Si помогут созданию газотурбинного двигателя нового поколения.

Заключение. Применение тугоплавких металлов для получений жаропрочных сплавов является актуальным уже многие годы. Разработки, основанные на сплавах с интерметаллидным упрочнением благодаря их высоким температурам плавления, предполагают значительные турбореактивных установок. Чтобы сплав обладал продвижение в создании высокой трещиностойкостью, он должен состоять из относительно пластичной и прочной при повышенных температурах фаз. Пластичной фазой может служить твердый раствор на основе ниобия, прочной – интерметаллические соединения. Эти свойства сплавов системы Nb-Si можно улучшить легированием их переходными элементами IV-, V- и VI-групп периодической системы. Такие элементы как Мо, Ті, Hf, Zr, Al, Y, Cr повышают устойчивость к окислению. Титан, кроме того, повышает и пластичность металлической фазы, но снижает температуру плавления сплава, что ведет к снижению жаропрочности. Из представленных исследований стало понятно, что при правильном выборе соотношения легирующих элементов можно достичь оптимального сочетания вышеупомянутых свойств сплава при повышенных температурах. Плавка по методу направленной кристаллизации оказалась перспективным способом получения жаропрочных сплавов и может быть использована для получения деталей сложной конфигурации. Это является актуальнейшей задачей современного материаловедения в деле создания газотурбинного двигателя нового поколения.

Список литературы:

- 1. Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Строганова Т.С., Желтякова И.С., Прохоров Д.В., Гнесин И.Б., Кийко В.М., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Некрасов А.Н. Структура и механические свойства жаропрочного сплава системы Nb-Si эвтектического состава, полученного методами направленной кристаллизации // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 1, с. 3.
- 2. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications, S. Drawin, J.F. Justin, Journal AerospaceLab, 2011; issue 3, p. 6.
- 3. Mileiko S.T.. Oxide-fibre/Ni-based matrix composites III: a creep model and analysis of experimental data. Composites Science and Technology, 2002, vol. 62, p. 195-204.

- 4. Милейко С.Т., Кийко В.М.. Высокотемпературная ползучесть волокнистых композитов с металлической матрицей при переменных напряжениях. Механика композитных материалов, 2004, т. 40, № 4, с. 523-534.
- 5. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb-Si композиты, Материаловедение, 2010, № 9, с. 33.
- 6. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb-Si композиты, Материаловедение, 2010, №10, с. 23.

МИКРО-ЛАЗЕРНАЯ НАПЛАВКА «IN-SITU» КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ОСНОВЕ. Тарасова Т.В.¹, Гвоздева Г.О.¹, Новотни Шт.²

¹- Россия, ФГОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», <u>tarasova952@mail.ru</u>

² - Германия, Fraunhofer-InstitutIWSDresden

Технология лазерной наплавки на сегодняшний день успешно внедрена во многие отрасли промышленности и зарекомендовала себя как высокоточный метод локальной обработки и функционализацииповерхности, а также прямого изготовления изделий, обеспечивающий высокий уровень адгезии с основным материалом. Лазерная наплавка находит применение для решения широкого спектра задач по нанесению защитных покрытий и восстановлению изношенных поверхностей изделий. Многие процессы, протекающие при лазерной наплавке, изучены и подробно описаны как независимые явления. Комплексного описания процесса, полезного для конечного пользователя, на настоящий момент разработатьне удалось. Одно из главных направлений в развитии современной технологии лазерной наплавки – это миниатюризация зоны обработки. Современные излучение в диапазоне нескольких десятков микрометров при нормальном гауссовом распределении интенсивности в пучке, позволяют использовать лазерные аддитивные технологии для производства объемных структур в микродиапазоне, что открывает возможности для повышения точности изделий. Такая технология, получившая название микро-лазерная наплавка, находит применение в медицинской технике, инструментальном машиностроении и двигателестроении.

Локализация зоны обработки при переходе от макро- к микро-уровню лазерной обработки поверхности сопровождается значительным повышением плотности энергии даже при низких значениях мощности лазерного излучения. Повышение уровня нестабильности протекающих при лазерной наплавке процессов и повышение скорости превращений приводит к формированию новых неравновесных структур и состояний в структуре кристаллизации, которые не наблюдаются при макро-процессе. Настоящая работа направлена на исследование процесса микро-лазерной наплавки «in-situ» композиционных материалов на алюминиевой основе (сплав AlSi30). Исследован механизм структурообразования в процессе микро-лазерной наплавки. Показано, чтоминиатюризация образующейся в процессе наплавки ванны расплава приводит к значительному сокращению размеров первичных кристаллов кремния в конечной структуре кристаллизации. Показано влияние исходного порошкового материала на результаты процесса. Исследованы структура и состав наплавленных слоев, а также распределение микротвердости. Сделаны выводы о влиянии параметров обработки на геометрические размеры наплавленных валиков. Отмечены особенности и различия в формировании наплавленных валиков в случае применения макро- и микро-лазерной наплавки. Определены оптимальные параметры обработки для процесса лазерной наплавки в макро- и микро-масштабе. Показаны направления для дальнейшего совершенствования метода.

ЛАЗЕРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ.

Толстикова Д.В.^{1,2}, Колесников И.Е.², Михайлов М.Д.¹, Смирнов В.М.², Дунаев А.А.¹

¹ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия МатопоvaDV@goi.ru

Y₂O₃-BASED LASER CERAMICS. SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POWDER PRECURSORS.

D.V. Tolstikova^{1,2}, I.E. Kolesnikov², M.D. Mikhailov¹, Smirnov V.M.², Dunajev A.A.¹

¹ Scientific and Technological Institute of Optical Material Science, VNTs S. I. Vavilov State Optical

Institute, St. Petersburg, Russia;

² Saint Petersburg State University, Saint Petersburg. Russia

The synthesis method of weakly agglomerated Y_2O_3 powders based on the decomposition of metal-polymer gel (Pechini method) was developed. The physicochemical properties of powders synthesized by standard Pechini method and method using foaming components were compared. Also the luminescence properties of Nd³⁺-doped Y_2O_3 were studied.

Синтез порошкообразных прекурсоров играет важную роль в формировании структуры и свойств, как самих порошков, так и будущей керамики. В зависимости от типа керамики и ее функционального назначения, исходные порошки должны обладать рядом физико-химических свойств. Лазерная керамика принадлежит к классу оптических материалов, поэтому главной задачей здесь становится минимизация светопоглощения в готовом изделии [1].

Керамика на основе оксида иттрия(Y_2O_3 :Nd), как активная среда твердотельных лазеров, обладает комплексом свойств, обеспечивающих ее высокую конкурентоспособность по отношению и к лазерным стеклам, и к лазерным кристаллам. К критическим факторам при изготовлении прозрачной керамики относятся свойства исходных материалов, такие как химическая и фазовая чистота, размер частиц, распределение частиц по размерам, однородность формы частиц, отсутствие жесткой агломерации [2]. За последние годы проведено множество научных работ посинтезу исходного сырья и изготовлению прозрачной керамики из оксида иттрия, легированного редкоземельными ионами. Чаще используются методы вакуумного спекания с предварительным прессованием компакта на воздухе [3-12] или изостатическим холодным прессованием [13-18]. Реже пользуются методами горячего прессования, спеканием в разряде плазмы и горячим изостатическим прессованием [19-21].

В работе особое внимание уделяется исследованию поверхности порошков. Один из важных аспектов при получении плотной керамики – это дисперсность исходного материала. В процессе прессования твердых (прочных и жёстких) частиц керамического порошка должно быть оптимизировано их течение при заполнении пресс-формы и перераспределение на начальной стадии компактирования. Для изготовления гомогенного, высокоплотного компакта требуются деформируемые (слабые и мягкие) агломераты. В связи с этим основная цель работы была направлена на получение слабо агломерированных частиц выбранного материала.

Исследование процесса синтеза оксида иттрия методом Печини позволило модифицировать методику с целью улучшения свойств получаемых порошков - прекурсоров для оптической керамики. В синтезе методом Печини продукт получают за счет термообработки полимерного геля, который представляет собой структурированную коллоидную систему. Твердые частицы дисперсной фазы соединены между собой в рыхлую пространственную сетку, содержащую в своих ячейках жидкую дисперсионную среду. Контакты между частицами разрушаются при тепловом воздействии - прокаливании геля. В эту заключительную стадию предлагается включить процесс интенсивного

газовыделения, препятствующего агломерации и спеканию частиц, подобно принципу метода CBC. Для этого необходимо до образования полимера ввести в систему компонент-вспениватель, который в дальнейшем будет заполнять структурную сетку геля. При выборе подобного компонента необходимо соблюдать следующие требования :

1) Вносимое в синтез соединение не должно реагировать с основными компонентами системы (в данном случае оксидами иттрия и неодима) или образовывать вещества, реагирующие с ними.

2) Компонент-вспениватель не должен препятствовать полному протеканию синтеза

3) Побочные вещества должны легко удаляться из продукта растворителем, не загрязняющим получаемый продукт.

В качестве такого компонента для синтеза Y_2O_3 была выбрана смесь из нитрата алюминия и хлорида калия. При условии избытка лимонной кислоты в растворе, в процессе термообработки геля протекает реакция обеспечивающая равномерное вспенивание массы.

По данным термодинамического расчета при нагревании хлорид калия вступает в реакцию с лимонной кислотой:

$$H_3C_6H_5O_7 + KCl \rightarrow KH_2C_6H_5O_7 + HCl\uparrow$$

При последующем прокаливании получаемый дигидрат цитрата калия горит в атмосфере кислорода:

$$4KH_2C_6H_5O_7 + 7O_2 = 2 K_2CO_3 + 14 H_2O + 22 CO^{\uparrow} (ПриT > 150^{\circ}C)$$

Карбонат калия реагирует с оксидом алюминия, образуя алюминат, который удаляется из образца при промывке дистиллированной водой:

 $Al_2O_3 + K_2CO_3 = 2 \text{ KAlO}_2 + CO_2 \uparrow (600^{\circ}\text{C})$

Гель прокаливался при 1000 °С в течение двух часов для всех полученных образцов. При прокаливании наночастицы оксида иттрия оказываются распределенными в среде расплавленного хлорида калия и твердого алюмината калия. После синтеза хлорид и алюминат калия полностью удаляются из образца промывкой дистиллированной водой. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие в образцах оксида иттрия в качестве единственной кристаллической фазы (рис.1.).



Рис.1.Дифрактограммы образцов Y₂O₃ синтезированных методом Печини и разработанной модификацией.

По уширению линий дифракции были рассчитаны средние размеры кристаллитов при помощи программы Bruker TOPAS 4.2. Для частиц, синтезированных методом Печини, эта величина
составляет 20 нм. В случае использования вспенивающих компонентов размер кристаллитов достигает 50 нм.

Описанная модификация метода Печини позволяет увеличить удельную площадь поверхности до 108 м²/г. Изотермы адсорбции и десорбции изображены на рис.2. Объем пор при для порошков, синтезированных с участием вспенивающих компонентов 0,37 см³/г.

Из данных распределения частиц по размерам следует, что частицы состоят из агломератов, легко разбиваемых на наноразмерные составляющие после УЗ обработки (рис.3.)



Рис.2. Изотермы адсорбции и десорбции для порошков, синтезированных стандартным методом Печини и с использованием вспенивающих компонентов.





По данным электронной микроскопии полученный методом вспенивания порошок Y_2O_3 состоит из слабо агломерированных частиц, размером ≈ 100 нм (рис.4.)



Рис.4.Микроснимки образцов Y_2O_3 , синтезированных методом вспенивания при 1000 С 2 ч. В данной работе сравнивались люминесцентные свойства исходных частиц, полученных разными методами. Спектры люминесценции Y_2O_3 :Nd³⁺ были измерены в спектральном диапазоне от 800 до 1500 нм. Спектры (рис.5) состоят из характерных для редкоземельных ионов узких полос, соответствующих штарковски расщепленным переходам ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ (860-963 нм), ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ (1035-1150 нм) и ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ (1309-1465 нм). Для всех методов синтеза наиболее интенсивным является переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ с максимумом на длине волны 894 нм.



Рис.5. Спектры люминесценции частиц Y₂O₃:Nd (2_{ат.}%) для двух методов синтеза

Кроме спектров люминесценции были также исследованы спектры возбуждения люминесценции для перехода ${}^{4}F_{3/2} - {}^{4}I_{11/2}$ в диапазоне от 280 до 700 нм (рис.6.). Исходя из полученных данных, наиболее эффективной длиной волны возбуждения является 580 нм.



Рис.6. Спектры возбуждения частиц Y₂O₃:Nd (2 _{ат.}%) для двух методов синтеза.

Для измерения времени жизни возбужденного уровня ионов неодима⁴F_{3/2} была исследована кинетика затухания люминесценции наиболее интенсивного перехода⁴F_{3/2} – ⁴I_{9/2} (рис.7.). Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы двойной экспоненциальной зависимостью: $I = A_1 \cdot e^{t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{t/\tau_2}$. Наличие двух экспонент объясняется присутствием люминесцирующих ионов Nd³⁺в двух неэквивалентных позициях: на поверхности и в объеме наночастиц.





Разработанная модификация по данным исследования позволяет получать слабо агломерированные однофазные частицы оксида иттрия, равномерно легированных редкоземельными ионами. По сравнению с порошками, синтезированными стандартным методом Печини, использование вспенивающих компонентов позволяет получать более мелкие частицы с близкой к сферической формой и развитой удельной поверхностью. Литература:

1. Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Бикбаева З. Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий //Томск: Изд. Томского политехнического университета. – 2008. – 196 с. – 2008.

2. С.Г. Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин, М.Д. Михайлов, Н.Н. Рукавишников. Лазернаякерамика // Оптическийжурнал.- 2010, №.9. - С. 52-68.

3. Wang C. N. et al. Effect of acidity on microstructure and spectroscopic properties of Y_2O_3 : Eu³⁺ powders and ceramics //SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2010. – T. 75. – No. 1. – C. 8-13.

4. Yi Sun et al. Fabrication of transparent Y_2O_3 ceramics via aqueous gelcasting Ceramics International, Volume 40, Issue 6, July 2014, Pages 8841-8845

5. Hou X. et al. Investigation of up-conversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y_2O_3 transparent ceramic (RE= Er, Ho, Pr, and Tm) //Physica B: Condensed Matter. - 2011. - T. 406. - No. 20. - C. 3931-3937.

6. Liu Y. et al. Synthesis of nanostructured Nd: Y_2O_3 powders by carbonate-precipitation process for Nd: YAG ceramics //Journal of the European Ceramic Society. -2013. -T. 33. -N. 13. -C. 2625-2631.

7. Feng Qin et al. Ultraviolet and violet upconversion luminescence in Ho^{3+} -doped Y_2O_3 ceramic induced by 532-nm CW , Journal of Alloys and Compounds, Volume 509, Issue 4, 28 January 2011, Pages 1115-1118

8. S.N. Bagayev et al. Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth, Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 16, December 2012, Pages 4257-4262

9. Yu.L. Kopylov et al. Nd: Y_2O_3 nanopowders for laser ceramics // Optical Materials, Volume 29, Issue 10, June 2007, Pages 1236-1239

10.A.S. Kaygorodov et al. Fabrication of Nd: Y_2O_3 transparent ceramics by pulsed compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders // Journal of the European Ceramic Society, Volume 27, Issues 2–3, 2007, Pages 1165-1169

11. Lingling Jin et al. ZrO-doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casitng and vacuum sintering. // Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 2139–2143

12. Багаев С. Н. и др. Лазерная керамика из оксида иттрия, активированного неодимом //Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – №. 9. – С. 840-844.

13. Lupei A. et al. Nd \rightarrow Yb energy transfer in (Nd, Yb): Y₂O₃ transparent ceramics //Optical Materials. $-2010. - T. 32. - N_{\odot}. 10. - C. 1333-1336.$

14. Mann R. et al. Novel amorphous precursor densification to transparent Nd: $Y_2O_3Ceramics$ //Ceramics International. – 2012. – T. 38. – No. 5. – C. 4131-4135.

15.Zhang J. et al. Sintering of Yb³⁺: Y₂O₃ transparent ceramics in hydrogen atmosphere //Journal of the European Ceramic Society. $-2009. - T. 29. - N_{2}. 2. - C. 305-309.$

16. Yi Q. et al. Structural and optical properties of Tm: Y2O3 transparent ceramic with La_2O_3 , ZrO_2 as composite sintering aid //Journal of the European Ceramic Society. $-2012. -T. 32. -N_{\odot}. 2. -C. 381-388.$

17. Huang Y. et al. Synthesis of mono-dispersed spherical Nd: Y_2O_3 powder for transparent ceramics //Ceramics International. – 2011. – T. 37. – No. 8. – C. 3523-3529.

18. Hou X. et al. White light emission in $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ tri-doped Y_2O_3 transparent ceramic //Journal of Alloys and Compounds. $-2011. - T. 509. - N_{2}. 6. - C. 2793-2796.$

19. YoshisukeFutamiet al. Optical and scintillation properties of Sc_2O_3 , Y_2O_3 and Lu_2O_3 transparent ceramics synthesized by SPS method // Radiation Measurements, Volume 55, August 2013, Pages 136-140

20. Yavetskiy R. P. et al. An approach to Y_2O_3 : Eu³⁺ optical nanostructured ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – T. 32. – No. 2. – C. 257-260.

21. Abhijeet Joshi, Oscar M. Stafsudd Stress-induced birefringence for the Er^{3+} : Y_2O_3 ceramic system // Optical Materials, Volume 36, Issue 3, January 2014, Pages 608-610.

МИКРОСТРУКТУРА СЛОИСТОЙ КОМПОЗИЦИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ/АЛЮМИНИЙ ПОСЛЕ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ Фирстов С.А.¹, Карпов М.И.², Горбань В.Ф.¹, Коржов В.П.², Крапивка Н.А.¹, Строганова Т.С.¹

¹Украина, Институт проблем материаловедения НАН Украины; ²Россия, Институт физики твёрдого тела РАН, <u>korzhov@issp.ac.ru</u>

MICROSTRUCTURE OF HIGH ENTROPY ALLOY/ALUMINUM LAYERED COMPOSITION AFTER DIFFUSION WELDING UNDER PRESSURE

Firstov S.A.¹, Karpov M.I.², Gorban V.F.¹, Korzhov V.P.², Krapivka N.A.¹, Stroganova T.S.²

The composite material obtained by diffusion welding under pressure packages of high entropy alloy/Al(Si) assembled from Al-foils and foils of high entropy alloys FeCoNiMnCr and FeCoNi2MnCrSu was investigated. After welding at 950°C in place Al-layers diffusion zones of intermetallic MeAl-compounds layers (ordered bcc solid solution of elements of HEA in monoaluminide MeAl) and layers of Me₃Al, alternate with layers of solid solution of Al (and Si) in the HEA were formed. Through micro indentation hardness and elastic modulus formed layers were defined. In the range of 20-850°C the composite samples were tested for bending.

Введение. В качестве базовых сплавов, используемых в настоящее время при создании высокотемпературных композиционных материалов, используются, в основном, сплавы на основе системы Ni-Al. Недостатком этих сплавов является относительно невысокая (немногим выше 1400°С) температура плавления, что ограничивает их применение. Появление нового класса, так называемых, высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), даёт реальную надежду существенно повысить температурный порог жаропрочности этого семейства сплавов.

Особенность ВЭС заключается в том, что при правильном подборе пяти и более элементов можно получить твёрдый раствор замещения с ОЦК- или ГЦК-решёткой [1-5]. Тип кристаллической решётки ВЭС может быть задан расчётом значения средней электронной концентрации элементов, входящих в состав шихты [6]. Повышенный интерес, возникший к высокоэнтропийным сплавам, связан с их высокими прочностными характеристиками и способностью противостоять термическим напряжениям [7, 8].

К тому же известно [9], что ВЭС с ГЦК-решёткой обладают достаточной пластичностью, обеспечивающей деформацию сплавов при комнатной температуре. В то же время в литературе отсутствуют сведения об использовании ВЭС в качестве компоненты композиционных материалов. Целью данной работы является исследование возможности получить жаропрочный композиционный материал с использованием ВЭС.

Материалы и методы испытаний и исследований. ВЭС выплавлялись в вакуумно-дуговой печи МИФИ-9 с не расходуемым W-электродом в атмосфере очищенного аргона в ручьевом профиле водоохлаждаемого Cu-пода. Масса шихты – 100 г. Для гомогенизации состава слитки переплавлялись 6-7 раз, и затем расплав охлаждался со скоростью 80-100 °C/c.

Прокатка литых сплавов осуществлялась на станах «ДУО-500» и «ДУО-200» при комнатной температуре со степенью деформации ~15% за проход.

Диффузионная сварка (ДС) пакетов проводилась с использованием модернизированной вакуумной установки УДС-10, имеющей нагреватель специальной конфигурации из высокопрочного графита, способного выдавать температуру 1700°С. ДС пакетов проводилась в два этапа: ~600°С в течение 2 ч под давлением 5,3 МПа + 950°С, 30 мин и 73,5 МПа.

В работе использовались следующие методы исследования и испытания: рентгеновский фазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1, монохроматическое Си-излучение К_а); автоматическое микроиндентирование [10] (прибор «Микрон-гамма», пирамида Берковича, нагрузка 0,3 *H*); растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ (растровый электронный микроскоп «VegaII»); испытательная машина фирмы «Инстрон», оснащённая методикой испытаний образцов на

изгиб в камере с Та-нагревателем, способным выдавать температуру до 1350-1400°С, в атмосфере чистого аргона.

Результаты и обсуждение.

Исследовался композиционный материал, полученный диффузионной сваркой (ДС) под давлением пакета BЭC/Al(Si), собранного из фольг алюминия и фольг высокоэнтропийных сплавов FeCoNiMnCr и FeCoNi₂MnCrCu со структурой ГЦК-твердых растворов, которые обладали твердостью на уровне 2,7 и 2,6 ГПа при модуле упругости 131 и 122 ГПа соответственно. Сплавы прокатывались при комнатной температуре от толщины 5 *мм* до ленты толщиной 0,4 *мм*. Прокатка сплавов сопровождалась значительным (более чем в 2 раза) увеличением твердости до 5,5 ГПа при незначительном увеличении модуля упругости – до 140 ГПа.

Пакеты собирались из 4-х отрезков лент ВЭС, чередующихся с тремя фольгами из сплава Al-Si толщиной 0,1 *мм*. Номинальное содержание кремния в Al составляло ~0,5 *ат.*%. Он вводился, как добавка, упрочняющая алюминий, и вместе с тем родственная ему по способности образовывать химические соединения с переходными металлами. (При написании формул химических соединений мы будем писать «Al», но подразумевать, что часть его атомов замещена атомами кремния.)

Структура пакета после первого этапа диффузионной сварки под давлением представлена на рис.1. Уже при 600°С система ВЭС/АІ стремится понизить энтропию высокоэнтропийного сплава за счет диффузии его элементов в Al-слои пакета. Об этом свидетельствует тот факт, что рост слоёв интерметаллического соединения MeAl₃, образующихся на границе ВЭС-Al, происходил за счёт Al-слоя [на фото: толщина (Al)-слоя + 2 слоя из MeAl₃ толщиной по 25 *мкм* равняется 0,1 *мм* – начальной толщине Al-слоёв].





Содержание алюминия в интерметаллических слоях варьировалось от 70,6 до 79,3 *ат.*%, что хорошо соотносится с химической формулой AB_3 и согласуется с диаграммами состояний Me-Al, согласно которым такие химические соединения с алюминием могут образовывать хром, железо, марганец и никель и только кобальт образует соединение с химической формулой Co_2Al_9 . В слоях «Сплава» растворялось от 0,8 до 1,3 *ат.*% алюминия, остальное – Ме.

В процессе 2-го этапа ДС при 950°С и давлении 73,5 *МПа* под действием нагрузки и температуры происходит дальнейшая диффузия элементов ВЭС в (Al)-слой. Повышение температуры и давления вызвало пластическую деформацию пакета. Его начальная толщина уменьшилась в 1,3-1,4 раза. Размеры слоёв в пакете показаны на рис. 2, а детализированная структура его после диффузионного взаимодействия ВЭС с алюминием – на рис 3. Слева от MeAl-слоя располагается ВЭС состава FeCoNiMnCr, справа – ВЭС состава FeCoNi₂MnCrCu.

Отметим, что между слоем MeAl и слоями ВЭС обоих составов находятся переходные зоны, каждая из которых (см. рис. 3): во-первых, состоит из дендритного слоя, прилегающего к ВЭС, и бездендритного слоя, обозначенного как соединение Me₃Al, и, во-вторых, микроструктуры дендритных слоёв со стороны ВЭС, отличающихся составами, различны.

Результаты рентгеноспектрального анализа обеих зон взаимодействия между ВЭС и Аl после двух этапов ДС представлены в табл. 1, концентрационные профили элементов – на рис. 4.

На концентрационных зависимостях выделялся тот же набор слоёв, расположенных в той же последовательности, что на рис. 3, представляющий микроструктуру диффузионной зоны, образовавшейся после ДС. По данным рентгеноспектрального анализа они отличались составом, по данным РЭМ – структурой.



Рис. 2. Структура поперечного сечения пакета после диффузионной сварки под давлением 73,5 *МПа* и 950°С в течении 30 *мин*



Рис. 3. Структура зон взаимодействия между сплавом FeCoNiMnCr (слева) и сплавом FeCoNi₂MnCrCu (справа) и алюминием, образовавшиеся после двухэтапной ДС по режиму: 600°C / 2 ч / 5,3 *МПа* + 950°C / 30 *мин* / 73,5 *МПа*

Электронная		Содержание элементов, ат.%								
концентрация, эл./ат.	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu		
Каждое знач	ение соотв	етствует ср	едней коні	центрация э	лемента вн	утри вытян	утой вдоль	слоёв		
прямоугол	ьной плоц	цадки ~3×2	5 <i>мкм</i> ² : ден	ідритный с	лой со стор	оны сплав	a FeCoNiM	nCr		
7,10	8,75	0,81	28,86	17,56	18,92	14,06	11,04	0		
7,10	11,51	0,49	25,36	17,49	17,57	14,08	13,40	0		
7,20	11,95	0,66	24,43	16,62	17,60	14,42	13,91	0,33		
$7,17 \pm 0,06$	$10,7 \pm$	0,6 ±	$26,2 \pm$	$17,2 \pm$	$18,0 \pm$	$14,2 \pm$	$12,8 \pm$	0,1 ±		
	± 1,3	$\pm 0,1$	$\pm 1,8$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$	$\pm 0,2$	± 1,2	$\pm 0,1$		
	бе	здендритн	ый слой со	стороны сг	ілава FeCol	NiMnCr				
7,35	23,39	0,26	10,33	15,49	10,79	16,01	23,72	0		
7,35	31,60	0,28	4,64	12,28	7,44	18,35	25,17	0,24		
$7,35 \pm 0$	$27,5 \pm$	$0,27 \pm$	$7,5 \pm$	$13,9 \pm$	9,1 ±	$17,2 \pm$	24,4 ±	$0,1 \pm$		
	$\pm 4,1$	$\pm 0,01$	$\pm 2,8$	± 1,6	$\pm 1,7$	$\pm 1,2$	$\pm 0,7$	$\pm 0,1$		
Локальная	концентра	ция элемен	нтов: дендр	итный сло	й со сторон	ы сплава F	eCoNi ₂ MnC	CrCu		
7,40	2,41	0,84	40,50	9,57	24,28	13,39	7,71	0,30		
7,50	16,75	0,53	22,16	10,51	14,82	11,78	19,13	7,59		
	бездендритный слой со стороны сплава FeCoNi ₂ MnCrCu									
7,20	27,54	0,14	4,29	10,78	7,00	11,48	31,18	7,59		
7,20	27,5	0,1	4,3	10,8	7,0	11,5	31,2	7,6		

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального анализа в диффузионной зоне между сплавами FeCoNiMnCr, FeCoNi₂MnCrCu и слоем MeAl и значения электронной концентрации сплавов



Рис. 4. Концентрационные зависимости элементов в диффузионной зоне, образовавшейся после второго этапа ДС, в направлении FeCoNiMnCr → MeAl → FeCoNi₂MnCrCu (см. рис. 3): (Me) – твердый раствор Al (и Si) в ВЭС

Центральный слой (см. рис. 4) содержал 45,8 \pm 1,4 *ат.*%Al и 0,2 \pm 0,1 *ат.*%Si, как элементов, образующих химические соединения типа Me_n(Al,Si)_m, и 54,1 \pm 2,4 *ат.*%Me, где: Me = Cr (5,9 \pm 1,5%),

Мп (7,3 ± 1,6%), Fe (8,6 ± 1,6%), Co (10,6 ± 3,8%), Ni (15,8 ± 3,3%) и Cu (5,9 ± 2,6%). Согласно диаграммам состояния Me-Al пять элементов – Ni, Fe, Mn, Co и Cu – могут образовывать с алюминием эквиатомные соединения NiAl, FeAl, MnAl, CoAl и CuAl (η_2 -фаза). Более того, моноалюминиды никеля, железа, марганца и кобальта имеют изоморфные кристаллические ОЦКрешётки. Хром может образовывать соединение Cr₂Al. И, наконец, из рассмотрения тройных диаграмм состояния Ni-Al-Me и Cu-Al-Me известно [11, 12], что каждый из элементов ВЭС имеет способность к образованию твёрдых растворов на основе алюминида типа (Me₁,Me₂)Al. В связи с этим слой MeAl можно идентифицировать как слой твёрдого раствора элементов ВЭС в интерметаллическом соединении MeAl, где Me = Ni, Fe, Mn, Co, Cr и Cu.

По результатам рентгеноспектрального анализа (см. табл. 1) бездендритный слой со стороны сплава FeCoNiMnCr содержал 27,5 ± 4,1 *am.*%Al, 0,27 ± 0,01 *am.*%Si и 72,1 ± 1,1 *am.*%Me (сумма всех элементов сплава). Полученные значения концентраций элементов (Al + Si) и Me соответствовали соединению Me₃Al. Химические соединения с такой формулой могут образовывать никель и железо: Ni₃Al, Fe₃Al. Элементный анализ дендритного слоя при сканировании зондом площадки, как и следовало ожидать, вследствие того, что он двухфазный, показал 10,7 ± 1,3 *am.*%Al, 0,6 ± 0,1 *am.*%Si и 88,4 ± 0,5 *am.*%Me (сумма всех элементов ВЭС). Вытянутые дендритные зёрна располагались перпендикулярно поверхности слоёв.

Аналогичное заключение можно сделать и для слоя, свободного от дендритных зёрен, граничащего со сплавом FeCoNi₂MnCrCu. При локальном зондировании в слое содержалось 27,5 am.%Al и 0,1 am.%Si. Это соответствовало химическому соединению Me₃(Al,Si).

При локальном зондировании дендритных слоёв мы имели два набора концентраций, сильно различающихся по значению. Независимо от состава ВЭС, средние значения концентраций элементов были равны $3,4 \pm 0,7 \ am.$ %Al, $1,1 \pm 0,3 \ am.$ %Si и $95,1 \pm 1,5 \ am.$ %Me – один набор измерений, относящийся к твёрдому раствору алюминия и кремния в ВЭС, и $18,8 \pm 2,0 \ am.$ %Al, $0,6 \pm 0,1 \ am.$ %Si и $78,4 \pm 2,9 \ am.$ %Me – другой набор измерений, соответствующий интерметаллическому соединению Me₃(Al,Si). Это лишь подтверждает 2-фазность дендритных слоёв (рис. 5).



Рис. 5. Фрагменты микроструктуры пакета с иллюстрацией мест проведения микроанализа при сканировании прямоугольных площадок (номера спектров – 3-20) и локально в точках (номера спектров – 23-29)

Светлая фаза, присутствующая в дендритных слоях, – это твёрдый раствор Al и Si в BЭС. Фаза серого цвета – Me₃Al с концентрацией алюминия $18,8 \pm 2,0$ *am.%*. Содержание Al в Me₃Al-фазе значительно ниже её стехиометрического состава – 25 *am.%*. Это объясняется тем, что размер фазы Me₃Al в дендритном слое меньше диаметра зонда, который частично захватывал участки близлежащей фазы, которой является твёрдый раствор Al в Me со значительно меньшей концентрацией Al. В результате получаем заниженное её значение для интерметаллида Me₃Al.

Оценим средние концентрации Al и Me между твёрдым раствором Al в BЭС и интерметаллидом Me₃Al: $(3,4 + 18,8) / 2 = 11,1 \ am.\%$ Al и $(95,1 + 78,4) / 2 = 86,8 \ am.\%$ Me соответственно. Как и следовало ожидать, они близки к результатам анализа дендритного слоя при сканировании площадок (см. рис. 5): соответственно 10,7 am.%Al и 88,4 am.%Me.

В работе [6] показано влияние электронной концентрации сплава ρ на кристаллическую решётку образовавшегося в нём твёрдого раствора: при $\rho < 4,25$ эл./ат. формируется ГПУ-решётка, в интервале от 4,25 до 7,2 эл./ат. – ОЦК-решётка и при $\rho > 8,2$ эл./ат. – ГЦК. В сплавах с электронной концентрацией от 7,2 до 8,2 эл./ат. образуется смесь ОЦК- и ГЦК-твёрдых растворов. Как видно из табл. 1, исходя из концентрации элементов в переходных зонах композита, среднее значение ρ находилось в пределах 7,1-7,5 эл./ат. Это свидетельствовало об ОЦК-твёрдом растворе исследуемых высокоэнтропийных сплавов.

Послойный рентгенофазовый анализ композита ВЭС/(Al) после ДС показал (рис. 6), что поверхностный слой представлял собой ГЦК-твёрдый раствор 1 с периодом решетки 0,3599 *нм*. После снятия слоя толщиной 230-250 *мкм*, кроме ГЦК-раствора с периодом решетки 0,3612 *нм*, обнаруживался упорядоченный ОЦК-твёрдый раствор 2 с периодом решетки 0,2910 *нм*.

Эти результаты хорошо соотносятся с системой Ni-Al [11], наиболее изученной из систем Me-Al, где Me = Ni. Действительно, композит ВЭС/(Al) имеет наружные слои из ВЭС, в которых после ДС растворено некоторое количество Al и Si, а по структуре они представляют родственный системе Ni-Al неупорядоченный ГЦК-твёрдый раствор на основе Ni (γ -фазу) с параметром решётки, по разным литературным источникам равным от 0,3565 до 0,3570 *нм*. Снятие 230-250 *мкм* слоя ВЭС приблизил сечение, где проводился анализ, к дендритному слою с соединением Me₃Al, аналогу упрочняющей γ' -фазе в никель-алюминиевых суперсплавах – ГЦК-твёрдому раствору на основе Ni₃Al (чистый интерметаллид Ni₃Al имеет ГЦК-решётку типа Cu₃Au с параметром решётки 0,3589 *нм* [11]). При этом уже должен «проявляться» и слой с ОЦК-структурой соединения MeAl. Если снова проводить аналогию с системой Ni-Al, то моноалюминид NiAl имеет ОЦК-решётку типа CsCl с параметром решётки 0,2887 *нм*. Обнаруженный ОЦК-твёрдый раствор имел близкий параметр решётки – 0,2910 *нм*.

Методом автоматического микроиндентирования проведено определение твёрдости H_{IT} слоёв композита – MeAl, дендритного и слоя твёрдого раствора Al и Si в ВЭС (см. рис. 3). Результаты представлены в табл. 2. Наибольшие значения H_{IT} , равные 9,2 ± 0,3 $\Gamma\Pi a$, при модуле упругости 159 ± 10 $\Gamma\Pi a$ зафиксированы для дендритного слоя. Для него характерны и высокие значения упругости $\varepsilon = 2,0$ %.



Рис. 6. Данные рентгенофазового анализа композита ВЭС/(Al): 1 – поверхностный слой композита; 2 – поверхность композита после снятия слоя толщиной 220-240 мкм

Слои	$H_{IT,}\Gamma\Pi a$	Е, <i>ГПа</i>	ε, %
(BEC) – тв. р-р Аl и Si в ВЭС	$3,9 \pm 0,2$	125 ± 6	1,01
Дендритный слой [Me ₃ (Al,Si) + (ВЭС)]	$9,2 \pm 0,3$	159 ± 10	2,00
Me(Al,Si)	$5,5 \pm 0,5$	150 ± 12	1,16

Таблица 2. Физико-механические характеристики слоёв композиционного материала ВЭС/А1 после двухэтапной ДС по режиму: 600°С / 2 ч / 5,3 МПа + 950°С / 30 мин / 73,5 МПа

Проведенные исследования показали, что в композите ВЭС/(Al) после ДС при 950°С в течение 30 *мин* в результате диффузии атомов ВЭС в Al образовался диффузионный слой, состоящий почти на 70% из химического соединения MeAl, являющееся упорядоченным ОЦК-твёрдым раствором Ni, Cr, Co, Mn, Fe (и Cu) в MeAl. С обеих сторон от MeAl-слоя располагались более тонкие слои: 2-фазный (Me₃Al + твёрдый раствор Al и Si в ВЭС) дендритный слой и однофазный слой из интерметаллического соединения Me₃Al.

Известно, что ВЭС характеризуются термической стабильностью и жаропрочностью [7, 8]. Испытания на изгиб показали, что в интервале от комнатной температуры до 850°С предел пропорциональности σ_{\PiIII} оставася стабильными на уровне 614 ± 77 *МПа*. Прочность же исходных ВЭС при 750°С не превышала 375 *МПа*. Поэтому, заметное повышение жаропрочности полученного композиционного материала можно объяснить наличием в его структуре слоёв упорядоченного ОЦК-твёрдого раствора элементов ВЭС в MeAl, образовавшихся в процессе ДС в результате диффузии элементов высокоэнтропийного сплава в алюминий.

Выводы.

1. Исследовалась микроструктура плоских слоистых композитов ВЭС/(Al), состоявших до диффузионной сварки из нескольких слоёв высокэнтропийных сплавов двух составов FeCoNiMnCr и FeCoNi₂MnCrCu и слоёв алюминия. ДС под давлением проводилась по режиму: 600° C / 2 ч / 5,3 *MПа* + 950°C / 30 *мин* / 73,5 *МПа*. Показано, что в процессе ДС взаимная диффузия между элементами высокоэнтропийных сплавов и алюминием происходила, в основном, за счёт диффузии атомов ВЭС в слой алюминия. В результате на месте Al-слоёв формировались слои MeAl толщиной 75-80 *мкм*, представлявшие собой упорядоченный ОЦК-твёрдый раствор элементов ВЭС в моноалюминиде MeAl. Кроме того между MeAl-слоями и слоями ВЭС наблюдались переходные зоны из дендритных и бездендритных слоёв интерметаллического соединения Me₃Al с общей толщиной 15-17 *мкм*. В дендритном слое 2-й фазой был твёрдый раствор алюминия в ВЭС. Для корректности отметим, что слой ВЭС, на самом деле, является слоем твёрдого раствора Al и Si в ВЭС.

2. Посредством микроиндентирования определены твёрдость H_{IT} и модуль упругости Е слоёв, образовавшихся в композите ВЭС/Аl после диффузионной сварки. Для слоя высокоэнтропийного сплава или, строго говоря, твёрдого раствора Al и Si в ВЭС: $H_{IT} = 3,9 \pm 0,2$ ГПа и $E = 125 \pm 6$ ГПа; для дендритного слоя: $H_{IT} = 9,2 \pm 0,3$ ГПа и $E = 159 \pm 10$ ГПа; для слоя упорядоченного высокоэнтропийного твёрдого раствора на основе ОЦК-решетки соединения MeAl: $H_{IT} = 5,5 \pm 0,5$ ГПа и $E = 150 \pm 12$ ГПа.

3. Установлено, что в температурном интервале 20-850°С предел пропорциональности композиционного материала ВЭС/(Al) после ДС под давлением оставался стабильным на уровне и в пределах $614 \pm 77 M\Pi a$ в сравнении с тем, что прочность исходного ВЭС при температуре 750°С не превышала 375 *МПа*.

Список литературы

1. Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С. и др. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов, 2013, № 2, с. 9-16.

2. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. et al. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics, 2010, v. 18, p. 1758-1765.

3. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys // Intermetallics, 2011, v. 19, p. 698-706.

4. Chen Min-Rui, Lin Su-Jien, Yen Jien-Wei, and et. al. Microstructure and properties of Al0.5CoCrCuFeNiTi_x (x = 0-2,0) high-entropy alloys // Materials transactions, 2006, v. 47, N5, p. 1395-1401.

5. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноматериалы, 2011, №2, с. 5-20.

6. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ, т. 18, вып. 4, 2013, с.1938-1940.

7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения, 2009, вып. 18, с.140-147.

8. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. и др. Формирование состава дендритов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // Современные проблемы физического материаловедения, 2012, вып. 21, с. 3-21.

9. Горбань В.Ф., Назаренко В.А., Даниленко М.І., Карпец М.В., Крапивка М.А., Фирстов С.А., Макаренко Е.С. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов // Деформация и разрушение материалов, 2013, №9, с. 2-6.

10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов // Киев: Изд-во «Логос», 2009. – 82 с.

11. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В., Конева Н.А., Поварова К.Б., Грабовецкая Г.П., Бунтушкин В.П., Базылева О.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением // М.: Издательский Дом МИСиС, 2008. – 328 с.

12. Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С., Лысова Е.В., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Туркина Н.И. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди // М.: Изд-во «Наука», 1979. – 248 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛЕДУЮЩЕГО ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ

В.Н. Цеменко, С.В. Ганин, Доан Ван Фук

Россия, СПбГПУ

Одним из методов уплотнения порошков является экструзия порошковых материалов в оболочке. Важнейшее преимущество этого процесса перед другими процессами прессования порошков – благоприятная схема пластической деформации, близкая к всестороннему сжатию и обеспечивающая высокую степень обжатия исходной заготовки за единичный акт ее обработки давлением. При такой схеме достигается интенсивный сдвиг в очаге деформации (рис.1) и прочное «схватывание» частиц друг с другом наряду с отсутствием значительных растягивающих напряжений в порошковой заготовке [1]. Наилучший эффект достигается при горячей экструзии (ГЭ), причем помещенный в оболочку порошковый материал защищается от окисления.

Однако надо отметить, что в процессе ГЭ при недостаточной плотности исходной заготовки может происходить потеря устойчивости оболочки, образуется разнотолщиность оболочки вследствие высокой неравномерности деформации компонентов (оболочка – порошковый материал). Избежать этого можно с помощью увеличения исходной плотности порошка в оболочке при засыпке, либо за счет увеличения толщины стенок в оболочке. Причем с экономической точки зрения увеличение исходной плотности исходной плотности порошкового материала (плотности утряски) предпочтительно, так как оболочка применяется как расходный материал.



Рис. 1. Распределение интенсивностей деформаций сдвига в разных стадиях процесса ГЭ []

Цель нашей работы – определение фракционного состава исходных порошков для получения наибольшей плотности утряски, пригодной для последующего процесса горячей экструзии.

Влияние гранулометрического состава смеси на плотность порошкового материала

Известно, что исходная плотность укладки частиц сыпучих материалов зависит не столько от физических свойств материалов частиц порошка, сколько от их размеров, гранулометрического состава и состояния поверхности частиц [2]

Если считаем, что все частицы имеют сферическую форму одинакового размера то из кристаллографии известны следующие возможные варианты упаковки частиц материала (табл. 1).

Табл. І. Влияние вида	упаковки частиц на плотность структуры [
Наименование упаковки	Схема упаковки	Относительная плотность, %
Объёмно - центрированная кубическая		68
Гранецентрированная кубическая		74
Гексагональная плотнейшая		74

абл.	1.	Влияние	вила	упаковки	частин	на	плотность	стр	VKTV	ры [1	
a cost.	÷.	Dimmin	ыда	JIIGHODIGI	пастиц	1100	110101110010	VIP	,,			

Из табл. 1.6 следует, что самая высокая плотность (74%) обеспечивается при гранецентрированной кубической и гексагональной плотнейшей упаковках. Для получения плотной структуры необходимо использовать двух– или многофракционые смеси, так как пустоты, образующиеся при любом типе упаковки, заполняются зернами меньших размеров, уменьшая суммарную пустотность и увеличивая плотность. Следует отметить, что подбором формы и размера частиц можно получит заготовку с плотностью до 95% от теоретической [2].

При исследовании влияния гранулометрического состава на свойства композиционных материалов, авторы работы [3] отметили, что матрица и порошковые добавки состоят из сферических гранул размером от 5-800 мкм, фракционный состав которых разделен на гранулы от 1-го до п-го порядка, где n – общее количество фракций в материале, при этом гранулы 1-го порядка имеют размер d₁, составляют основу матрицу с образованием пустот, в которых размещены мелкие гранулы от 2-го до n-го порядка. При этом формируются либо плотнейшие гексагональная или кубическая упаковка или их сочетания [4].



Рис. 2. Свободная укладка матрицы из гранул 1-го порядка и размещение гранул мелких порядков в их пустотах: а – при плотнейшей гексагональной упаковке; б – при плотной объемноцентрированной кубической упаковке.

При свободной укладке матрицы из частиц 1-го порядка формируется плотнейшая гексагональная или кубическая упаковки (рис. 2, а), диаметр частиц более мелких порядков (до 4-го) в соответствии с табл. 2:

Табл. 2. Размеры частиц при свободной укладке плотнейшей гексагональной или кубической упаковковок.

Порядок фракций	1	2	3	4
Диаметр частиц (d _n)	d_1	$0.414*d_1$	0.225*d1	0.155*d ₁
Отношение d _n /d _{n-1}	1	0.414	0.54	0.69

При свободной кладке матрицы из гранул 1-го порядка формируется плотная объемноцентрированная кубическая упаковка (рис. 2, б), диаметр гранул более мелких порядков (до 4-го) в соответствии с табл. 3:

Табл. 3. Размеры частиц при свободной укладке плотной объемноцентрированной кубической упаковки

Порядок фракций	1	2		3	4
		Мин.	Макс.		
Диаметр частиц (d _n)	d ₁	0.732*d1	0.414*d ₁	0.268*d1	0.155*d1
Отношение d _n /d _{n-1}	1	0.732	0.414	0.65	0.58

Однако следует заметить, что указанные выше величины плотности структуры весьма трудно реализовать практически по следующим причинам:

- Частицы фракций значительно отличаются по размерам;

- Получение того или иного вида упаковки при массовом производстве является проблематичным.

Поэтому оптимизация формирования гранулометрического состава для последующего компактирования заготовки является весьма актуальной.

В качестве объекта исследования используется алюминиевые порошки ТУ 1791-99-043-2001, фракционный состав которых разделен на гранулы от 1-го до 3-го порядка; размер гранулы в соответствии с табл. 4:

Порядок фракций	1	2	3					
Размер гранул (d _n), мм	0.63-1.0	0.315-0.40	0.16-0.315					

Табл. 4. Размер частиц исследованных алюминиевых порошков

В ходе данного исследования приняты следующие основные допущения:

- Форма частиц порошка идеально сферическая;

- Каждая фракция - совокупность частиц сферической формы одинакового диаметра, причем этот диаметр равняется среднему размеру частиц в фракции. Тогда табл. 4 можно переписать в таком виде:

Таол. 5. Размер	частиц исслед	ованных алюминиевых порош	ков
a a a a su dua a surrerrer	1		2

Порядок фракций	1	2	3
Диаметр гранул (d _n), мм	(0.63+1.0)/2=0.82	(0.315+0.40)/2=0.36	(0.16+0.315)/2=0.24
Отношение dn/dn-1	1	0.44	0.67

Эти размеры полностью соответствуют условиям, описанным в табл. 3.

Оптимизация фракционного состава исходных порошков

В ходе решения данной задачи была определена плотность утряски алюминиевого порошка с разными массовыми соотношениями фракций: крупная фракция – от 55% до 90%; средняя фракция – от 10% до 40%; мелкая фракция – от 0% до 35%. В работе также была измерена плотность утряски порошка, состоящего из чистой составляющей фракции. Плотность утряски определялась в соответствии с ГОСТ 25279-82. На основе результатов этих испытаний построена регрессионная модель зависимости плотности утряски от количественного соотношения фракций и определено массовые соотношение фракций, при котором плотность утряски достигает максимума.

N⁰	Массовая доля	Массовая доля	Массовая доля	Относительная
опыта	мелкой фракции х,	средней фракции у,	крупной фракции	плотность утряски р,
	%	%	z, %	%
1	0.35	0.10	Остальное	0,487
2	0.30	0.10	Остальное	0,490
3	0.25	0.10	Остальное	0,496
4	0.20	0.10	Остальное	0,499
5	0.15	0.10	Остальное	0,491
6	0.10	0.10	Остальное	0,487
7	0.05	0.10	Остальное	0,481
8	0.00	0.10	Остальное	0,475
9	0.30	0.15	Остальное	0,499
10	0.25	0.15	Остальное	0,494
11	0.20	0.15	Остальное	0,491
12	0.15	0.15	Остальное	0,491
13	0.10	0.15	Остальное	0,476
14	0.05	0.15	Остальное	0,485
15	0.00	0.15	Остальное	0,471
16	0.25	0.20	Остальное	0,497
17	0.20	0.20	Остальное	0,496

Табл. 6. Плотность утряски алюминиевых порошков при разных массовых соотношениях фракций

18	0.15	0.20	Остальное	0,499
19	0.10	0.20	Остальное	0,490
20	0.05	0.20	Остальное	0,486
21	0.00	0.20	Остальное	0,475
22	0.20	0.25	Остальное	0,492
23	0.15	0.25	Остальное	0,493
24	0.10	0.25	Остальное	0,486
25	0.05	0.25	Остальное	0,488
26	0.00	0.25	Остальное	0,479
27	0.15	0.30	Остальное	0,489
28	0.10	0.30	Остальное	0,491
29	0.05	0.30	Остальное	0,487
30	0.00	0.30	Остальное	0,482
31	0.10	0.35	Остальное	0,493
32	0.05	0.35	Остальное	0,482
33	0.00	0.35	Остальное	0,484
34	0.05	0.40	Остальное	0,495
35	0.00	0.40	Остальное	0,487

T –		п			1	
Iann		IIIOTIIOCTI	VTDGOVIA	OT TOTI III IV	manuuu	TODOUUVOD
Taon.	1.		VIDACKI		шракний	полонков
			J - p	• - ^ • •	T P	

№ опыта	Относительная плотность утряски, %					
	Крупная фракция	Средняя фракция	Мелкая фракция			
1	0.455	0.455	0.445			
2	0.443	0.451	0.441			
3	0.441	0.445	0.440			

Регрессионная модель зависимости плотности утряски от массовой доли фракции:

 $\rho(x, y) = 0.47 + 0.196x + 0.023y - 0.182xy - 0.357x^2 + 0.041y^2$

Где: х – массовая доля мелкой фракции;

у – массовая доля средней фракции;

Проверка адекватности модели:

Число степени свободы ошибки воспроизводимости $f_0 = N(n-1) = 3(3-1) = 6$

Сумма квадратов отклонений $SS_0 = \sum_{u=1}^3 \sum_{k=1}^5 \rho_{uk}^2 - \sum_{u=1}^3 \frac{\rho_{u\bullet}^2}{5}$, где $\rho_{u\bullet} = \sum_{k=1}^5 \rho_{uk}$ $SS_0 = 1.793 \times 10^{-4}$

Число степеней отброшенных членов $f_{om} = 29$

Сумма квадратов отброшенных членов $SS_{om} = 2.133 \times 10^{-3}$

Критерий Фишера для отброшенных членов $F = \frac{2.98 \times 10^{-3} / 29}{1.793 \times 10^{-4} / 6} = 2.461$

При табличном значении $F(0.95;6;29) \approx 3.7$ суммарно отброшенные члены незначимы. Модель $\rho(x, y) = 0.47 + 0.196x + 0.023y - 0.182xy - 0.357x^2 + 0.041y^2$ эксперимента адекватна.



Рис. 6. График зависимости плотности утряски алюминиевых порошков от массовой доли составляющих фракций

Оптимизация фракционного состава порошка

Для решения задачи оптимизации был использован пакет Madcad 14 $\rho(x, y) = 0.47 + 0.196x + 0.023y - 0.182xy - 0.357x^2 + 0.041y^2$ $x \coloneqq 0.001$ given $x \ge 0$ $y \ge 0$ x + y < 1 $Maximize(\rho, x, y) = \begin{pmatrix} 0.275 \\ 0 \end{pmatrix}$

Согласно результатам расчетов, наибольшую плотность утряски имеет порошок алюминиевый, состоящего из 72.5% крупной фракции (размеры от 0.63 до 1.0мм) и 27.5% мелкой фракции (размеры от 0.16 до 0.315мм). Наибольшая плотность утряски полученного порошка ~ 0.5, что позволяет сократить до минимума стадию структурной деформации при последующем компактировании заготовки [2]. В дальнейшем, мы используем этот фракционный состав на более дорогие порошки, чтобы исследовать процесса горячей экструзии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гиршов, В.Л. Процессы порошковой металлургии /В.Л. Гиршов. Спб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. 113 с.
- 2. Цеменко, В.Н. Деформирование порошковых сред /В.Н. Цеменко СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2001. 104 с.
- Цеменко, В.Н. моделирование процесса горячей экструзии порошковой быстрорежущей стали/В.Н. Цеменко, В.Л. Гиршов, С.А. Мазуров – Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2011. - №4. – с.235-248
- 4. Москвичев, Ю.П. Композиционный конструкционный материал /Ю.П. Москвичев Патент RU 2434963C1, 2012. 15 с.

- 5. Шевелев, И.Ш., Муратов, М.А., Шмелев, И.П. Золотое сечение. М., 1990. 349 с.
- 6. Лунев, В.А. Основы планирования и обработки технологического эксперимента /В.А. Лунев СПб.: изд-во СПбГПУ, 1997. 154 с.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ ЗАДАННОГО РАЗМЕРА И ФОРМЫ

В.Н. Цеменко, С.А. Котов, С.В. Ганин, Доан Ван Фук

Россия, СПбГПУ

Метод механического легирования – один из методов порошковой металлургии, который позволяет получать дисперсно-упрочненные, композиционные наноструктурированные материалы. Благодаря этому методу можно добиться расширения растворимости легирующих добавок в материале матрицы и осуществить синтез новых интерметаллидных фаз.

В основе процесса механического легирования лежит явление, представляющее собой повторяющееся межчастичное сваривание ("холодная сварка") и расслаивание вблизи поверхностей шаров при их интенсивном сталкивании до тех пор, пока достигается стабильное состояние, характеризующееся почти одинаковым размером частиц и насыщением среднего уровня твердости композиционных частиц, в которых отдельные составляющие перестают быть оптически разрешимыми. Исходный размер порошковых частиц вследствие природы процесса механического легирования не оказывает существенного влияния на продолжительность легирования [1]. Время достижения равновесия и распределение частиц по размерам в состоянии равновесия в большой степени зависят от присутствия в зоне взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Однако производство изделий из подобных дисперсно и деформационно упрочненных порошковых материалов может быть осуществлено только в том случае, когда технология их компактирования хорошо отлажена. Большую роль в компактировании порошковых материалов играет форма и размер компактируемых частиц. Таким образом, влияя на технологические параметры процесса механического легирования можно изменять форму и размеры вырабатываемых частиц порошка, с целью улучшения их компактирования.

В настоящей работе анализировался размер и форма частиц механически легированной композиции системы алюминий – редкоземельные элементы. Были исследованы композиции с различным содержанием легирующих элементов, которые подвергались механическому легированию в шаровых мельницах (см. табл. 1).

Анализ формы частиц производился на оптическом микроскопе Zeiss Axio Obcerver DM1a с применением анализатора видеоизображений «Видео Тест-Структура 5.2». Критерием формы частиц была выбран фактор формы «Форма круг». Форма круг - фактор формы круга ($F_{\kappa} = 4*\pi*A/P^2$, где Аплощадь, Р-периметр) характеризует близость формы объекта к кругу. У круга F_{κ} =1, при увеличении изрезанности периметра (площадь при этом меняется мало) его значение уменьшается.

В таблице Іприведены результаты исследования.

		Таблица	a 1
содержание легирующих, %	Время легирования, час	Фактор круг	
5	50	0.9	
5	100	0.72	
5	200	0.69	
10	50	0.55	
15	50	0.56	
15	100	0.88	
15	200	0.68	
25	200	0.58	

Рассмотрим динамику изменения форы частиц для состава Al+15% РЗЭ (рис 1)



Рис. 1 Форма частиц порошка состава Al+15% РЗЭ после:

- а 50 часов механического легирования
- б 100 часов механического легирования
- в 200 часов механического легирования



Рис. 2 Зависимость фактора формы круга от времени легирования

После 50 часов легирования форма частиц соответствует переходу из второй в третью стадию – наблюдаются как крупные равноосные частицы, так и более мелкие оскольчатые и чашуйчатые. 100 часов легирования характеризуется образованием равноосной формы практически у всех частиц порошкового материала, при этом размер самих частиц лежит в диапазоне от 70 до 450 мкм. После 200 часов механического легирования процесс стабилизируется и образуются оскольчатые частицы одинакового размера.

Увеличение содержания легирующих элементов приводит к большему дисперсионному упрочнению, что способствует более раннему появлению развитой оскольчатой формы частиц и уменьшению их размера рис. 3.



Рис. 3. Форма частиц порошка после 200 часов легирования: a – Al+5% РЗЭ

6 - Al + 15% P33

в – Al+25% РЗЭ

Анализ микроструктуры порошков осуществлялся с применением оптического и электронного микроскопа Tescan Mira 3. По результатам можно сделать вывод о наличии в материале

равномерно распределенной слоистой структуры уже после 100 часов механического легирования. При дальнейшем воздействии на порошок происходит выравнивание гранулометрического состава, однако увеличение твердости порошкового материала может приводить к расслаиванию внутри самой частицы порошкового материала (рис.4).



Рис. 4. Микроструктура порошка Al+15% РЗЭ при увеличении x5000:

- а после 100 часов легирования
- б после 200 часов легирования

По результатам исследования микроструктуры, формы частиц, уплотнямости, микротвердости и гранулометрического состава, установлено, что наиболее пригодной для компактирования является композиция AL+15%P3Э, легированная в течении 100 часов. Такое содержание смеси легирующих компонентов обеспечивает достаточно высокий уровень дисперсного упрочнения полученного композита. Время легирования обеспечивает с одной стороны получение однородной слоистой микроструктуры порошка, а с другой стороны позволяет получить округлые частицы заданного гранулометрического состава. Уменьшение времени легирования отрицательно влияет на однородность, а увеличение приводит к росту микротвердости и образованию оскольчатых частиц, плохо поддающихся компактированию.

Литература

 Ю.В.Кузьмич, И.Г.Колесникова, В.И.Серба, Б.М.Фрейдин. Механическое легирование. -Аппатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2004. - 179с. (Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Г. Колесникова, В.И. Серба, Б.М. Фрейдин; [Отв. Ред. Е.Г. Поляков]. – М.: Наука, 2005. – 215 с.)

ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ Рd, PdO_x осажденных на углеродные волокна методами лазерной абляции в электрических полях.

А.Н. Шатохин, А.В. Егоров, К.И. Маслаков, Ф.Н. Путилин

119991, Россия, Химический факультет Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова, shatokhin@laser.chem.msu.ru

STUDY CHEMICAL STATE AND CRYSTALLINITY Pd, PdO_x NANOPARTICLE SUPPORTED ON CARBON FIBERS PLA-PLD METHODS IN ELECTRIC FIELDS Shatokhin A.N., Egorov A.V., Maslakov K.I., Putilin F. N.

Pd nanoparticles on carbon fibers have been synthesized using new methods of pulse laser ablation deposition (PLA-PLD) in inhomogeneous electric fields and were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for their crystallinity and chemical state. Modifications of charge composition and structure of laser plasma in inhomogeneous electrical fields, without change of parameters of KrF-laser radiation on Pd-targets allow changing a chemical state of deposited metal nanoparticles and their average size. By results X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), at PLA-PLD of Pd on carbon fibers in vacuum (10^{-3} Pa, RT) chemical state palladium can be changed from Pd⁰ up to Pdⁿ + (2<n <4). TEM investigation revealed that nanoparticles are nanocrystallites in cubic and tetragonal forms of Pd, PdO, Pd_{0.5}Pd₃O₄, PdO₂.

Наноматериалы с новыми физико-химическими свойствами широко используются в различных областях медицины, биологии, биохимии, катализа и др. Развитие нанотехнологий требует глубокого понимания физики и химии процессов синтеза наноматериалов, поскольку эти процессы влияют на размеры, кристалличность, химическое состояние поверхности частиц, и, следовательно, на их активность в различных реакциях.

Палладий и его оксиды широко используются в качестве активных компонентов катализаторов в различных промышленных химических реакциях – гидрирования, окисления, дожига и т.д. Для производства катализаторов применяются различные виды материалов - носителей активных компонентов - в частности, углеродные волокна - вследствие превосходящих другие материалы по стабильности структурных, адсорбционных, электронных, механических и термических свойств.

Методы импульсной лазерной абляции-осаждения (ИЛА-ИЛО) в технологических аспектах синтеза наноматериалов имеют важные преимущества по сравнению с традиционными методами в высокой степени чистоты, точном контроле концентрации осажденных частиц и более широком диапазоне исходных веществ, поскольку материалы мишеней для лазерной абляции могут как изменяться, так и комбинироваться. Принято считать, что главными параметрами процесса, влияющими на размеры и состав синтезированных наночастиц являются свойства лазерного излучения - (интенсивность, длительность и скважность импульсов, длина волны), свойства подвергнутых абляции материалов (коэффициент поглощения, температуры плавления и испарения, химические свойства) и свойства окружающей среды (вакуум, газовая атмосфера, жидкость) [1,2]. Разрабатываемые новые методы импульсной лазерной абляции-осаждения с управлением зарядовым составом и структурой лазерной плазмы в неоднородных электрических, магнитных, электромагнитных полях без изменения параметров лазерного излучения на мишенях [3-9], в отличие от ставших уже классическими методами ИЛА-ИЛО [1,2], позволяют наносить сверхмалые количества металла на подложки различной структуры, состава и морфологии, в том числе порошковые и наноматериалы, создавать полиметаллические катализаторы, контролировать размеры, форму. кристалличность, поверхностную концентрацию осаждаемых частиц, существенно увеличивать площадь однородного осаждения.

В данной работе представлены результаты исследований кристаллических структур и химического состояния наночастиц палладия и его оксидов, образующихся при осаждении палладия методом лазерной абляции на углеродные волокна в вакууме из лазерной плазмы различной структуры и зарядового состава. Эксперименты проводилось на установке [3-9], упрощенная схема которой приведена на **Рис.1**. Источник лазерного излучения - эксимерный KrF лазер (1) CL7020 (ЦФП ИОФ РАН, г.Троицк), длина волны 248 нм, длительность импульса ~20 нс. Для управления структурой и зарядовым составом лазерной плазмы применялись помещенные вне зоны разлета плазмы диафрагмы (7), потенциал которых во время плазменного импульса поддерживался либо постоянным (U= 0; +49B; -48B), либо переменным (f=8MГц, U=7B).

Образцы углеродных волокон после осаждения палладия исследовались на РФЭ - спектрометрах LAS-3000, Kratos Axis Ultra DLD. Из данных РФЭС следует, что изменение структуры и зарядового состава лазерной плазмы оказывает существенное влияние на валентное состояние осажденного на углеродные волокна палладия- от Pd^0 до to Pd^{n+} (2 \leq n \leq 4) (**Рис.2, Табл.1**), соотношение между атомными концентрациями элементов на поверхности волокон (**Табл.2**) и металлическим и оксидными состояниями палладия (**Табл.3**).



Рис.2. РФЭ - спектры обр.№15 (Ud =-48V) Kratos Axis Ultra DLD.



Рис.2. (Продолжение) РФЭ - спектры обр.№15 (Ud =-48V) Kratos Axis Ultra DLD.

Таблица 1

Pd/C		PdOx	PdOx	PdOx	PdOx
	Pd^0	$(N_{2}20, Ud = +49V)$	(№21,Ud=7V,(RF=8MHz)	(№17,Ud=0V)	(№15,Ud = - 48V)
BE 3d _{5/2}					
(max)	335,85	337,17	337,25	337,16	337,23
$\Delta \text{BE } 3d_{5/2}$					
	0	1,32	1,40	1,31	1,38

Таблица 2

	C (%at)	O (%at)	Pd (%at)
№15(-48V)	82.0	13.0	5.0
№17(0V)	80.9	12.8	6.3
№20(+49V)	79.6	16.0	4.4
№21(RF)	80.2	14.5	5.3

Таблица 3

	Pd^{0} (% at)	Pd^{+n} (% at)
№15(-48V)	60.7	39.3
№17(0V)	57.94	42.06
<u>№</u> 20(+49V)	46.94	53.06
№21(RF)	48.8	51.2

Кристаллические структуры осажденных на углеродные волокна наночастиц исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ПЭМ ВР - высокого разрешения) и дифракции электронов на микроскопах JEM-2100F и LEO912 AB OMEGA. ПЭМ подтверждает данные РФЭС о том, что на поверхности углеродных волокон находятся как нанокристаллиты палладия, так и оксидов палладия. Наличие оксидных состояний палладия на углеродных волокнах связано с адсорбированным на их поверхности кислородом, не удаляемым без предварительного вакуумного отжига, что приводит к окислению металла при лазерном осаждении.



Рис.3. Микрофотографии дифракции электронов и соответствующего участка поверхности образца Pd/CF №15 (-48V). ПЭМ:LEO912 АВ ОМЕGА.



Рис.4. Микрофотографии дифракции электронов и соответствующего участка поверхности образца Pd/CF №15 (-48V). ПЭМ ВР: JEM 2100F.

На дифрактограммах (Рис.3,4) присутствуют рефлексы (Табл.4,5), соответствующие как тетрагональных PdO, PdO×H₂O, PdO₂, так и кубических межплоскостным расстояниям кристаллических решеток Pd, PdO, Pd_{0.5}Pd₃O₄, причем большая часть рефлексов соответствует тетрагональной форме PdO [9,10], а количественные соотношения между различными оксидными формами, изменяющими степень окисления палладия на поверхности углеродных волокон (по данным РФЭС [11]), связано с изменениями структуры и зарядового состава лазерной плазмы для различных потенциалов управляющих диафрагм (7 – Рис.1) [9]. Существенные различия в количественных соотношениях между металлическим и оксидными формами Pd по данными РФЭС (Рис.2 - Рd3d, Табл.3) и дифракционными данными ПЭМ, ПЭМ ВР (Рис.3,4, Табл.4,5) связано с различием в приготовлении образцов для указанных исследований – для РФЭС из исходного материала вырезались целые участки размером 1x1см², а для ПЭМ, ПЭМ ВР брался только соскоб с их внешней поверхности, которая, как очевидно, содержало в процессе осаждения Pd гораздо большее количество адсорбированного кислорода воздуха, чем внутренняя, состоящая из скрученных в нити волокон углеродной ткани. Поэтому внутри нитей должно содержаться большее количество неокисленного металлического Pd, а на поверхности – его оксидов.

SpotMa	dsp.exp.min-	m(nm) de	of(nm)	Crist (bld)	\mathbf{D}_{of} (DDE2)[10]
spouv₂		m(nm) di	el(nm)	Crist. (nki)	Kel.(PDF2)[10]
1	0.4041	0.4025	0 4070		[71 1066]
2	0.4006	0.4025	0.4070	$Pd_{0.5} Pd_3O_4(110)$	[/1-1866]
3	0.3756	0 2791	0.2200	DJ (100)	FAC 10421
4	0.3848	0.3781	0.2255	Pa(100)	[40-1043]
12	0.3333	0 2200	0.3333	Cgr(002)	[41-1467]
12	0.3417	0.5599	0.3393	Cgr (002)	[73-1021]
15	0.3040	0 3025	0 30/3	PdOtot(100)	[43 1024]
15	0.3032	0.3025	0.3043	TuOlel(100)	[43-1024]
22	0.2709	0 2741	0 2704	$PdOvH_O(002)$	[9-254]
22	0.2778	0.2741	0.2704	1 dOx1120(002)	[]-254]
33	0.2498	0 2521	0.2530	$PdO_{2}(101)$	[34-1101]
34	0.2331	0.2321	0.2330	1002(101)	
38	0.2407	0.2386	0.2350	$Pd_{0.5}Pd_{2}O_{4}(211)$	[71-1866]
39	0.2130	0.2000	0.2000	PdOtet(110)	[43-1024]
43	0.2181	0.2155	0.2153	PdOtet(110)	[41-1107]
44	0.2254	0.2254	0.2246	Pd(111)	[46-1043]
		Ta	блица 5 (к Рис.4)	
Smatha	dsp.exp.min-	1 ()	1 6()		
Spot№	dsp.exp.min- max (nm)	dm(nm)	dref(nm)	Crist. (hkl)	Ref.(PDF2)[10]
Spot№ 1r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586	dm(nm)	dref(nm)	Crist. (hkl)	Ref.(PDF2)[10]
Spot№ 1r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687	dm(nm)	dref(nm) 0.23499	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866]
Spot№ 1r 2r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453	dm(nm) 0.23096	dref(nm) 0.23499 0.19900	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211]
Spot№ 1r 2r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426	dm(nm) 0.23096 0.19952	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584]
Spot№ 1r 2r 3s	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416	dm(nm) 0.23096 0.19952	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584]
Spot№ 1r 2r 3s	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200]
Spot№ 1r 2r 3s 3r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211]
Spot№ 1r 2r 3s 3r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdO ₂ (310)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101]
Spot№ 1r 2r 3s 3r 4s	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdO ₂ (310) PdO ₂ (320)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254]
Spot№ 1r 2r 3s 3r 4s	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008	Crist. (hkl) Pd0_5Pd3O4 (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdOcub(400) PdO2 (310) PdOxH20 (200) PdOtet (200)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200]
Spot№ 1r 2r 3s 3r 4s 4r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152 0.11368	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104 0.14951	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008 0.11500	Crist. (hkl) Pd0_5Pd3O4 (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdO2 (310) PdO2 (310) PdO2tet (200) PdOcub (422)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200] [46-1211]
Spot№ 1r 2r 3s 3r 4s 4r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152 0.11368 0.11718	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104 0.14951	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008 0.11500 0.11543	Crist. (hkl) Pd05Pd3O4 (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdOcub(400) PdO2 (310) PdOxH20 (200) PdOtet (200) PdOcub (422) PdO2 (321)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200] [46-1211] [34-1101]
Spot.№ 1r 2r 3s 3r 4s 4r 5r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152 0.11368 0.11718 0.08823	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104 0.14951 0.11529	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008 0.11500 0.11543 0.08920	Crist. (hkl) Pd0.5Pd3O4 (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (111) PdOcub(400) PdOcub(400) PdO2 (310) PdO2 (310) PdOtet (200) PdO2(b(422) PdO2 (321) PdO2 (321)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200] [46-1211] [34-1101] [34-1101]
Spot№ 1r 2r 3s 3r 4s 4r 5r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152 0.11368 0.11718 0.08823 0.09069	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104 0.14951 0.11529	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008 0.11500 0.11543 0.08920 0.09052	Crist. (hkl) Pd0_5Pd3O4 (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub (400) PdO2 (310) PdO2 (310) PdOcub (422) PdOcub (422) PdO2 (321) PdO2 (321) PdOxH2O (312) PdOtet (312)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [9-254] [43-1024]
Spot.№ 1r 2r 3s 3r 4s 4r 5r 6r	dsp.exp.min- max (nm) 0.22586 0.23687 0.19453 0.20426 0.16416 0.17717 0.13968 0.14422 0.14820 0.15152 0.11368 0.11718 0.08823 0.09069 0.08100	dm(nm) 0.23096 0.19952 0.17292 0.14104 0.14951 0.11529 0.08939	dref(nm) 0.23499 0.19900 0.19912 0.17333 0.14100 0.14170 0.14990 0.15008 0.115008 0.11543 0.08920 0.09052	Crist. (hkl) Pd _{0.5} Pd ₃ O ₄ (211) PdOcub (220) PdOtet (111) PdOtet (003) PdOcub(400) PdOcub(400) PdOcub(400) PdOcub(422) PdOcub (422) PdOcub (422) PdOcub (422) PdOcub (422) PdOcub (422)	Ref.(PDF2)[10] [71-1866] [46-1211] [75-584] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [75-200] [46-1211] [34-1101] [9-254] [43-1024]

Таблица 4.(к Рис.3)

Проведенные исследования показывают возможность управления степенью кристаллизации, размерами агломератов [3,8,9] и химическим (валентным) состоянием наночастиц палладия при осаждении металла методами лазерной абляции в вакууме в электрических полях без изменения параметров лазерного излучения.

Литература

1. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. Edited by Robert Eason. *John Wiley & Sons, Inc.* (2007)

2. Lin Li, Minghui Hong, Michael Schmidt, Minlin Zhong, Ajay Malshe, Bert Huis in 'tVeld, Volodymyr Kovalenko. Laser nano-manufacturing – State of the art and challenges. CIRP Annals-Manufacturing Technology, V.60, I.2, p. 735-755 (2011)

3. E.A. Karakhanov, I.A. Aksenov, S.V. Kardashev, A.L.Maksimov, F.N. Putilin, A.N. Shatokhin, S.V. Savilov. Ultra-low palladium catalysts for phenylacetylene semihydrogenation: Synthesis by modified pulsed laser ablation-deposition. *Applied Catalysis A, General* (2013), Volumes 464–465, 15 August 2013, pp. 253–260.

4. Шатохин А.Н., Демидов А.В., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследование характеристик плазмы палладия и платины для легирования поликристаллических пленок методом лазерной абляции. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, Т.42, №3, с.167171, (2001)

5. А.Н. Шатохин, Ф.Н. Путилин, А.С. Рыжиков, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. Влияние условий лазерного синтеза на физико-химические свойства металлоксидных нанокристаллических пленок. Научная конференция Ломоносовские чтения. Секция «Химия», 20,21 апреля 2005г. Химический факультет МГУ. Тезисы докладов. с.11, Москва 2005.

6. Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Исследования энергетических характеристик и кинетики осаждения металлов из вакуумной лазерной плазмы на диэлектрические подложки. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия, Т.48, №4, с.271-276, 2007.

7. A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gas'kov. Hydrogen Gas Sensitivity of Thin Films of Tin Oxide Surface Doped By Platinum Laser Plasma of Different Structure and Charge Composition. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2009, Vol. 64, No. 6, pp. 378–381. © Allerton Press, Inc., 2009.

8. Anatoly N. Shatokhin, Gennady E. Em and Felix N.Putilin. **XPS, TEM study Pd, Pd-Ag nanoparticles supported on carbon substrates.** Abstracts of 4th International Conference on Drug Discovery and Therapy (4th ICDDT 2012), February 12-15, 2012, Dubai, UAE. *Bentham Science, Current Medicinal Chemistry*, 2012, p.183-184.

9. А.Н. Шатохин, Г.Э. Ем, Ф.Н. Путилин. РФЭС, ПЭМ - исследования наночастиц Рd осажденных на углеродные волокна методами лазерной абляции в неоднородных электрических полях. Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции.- СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2012, сс.586-591.

10. The International Centre for Diffraction Data (ICDD - JCPDS) PDF2.

11. **Handbook of The Elements and Native Oxides**, V.1-2, B. Vincent Crist and XPS International, LLC, 1999, <u>http://www.xpsdata.com</u>

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ БИОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Шилова О.А.^{1,2}, Хамова Т.В.¹, Копица Г.П.³,Синельников А.А.⁴, Глебова И.Б.¹, Иванов В.К.⁵, Рябушева Ю.В.⁶, Зеленская М.С.⁶, Власов Д.Ю.⁶, Маругин А.М.⁶, Франк-Каменецкая О.В.⁶ ¹Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН ФАНО, <u>olgashilova@bk.ru</u> ²Россия, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» ³Россия, НИЦ «Курчатовский институт» Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.

Константинова

⁴Россия, Воронежский государственный университет

⁵Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

⁶Россия, Санкт-Петербургский государственный университет

Золь-гель технология является нанотехнологией, т.е. с ее помощью можно формировать наноструктурированные материалы и покрытия. Последние являются одними из первых и успешно используемых объектов, получаемых этим методом. В последние два десятилетия активно используются достоинства золь-гель метода для синтеза нанокомпозиционных органонеорганических покрытий, которые обладают свойствами как неорганических, так и органических материалов. При этом в процессе синтеза insituв матрицы формируемых гибридных покрытий можно вводить специальные добавки – красители, катализаторы, люминесцирующие, биологически активные и другие вещества, которые в виде нановключений распределяются в структуре покрытий и придают им необходимые технически ценные свойства. В последнее время при создании биостойких покрытий особое значение придается отказу от использования сильно действующих биоцидных добавок. Вместо этого переходят на, так называемые, «мягкие» биоциды, которые при внедрении в матрицу покрытий не оказывают разрушительного действия на окружающую среду.

Наш коллектив, представленный специалистами разного профиля, около десяти лет занимается проблемой создания экологически безопасных покрытий для защиты каменных поверхностей от разрушения, прежде всего, от биодеструкции[1-4]. Для формирования основы покрытий – матриц, в структуре которых равномерно распределены и закреплены «мягкие» биоциды, использованы эпоксидно-силоксановые и эпоксидно-титанатные золь-гель композиции. В качестве мягкихбиоцидов успешно апробированы дифталоцианин лютеция, наноалмаз детонационного синтеза, а также выпускаемые промышленностью фотосенс и наноразмерный порошок диоксида титана в форме анатаза. Антимикробное и антифунгицидное действие большинства из перечисленных биоактивных добавок, кроме детонационного наноалмаза (ДНА), основано на их способности под действием ультрафиолетового облучения выделять активные формы кислорода. Под их воздействием происходит ингибирование развития плесневых грибов, которые являются основными биодеструктурами камня. Механизм действия ДНА менее понятен, поскольку он оказывает антифунгицидное действие на целый ряд микромицетов плесневых грибов даже без воздействия света [1-5].

В процессе поиска оптимальных условий золь-гель синтеза нанокомпозиционных эпоксидносилоксановых (ЭПС) покрытий метолами атомно-силовой. электронной сканирующей и просвечивающей микроскопии высокого разрешения было установлено, что при равном соотношении эпоксидной и силоксановой составляющих в зависимости от выбора прекурсора эпоксидной составляющей, соотношения воды и катионного катализатора отверждения эпоксидной смолы формировались покрытия, для которых характерно фазовое разделение на нано- или субмикронном уровнях [4,6]. При этом, меняя соотношение эпоксидной смолы И тетраэтоксисилана(прекурсорасилоксановой составляющей). а также используя в качестве биоактивных добавок ДНА и диоксид титана в форме анатаза, с помощью методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов было установлено следующее [7]. Синтезированные ЭПС слои представляют собой системы с двухуровневой фрактальной структурой, в образовании которой доминирующая роль принадлежит силоксановой составляющей. На первом уровне образуются первичные, близкие к сферическим частицы SiO₂ с размером $d_1 \sim 4$ нм, которые агрегируют в массовофрактальные кластеры с анизодиаметричной ветвистой структурой размерами d₂~ 40 нм. Выявлено, что введение в ЭПС композицию малых добавок «мягких» биоцидов (менее 1 мас. %) влияет как на фрактальную размерность D_s и размеры первичных частиц d_1 , так и на фрактальную размерность D_m и размеры d₂, образованных из них кластеров. Введение ДНА и TiO₂ обеспечивает упрочнение формируемой структуры за счет образования более плотных массово-фрактальных кластеров.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенофазового анализа удалось установить, что наночастицы ДНА распределены по всей структуре ЭПС композита, в том числе выходят непосредственно на поверхность. При этом, как это

следует из рис. 1, хорошо просматриваются графитовые луковичные структуры на поверхности наночастиц ДНА.



Рис. 1. ПЭМ изображения фрагментовнемодифицированногополисилоксанового покрытия (слева) и модифицированного ДНА (посередине и справа).

Лабораторные исследования эпоксидно-силоксановыхнанокомпозиционныхпокрытий, модифицированных как фотосенсами, так и ДНА, нанесенных на стеклянные поверхности, а также многолетние наблюдения в полевых условиях за мраморными скульптурами XVIIIвека, защищенными этими покрытиями, показали эффективность подавления роста целого ряда агрессивных плесневых грибов, которые распространены в атмосфере больших городов [3,4]. Действие разработанных покрытий, не содержащих жестких биоцидов (таких как соединения меди или олова), по эффективности подавления роста и развития микромицетов плесневых грибов можно сравнить с действием широко применяемых до настоящего времени оловоорганических препаратов. Однако, в отличие от этих препаратов, ЭПС покрытия, модифицированные «мягкими» биоцидами, не провоцируют появление еще более агрессивных штаммов плесневых грибов и не наносят вред окружающей среде.

В докладе более подробно будут представлены результаты исследования структуры ЭПС покрытий, модифицированных «мягкими» биоцидами, и их биостойкости по отношению к плесневым грибам.

1. ShilovaO.A., KhamovaT.V., VlasovD.Yu., etal. TheSecondNanotechnologyInt. Forum.Rusnanotech'09. M.: ROSNANO, 2009. P. 342-344.

2. Пат. 2382059 РФ. Композиция для получения биологически стойкого покрытия /Шилова О.А., Хамова Т.В., Михальчук В.М. и др./ заявл. 21.08.2008; опубл. 20.02.2010, Бюл. № 5. С. 7.

3. Frank-Kamenetskaya O.V., VlasovD.Yu., Shilova O.A. / Minerals as Advanced Materials II /Ed. S.V. Krivovichev/ Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.P. 401-413.

4. Khamova T.V., Shilova O.A., VlasovD.Yu., et al. Inorg. Mater. 2012. V. 48, N. 7. P. 702–708. – Doi: 10.1134/S0020168512060052.

5. Власов Д.Ю., Архипова М.А., Долматов В.Ю. и др. Проблемы медицинской микологии. 2006. Т. 8. № 2. С. 26.

6.Shilova O.A. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. V.68. N3. P. 387-410. - Doi: 10.1007/s10971-013-3026-5.

7. KhamovaT.V., ShilovaO.A., KopitsaG.P.et al. Phys. Solid State. 2014. V. 56. N 1. P. 105-113. – Doi: 10.1134/S1063783414010156.

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ.

Юсупов Х.У.,к.т.н. Кузнецов Д.В., к.т.н. Бурмистров И.Н. Российская Федерация, НИТУ «МИСиС», ЭТИ СГТУ, <u>xabib.yusupov@yandex.ru</u>

Поливинилбутираль (ПВБ) после первичного использования теряет механические свойства и не используется вторично. Целью данной работы было увеличить механические свойства ПВБ за счёт внедрения полититанатов калия (ПТК) с изменённой поверхностью и структурой частиц.

Предварительно были получены три модификации ПТК пасты. ТК1 – протонированные частицы; ТК2- прокаленный частицы (температура прокаливания 1100⁰C); ТК3- протонированные и прокаленные частицы.

Полученные ПТК частицы с изменённой морфологией и структурой типа вискерсов были использованы в качестве наполнителя в ПВБ композитах. Результаты представлены на рисунках ниже. В качестве сравнения измерялись такие свойств как модуль упругости (Емод, МПа), напряжение на разрыв (F, МПа) и относительное удлинение (dL,%).



Рис. 1. Образцы с наполнителем ТКЗ



Рис. 2. Образцы с наполнителем ТК2



Рис. 3. Образцы с наполнителем ТК 1.

Как видно из рисунков 3, 4 и 5 после внедрения наполнителей происходит значительное увеличение всех свойств вне зависимости от типа использованных ТК. Однаконаибольшими свойствами обладают образцы в которых в качестве наполнителя использовалась модификация ТКЗ (Рис.1). Во всех случаях прослеживается увеличение свойств до 3% включительно за исключением образцов с наполнителем ТКЗ (Рис.1). В случае образцов с наполнителями ТК1 (Рис.3) и ТК2 (Рис.2) при превышении концентрации 3% происходит значительный рост агломератов, что приводит к ухудшению свойств. Образцы с ТКЗ (Рис.1) при превышении концентрации 3% так же показывают образование агломератов, но меньшего размера, что характеризуется большей длиной полученных вискеров. В этом случае происходит лишь незначительное снижение относительного удлинения. При превышении концентрации 4% происходит рост агломератов, а соответственно и снижение свойств.

РАЗДЕЛ 4

Нанобиотехнологии функциональных материалов

СРАВНЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ КОЛЛОИДНОГО МАГНЕТИТА Fe₃O₄ И МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ ЛИПОСОМ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ЕГО ОСНОВЕ Зырняева Н.Н., Пятаев Н.А., Минаева О.В., Замышляев П.С., Фирсов С.А., Столяров Г.С., Кокорев А.В.

ФГБУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», Россия, г. Саранск, zyrn-natalya@yandex.ru

COMPARISON OF THE TOXICITY OF COLLOIDAL MAGNETITE Fe₃O₄ AND MAGNETIC LIPOSOMES BASED ON IT

Zyrnyaeva N.N., Pyataev N.A., Minaeva O.V., Zamyshlyaev P.S.,

Firsov S.A., Stolyarov G.S., Kokorev A.V.

Ogarev Mordovia State University, Russia, Saransk

Abstract

A comparative analysis of the toxicity of colloidal magnetite Fe_3O_4 and magnetic liposomes based on it was performed. We have found the decreasing in magnetite toxicity due to its incorporation into liposomes. We have shown that the introduction of magnetite in the dose exceeding the maximum tolerated leads to morphological changes in the lungs, liver and spleen.

Резюме

Проведена сравнительная оценка токсичности коллоидного магнетита Fe₃O₄ и магнитоуправляемых липосом, изготовленных на его основе. Установлено снижение токсичности магнетита при инкорпорировании в липосомы. Показано, что при введении магнетита в дозе, превышающей максимально переносимую, регистрируются морфологические изменения в легких, печени и селезенке.

В настоящее время проводятся активные исследования по применению магнитных наночастиц для направленной доставки лекарственных препаратов, индукционной гипертермии и различных диагностических методов. Наиболее распространенным магнитным соединением, используемым для этих целей, является сложный оксид железа Fe_3O_4 (магнетит). Главной проблемой при создании систем магнитоуправляемых систем на основе магнетита является его токсичность [2]. В качестве пути снижения токсичности предлагается инкорпорирование магнетита в различные структуры, препятствующие прямому контакту наночастиц железа с клетками организма [4, 6]. Имеются публикации, сообщающие о создании магнитоуправляемых липосом с ферромагнитными наночастицами и цитостатическими прапаратами [3,5,7]. Однако мы не встретили сообщений, в которых проводился сравнительный анализ токсичности собственно магнетита и созданных на его основе магнитных липосом, что и послужило основанием для настоящего исследования.

Цель работы: В условиях эксперимента на крысах произвести сравнение токсичности коллоидного магнетита Fe₃O₄ и магнитных липосом, изготовленных на его основе, а также исследовать морфологические изменения, возникающие при внутривенном ведении данных композиций.

Материал и методы.

Для получения МЛ использовали яичный фосфотидилхолин (ФХ) и холестерин (ХС) (Sigma Aldrich, США), а также ферромагнитные наночастицы (ФНЧ), представляющие собой коллоидный раствор магнетита Fe₃O₄. ФНЧ получали по методу Elmar соосаждением магнетита из растворов сульфата железа (II) и хлорида железа (III) в щелочной среде с последующей стабилизацией олеинатом натрия. Коллоидный раствор ФНЧ имел следующие характеристики: средний диаметр частиц 13,5±4,1 нм, концентрация магнетита в пересчете на Fe₃O₄ 2,76 мг/л [1]. Все манипуляции с липидами и ФНЧ выполняли в атмосфере азота. МЛ получали по методу

обращения фаз. Липиды (ФХ и ХС в молярном соотношении 10:1) растворяли в хлороформе до конечной концентрации 5 мг/мл в пересчете на суммарные липиды. К раствору липидов добавляли коллоидный раствор магнетита в соотношении 0,14 мг Fe₃O₄ на 1 мг суммарных липидов, после чего смесь упаривали на роторном испарителе. Регидратация проводилась деионизированной дистиллированной водой. Затем проводилась сонификация образца в течение 15 мин, частота ≈ 25 кГц, (УЗ-установка Сапфир-1,3, Россия). После «озвучивания» в образец добавляли 0,9% раствор хлорида натрия, затем центрифугировали при 1000 g в течение 10 мин для осаждения невключившихся ФНЧ, осадок отбрасывали.

Для исследования токсичности выполнены эксперименты на нелинейных половозрелых лабораторных крысах массой 230-250 г. В зависимости от исследуемого препарата животные были разделены на 3 группы (контрольную и 2 опытных). В контрольной группе животным внутривенно вводили 1 мл изотонического раствора натрия хлорида. В 1-й опытной вводили внутривенно коллоидный магнетит Fe₃O₄; 2-й опытной – наночастицы магнетита Fe₃O₄, инкапсулированные в липосомы. Для оценки острой токсичности в каждой из опытных групп было выделено по 4 подгруппы, в которых вводили препараты в возрастающих дозах (75, 150, 300 и 450 мг/кг в пересчете на Fe₃O₄).

Срок наблюдения за животными составил 30 дней, причем первые 12 часов под непрерывным наблюдением. Фиксировали общее состояние животных, интенсивность и характер двигательной активности, координации движений, состояние волосяного покрова, окраску слизистых оболочек, тонус скелетных мышц, потребление корма и воды.

В течение периода наблюдения регистрировались летальность и сроки гибели животных. Параметры токсичности определяли с помощью программы Probit Analysis. Павших крыс вскрывали, оценивали макро- и микроскопическую картину внутренних органов. Определяли значение максимально переносимой дозы (МПД), абсолютно смертельной дозы (LD100) и по методу Кербера рассчитывали среднесмертельную дозу (LD50).

Результаты и их обсуждение. В контрольной группе летальных исходов не отмечалось. Результаты исследования летальности при введении исследуемых соединений представлены в таблице.

	Препарат	Летальность в подгруппах (абс/%) в зависимости от дозы				
Группа		магнетита, мг/кг				
		1а (75 мг/кг)	1b (150	1c (300	1d (450	
			мг/кг)	мг/кг)	мг/кг)	
1	Коллоидный магнетит Fe ₃ O ₄ (n=10)	0	1/10	4/40	10/100	
2	Липосомы с магнетитом Fe ₃ O ₄ (n=10)	0	0	2/20	7/70	

Таблица Летальность животных при введении исследуемых препаратов

Коллоидный магнетит. Из приведенной таблицы видно, что введение магнетита в дозе 75 мг/кг не сопровождалось летальными исходами. Максимально переносимая доза препарата составила 150 мг/кг. В данной группе у животных регистрировалась незначительная гематурия, отмечалась повышение потребления воды и снижение потребления корма в первые сутки после инъекции. Дальнейшее увеличение дозировки сопровождалось повышением частоты гибели животных на разных сроках. Так, при инъекции в дозе 300 мг/кг летальность была равна 40% (3 крысы погибли в течение 1-х суток эксперимента, 1 – на 3-и сутки). Среднесмертельная доза (LD₅₀) магнетита составила 328 мг/кг, абсолютно смертельная доза (LD₁₀₀) – 450 мг/кг массы тела животного. При введении магнетита в дозе 450 мг/кг 7 из 10-ти павших животных погибли в первые сутки после введения.

У всех животных, умерших в первые сутки, отмечались явления выраженной дыхательной и сердечно-сосудистой недостаточности в виде увеличения частоты дыхания, цианоза слизистых, тахикардии. При патологоанатомическом вскрытии у половины погибших животных обнаружен тромбоз нижней полой вены, что, вероятно, обусловлено влиянием магнетита на венозный эндотелий и гемокоагуляцию. При микроскопическом исследовании у всех погибших животных выявлялись: спленомегалия; токсические повреждения легких в виде венозного полнокровия, явления тромбоза капилляров, микроагрегатов клеток с интра- и экстравазальными пигментными

включениями черного цвета (гемосидерин); изменения печени в виде отечности, полнокровия стромы. Во всех перечисленных органах отмечались явления клеточной дистрофии.

Магнитные липосомы. Введение липосом с магнитными наночастицами в дозе до 150 мг/кг не сопровождалось летальным исходом, каких либо поведенческих реакций и функциональных нарушений не отмечалось. МПД магнитных липосом составила 187 мг/кг. При инъекции в дозе 300 мг/кг летальность составила 20 %, причем 1 крыса погибла мгновенно, что, вероятно, связано с дефектом введения препарата (эмболия препаратом). При введении 450 мг/кг исследуемых липосом с магнетитом погибло 7 крыс на протяжении 5 дней (летальность 70%). Важной особенностью было то, что в первые сутки не погибло ни одно животное. Рассчитанная LD₅₀ составила 426 мг/кг Fe₃O₄ на 1 кг массы тела. LD₁₀₀ в данном исследовании не достигалась.

При вскрытии животных, получавших МЛ с магнитными наночастицами в дозах 75-150 мг/кг, не обнаруживали каких-либо изменений внутренних органов. У погибших крыс регистрировались морфологические изменения в ткани легких, печени и селезенки, не отличающихся от таковых при введении коллоидного магнетита. Преимущественная локализация патологических изменений в этих органах, вероятно, обусловлена высокой представленностью в них клеток мононуклеарной фагоцитирующей системы, которая играет ключевую роль в захвате, метаболизме и выведении и магнитных наночастиц.

Выводы.

При внутривенном введении у крыс коллоидный раствор магнетита, стабилизированного олеиновой кислотой, является более токсичным, чем магнетит, инкропорированный в липосомы.

При введении магнетита в дозе, превышающей максимально переносимую, регистрируются патологические изменения преимущественно в легких, печени и селезенке. Типичными морфологическими проявлениями токсического действия магнетита являются: дистрофия клеток паренхимы, полнокровие и тромбоз капилляров, интра- и экстравазальные гемосидериновые включения.

Литература:

- 1. Замышляев П. С. Определение концентрации магнитной жидкости в биообразцах с помощью ЭПР-спектроскопии /П.С.Замышляев, В.В.Радайкин, Н.Н. Зырняева // Актуальные проблемы медико-биологических дисциплин: сб. науч. тр. II Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых, Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013. с.60-62. ISBN 978-5-7103-2723-4
- 2. Минаева О.В. Исследование острой токсичности магнитной жидкости на основе магнетита Fe₃O₄, стабилизированного олеиновой кислотой/ О.В.Минаева, Н.Н. Зырняева, Г.С. Столяров, А.А. Фирсов, О.Е. Лунина, Н.А. Плотникова. // Российский биотерапевтический журнал № 4, 2011 с.104.
- 3. Fortin-Ripoche J.P. Magnetic targeting of magnetoliposomes to solid tumors with MR imaging monitoring in mice: feasibility /J.P.Fortin-Ripoche, M.S.Martina, F.Gazeau et al. // Radiology.-2006. -V. 239,№ 2.- P. 415-424.
- 4. Lu A.H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functional, and application / A.H Lu, E.L. Salabas, F.Schuth //Angew. Chem. –2007.–V.46. –P. 1222-1244.
- 5. Matsuoka F. Hyperthermia using magnetite cationic liposomes for hamster osteosarcoma / F.Matsuoka, M.Shincai, H.Honda et al. // Biomagn. Res. Technol.- 2004. -P. 2.
- Pan B. Dendrimer-modified magnetic nanoparticles enhance efficiency of gene delivery system / B.Pan, D.Cui, Y.Sheng et al. // Cancer Res.- 2007. -V. 67. -P. 8156-8163.
- Suzuki M. Anticancer effect and immune induction by hyperthermia of malignant melanoma using magnetite cationic liposomes / M.Suzuki, M.Shincai, H. Honda et al.// Melanoma Res.- 2003.- V. 13.- P. 129-135.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АЭРАЦИИ НА КИНЕТИКУ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СБРАЖИВАНИЯ ПИВНОГО СУСЛА Курбонов М.Ф., Сафаров М.М., Курбонов Ф.Б., Юсупов Ш.Т., Зоиров Х.А.

Технологический университет Таджикистана, Таджикистан Филиал Национального исследовательского университета (МЭИ) в г.Душанбе, Таджикистан Таджикский технический университет им.академика М.С. Осими, Таджикистан mahmad1@list.ru

Традиционно информация о термодинамических свойствах и свой-ствах переноса извлекается из изучения равновесных или кинетических свойств вещества в газообразном, жидким или твердом состоянии. Недос-татки такого подхода очевидны. Они позволяют получить сведения в довольно ограниченном пространстве термодинамических переменных. Такое положение обусловлено трудностями создания экстремальных сос-тояний и главном образом сложностью проведения количественных изме-рений для них. Особенно это относится к процессам, в которых нарушается локальное термодинамическое равновесие, когда в среде происходят неравновесные химические реакции.

Очень часто для такого рода экстремальных состояний вычислитель-ный эксперимент оказывается единственным способом получить инфор-мацию об интересующих нас термодинамических свойствах и свойства переноса. Важность приложений стимулирует проведение математического моделирования даже в условиях отсутствия надежных данных о свойствах реальных веществ. Необходимые константы подбирают из сравнения теоретических расчетов с имеющимися в тех или иных диапазонах термо-динамических переменных экспериментальными данными.

Качество пива завысить от многих факторов, важнейшим из кото-рых является присутствие в нем кислорода. В настоящее время одно-значного ответа о влияние кислорода воздуха во время приготовления пивного сусла нет. Что касается брожения, то аэрация нужна чтобы обеспечить успешное развитие дрожжей, а также хороший ход брожения.

Цель данного сообщения – исследовать влияние условий аэрации на кинетику протекания физических и биологических процессов на стадии главного брожения и на вкус готового нефильтрованного пива, применительно к предприятиям малой производительности; изучить влияние условий аэрации на кинетику потребления кислорода дрожже-выми клетками в процессе главного брожения при разных температурах и давлениях.

Конечно при изменении внешних факторов меняется физико – химический свойств (теплопроводность) и др..Исследования влияние условий аэрации на изменение концентрации сухих веществ сусла во время главного брожения; на основе данных по теплофизическим и термодинамическим характеристикам продуктов пиво разработать техно-логическую схему для производство пива светлых сортов с примене-нием аэрации дрожжей.

Объектами исследования являлись солод (наноструктурные 1 класс, пивное сусло, пиво, а также пивные дрожжи, которые обладают высо-кими технологическими характеристиками. Начальная экстрактивность сусла составляла 11,8%. Брожения проводилось в течение 7 суток, а производственных условиях при температурах t=11,16 и 20°.Брожение осуществлялось без аэрации и с аэрацией сусла и семенных дрожжей в производственных условиях. Экспериментальная часть работы выпол-нялось на базе минипивзавода ООО "Санет".

Теплофизические измерения проводились на кафедре «Теплотехники и теплотехнического оборудования» Таджикского технического универ-ситета имени академика М.С. Осими.

Большой интерес представляют исследования по выяснению влияния на развитие дрожжевых клеток и их физиологическое состояние таких факторов, как изменение условий аэрации, величина начального засева, выбор штамма дрожжей и т. п.

О скорости брожения можно судить по изменению концентра-ции сухих веществ в сусле и изменению теплопроводности. Установ-лено, что кинетика изменения концентрации сухих веществ во времени при температуре сбраживания 11°С и различных условиях аэрации происходить по S – образному закону.

Для определения теплопроводности продуктов пиво нами использована установка работающий по методу монотонного разогрева (установка Платунова Е.С.).Данная установка нами было автоматизиро-вана, т.е. подключена к компьютеру. Все операции по измерению тепло-проводности исследуемых объектов выполнялись компьютером. Поэтому погрешность измерения теплопроводности объектов значительно ниже чем установки неподключенной к компьютеру.

Общая относительная погрешность измерения теплопроводности при α= 0,95 соответственно равна 2,5 %.

Для проверки правильности работы экспериментальная установка было проведена контрольные измерения. В качестве контрольных образцов использована толуол и вода. Результаты проверки работы установок показало, что в переделе погрешности опыта совпадают с литературными данными (Справочник Варгафтика Н.Б. и др.(1976г.), (1992г.). Установлено, что теплопроводность исследуемых образцов с ростом температуры увеличиваются, также выявлено,что на изменения (λ) влияют условия аэрация.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЛИПОСОМ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Минаева О.В., Пятаев Н.А., Жарков М.Н., Юрлов И.А., Зырняева Н.Н., Замышляев П.С., Евсеев Р.М.

ФГБУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева», Россия, г. Саранск polinanew@mail.ru

OPTIMIZATION OF PREPARATION METHOD OF MAGNETIC LIPOSOMES FOR TARGETED DRUG DELIVERY

Minaeva O.V., Pyataev N.A., Zharkov M.N., Jurlov I.A., Zyrnyaeva N.N., Zamyshlyaev P.S., Evseev R.M.

Ogarev Mordovia State University, Russia, Saransk

Abstract

Size distribution and stability of magnetic liposomes obtained using two modifications of "reverse phase" method was studied. Magnetic liposomes were prepared from phosphatidylcholine, cholesterol and iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles, stabilized with sodium oleate. We have shown that, procedure for the preparation of liposomes, suggesting the introduction of ferromagnetic nanoparticles in a solution of lipids before evaporation, provides more homogeneous and stability of liposomes in contrast to alternative procedure involving rehydration of the lipid film with colloidal solution of magnetite.

Резюме

Исследованы распределение по размерам и стабильность магнитных липосом, полученных с помощью метода «обращения фаз» в двух модификациях. Магнитные липосомы получали из фосфатидилхолина, холестерина и ферромагнитных наночастиц сложного оксида железа Fe₃O₄, стабилизированного олеинатом натрия. Установлено, что методика получения липосом, предполагающая введение ФНЧ в раствор липидов перед их упариванием, обеспечивает большую однородность и стабильность липосом по сравнению с альтернативной методикой, предполагающей регидратацию липидной пленки коллоидным раствором магнетита.

Ферромагнитные наночастицы (ФНЧ) являются перспективным средством для создания систем адресной доставки и контролируемого высвобождения лекарств, а также для проведения терапевтической гипертермии в онкологии [1, 2]. Для повышения эффективности доставки ФНЧ и уменьшения их токсичности проводится включение ФНЧ в различные биосовместимые контейнеры, в качестве которых наибольшее распространение получили липосомы [3]. Среди методов получения липосом наиболее распространен метод обращения фаз, когда липиды предварительно растворяются в органическом растворителе (чаще всего в хлороформе), а затем упариваются для получении пленок, которые регидратируются водным раствором включаемого субстрата. При получении магнитных липосом (МЛ) необходимо дополнительное включение в них ФНЧ, при этом возможны 2 варианта включения. Первый вариант предполагает добавление ФНЧ в раствор липидов до упаривания [4]; во втором варианте после упаривания органического растворителя производится смывание липидных пленок водным буфером, содержащим взвесь

ФНЧ [5]. В литературе мы не встретили сравнения эффективности получения липосом при использовании этих вариантов метода.

Цель работы: провести сравнительный анализ размерных характеристик и стабильности магнитных липосом в зависимости технологии их получения.

Материалы методы: Для получения МЛ использовали яичный фосфотидилхолин (ФХ) и холестерин (ХС) (Sigma Aldrich, США), а также ФНЧ, представляющие собой коллоидный раствор магнетита Fe₃O₄. ФНЧ получали соосаждением магнетита из растворов сульфата железа (II) и хлорида железа (III) в щелочной среде с последующей стабилизацией олеинатом натрия [6]. Коллоидный раствор ФНЧ имел следующие характеристики: средний диаметр частиц 13,5±4,1 нм, концентрация магнетита в пересчете на Fe₃O₄ 2,76 мг/л. Все манипуляции с липидами и ФНЧ выполняли в атмосфере азота.

МЛ получали по методу обращения фаз в 2-х вариантах. В первом варианте липиды (ФХ и XC в молярном соотношении 10:1) растворяли в хлороформе до конечной концентрации 5 мг/мл в пересчете на суммарные липиды; растворитель упаривали на роторном испарителе Laborota 4000 есо (Heidolph, Германия). Гидратация липидной пленки проводилась раствором коллоидного магнетита в течение 30 мин при 40 °C (соотношение липиды: магнетит 1:0,14 по массе). Затем суспензию подвергали сонификация в течение 15 мин, с частотой ≈ 25 кГц (УЗ-установка Сапфир-1,3, Россия). После «озвучивания» в образец добавляли 0,9% раствор хлорида натрия, затем центрифугировали при 1000 g в течение 10 мин для осаждения невключившихся ФНЧ, осадок отбрасывали.

Во втором варианте методики коллоидный раствор магнетита добавляли к раствору липидов в соотношении 1:4 по объему (0,138 мг Fe₃O₄ на 1 мг суммарных липидов), после чего смесь упаривали на роторном испарителе. Регидратация проводилась деионизированной дистиллированной водой. Дальнейшие этапы обработки (сонификация, центрифугирование) проводились аналогично первому варианту.

Исследование распределения магнитных липосом по размеру производилось методом динамического светорассеяния (анализатор NANO-flex, Microtrac, CША) непосредственно после приготовления и через 7 суток хранения при 2-4 °C.

Результаты: свежие суспензии МЛ, полученные первым вариантом метода, отличались негомогенностью: сразу после приготовления в них имелись визуально различимые агломераты и хлопья, делавшие невозможным проведение последующих измерений. В связи с этим была предпринята попытка улучшить результаты с помощью экструзии МЛ через поликарбонатные фильтры уменьшающегося диаметра (до 100 нм). Суспензии после экструзии были однородными, средний размер частиц 133±18 нм, концентрация магнетита 0,336±0,014 мг/г липидов. Через 7 суток отмечалась частичная преципитация, средний размер частиц в супернатанте составил 228±33 нм. Вероятной причиной нестабильности суспензии МЛ является разрушение липидного бислоя за счет поверхностно-активного стабилизатора ФНЧ (олеинат натрия).

Суспензии липосом, полученные с помощью второго варианта методики, были достаточно однородными уже после сонификации: средний размер частиц составил 138±26 нм концентрация магнетита 0,528±0,011 мг/г липидов. После хранения в течение 7 суток однородность сохранялась, осадок не обнаруживался, средний размер составил 145±31 нм.

Следующим этапом работ по исследованию МЛ, полученных по вышеописанным методикам, является оценка их магнитных свойств, а также определение пространственного распределения ФМЧ в липосоме.

Выводы: Размерные характеристики и стабильность магнитных липосом различаются в зависимости от технологии получения. Методика получения липосом, предполагающая введение ФНЧ в раствор липидов перед их упариванием, обеспечивает большую однородность и стабильность липосомального продукта и позволяет избежать дополнительного этапа экструзии.

Литература:

1. Amstad E, Reimhult E. Nanomedicine (Lond). Nanoparticle actuated hollow drug delivery vehicles. 2012 Jan;7(1):145-64. doi: 10.2217/nnm.11.167.

2. Tang MF, Lei L, Guo SR, Huang WL. Recent progress in nanotechnology for cancer therapy. Chin J Cancer. 2010 Sep;29(9):775-80. Review.
3. Melo Barbosa R, Luna Finkler CL, Bentley MV, Santana MH. Physicochemical characterization of surfactant incorporating vesicles that incorporate colloidal magnetite. J Liposome Res. 2013 Mar;23(1):47-53.

4. García-Jimeno S1, Escribano E, Queralt J, Estelrich J. Magnetoliposomes prepared by reversephase followed by sequential extrusion: characterization and possibilities in the treatment of inflammation. Int J Pharm. 2011 Feb 28;405(1-2):181-7.

5. Sabaté R1, Barnadas-Rodríguez R, Callejas-Fernández J, Hidalgo-Alvarez R, Estelrich J. Preparation and characterization of extruded magnetoliposomes. Int J Pharm. 2008 Jan 22;347(1-2):156-62. Epub 2007 Jul 4.

6. Hazra S, Ghosh NN. Preparation of nanoferrites and their applications. J Nanosci Nanotechnol. 2014 Feb;14(2):1983-2000.

ФАРМАКОКИНЕТИКА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ С НАНОПОРИСТЫМИ ЯДАМИ В ОРГАНИЗМЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ЖИВОТНЫХ О.Д. Смирнова, М.А. Ванцян, И.В. Марченко, А.А. Кочетков, Т.В. Букреева

Россия, Москва, НИЦ «Курчатовский институт», НБИКС-центр <u>smirnova0ksana@ya.ru</u>

Приводятся результаты флюоресцентного изучения фармакокинетики полиэлектролитных микрокапсул в организме мышей. Микрокапсулы состояли из наноструктурированных пористых ядер карбоната кальция, содержащих флуоресцентный краситель, и последовательно нанесенных слоев декстран сульфата (полианион) и хитозана либо полилизина (поликатионы). Показано, что микрокапсулы обеспечивают в области введения пролонгированное высвобождение флуорофора и могут быть перспективны для доставки лекарственных препаратов.

PHARMACOKINETICS OF POLYELECTROLYTE MICROCAPSULES WITH NONOPOROUS KERNELS IN THE ORGANISM OF LABORATORY ANIMALS Smirnova O.D., Vantsyan M.A., Marchenko I.V., Kochetkov A.A., Bukreeva T.V. NRC "Kurchatov Institute", NBICS-Centre, Moscow, Russia

Results on pharmacokinetics of polyelectrolyte microcapsules in organism of mice are presented. These microcapsules consisted of a nanoporous calcium carbonate kernels, containing fluorescent dye and consecutively adsorbed layers of dextrane sulfate (polyanion) and chitosan or polylysine (polycation). It was shown that microcapsules make possible prolonged release of the fluorophor in the injection area and can be promising for drug delivery.

Микрокапсулы на основе биодеградируемых полиэлектролитов являются предметом интенсивного исследования в качестве средств доставки различных соединений, при этом существенное значение имеет поведение микрокапсул в живых организмах. Прижизненное исследование фармакокинетики различных лекарственных препаратов представляет собой актуальную и, в то же время, сложную задачу. Данные о фармакокинетике того или иного препарата позволяют определить дозы, оптимальный путь введения, режим применения препарата и продолжительность лечения. Вместе с тем, стандартные методы фармакокинетики базируются на химическом анализе биологических жидкостей и препаратов тканей, что требует больших затрат времени и расходных материалов, а также инвазивно по отношению к живым организмам. В этой связи представляется целесообразным использование метода неповреждающей лазерной флуоресцентной диагностики in vivo и ex vivo.

Целью данного исследования явилось изучение фармакокинетики модельного фармпрепарата, иммобилирированного в наноструктурированные CaCO₃-ядра (модификация – ватерит), на которые последовательно наносили слои разноименно заряженных полиэлектролитов от 3 до 5 слоёв. В качестве модельного препарата был выбран Фотосенс (смесь фталоцианиновых красителей, применяемая для фотодинамической терапии, производства ФГУП ГНЦ «НИОПИК»).

Ядра CaCO₃ получали смешением в эквимолярных количествах водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия, после чего на ядра наносили Фотосенс. Размер полученных ядер составлял 1-5 мкм. Затем ядра последовательно выдерживали в водных растворах хитозана

(молекулярная масса 200 000, степень деацетилирования 85%) и декстран сульфата (молекулярная масса 500 000) до содержания 0,2 г/г массы микрокапсул, при этом дзета-потенциал составлял +20±5 мВ и -20±5 мВ для слоёв поликатиона и полианиона соответственно.

Микрокапсулы с хитозаном обладали неудовлетварительной агрегативной устойчивостью и нередко закупоривали отверстия инъекционных шприцов при введении. Поэтому была предпринята попытка дополнительной модификации их поверхности слоем фосфолипида. Модификация проводилась по следующей методике. Синтетический фосфолипид 1,2дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфатидилхолин (DPPC) растворяли в хлороформе, который затем отгоняли, а липид выделялся в виде пленки. При помощи ультразвука эту плёнку диспергировали в воде – и к образовавшейся суспензии добавляли суспензию микрокапсул, - и затем обрабатывали ультразвуком при нагревании. Модифицированные таким образом микрокапсулы, как ожидалось, должны были раскрываться позже обычных, а также в меньшей степени агрегировать друг в с другом. В качестве поликатионов для оболочек микрокапсул, помимо хитозана, был также использован полилизин.

Все полученные микрокапсулы вводились животным по одной и той же методике. Готовые микрокапсулы разбавляли физиологическим раствором для инъекций до концентрации 10^{12} шт/мл (порядка 0,15 мкг/мл) вводили белым мышам линии HSK в мышцу задней лапы в количестве 0,3 мл на глубину около 5 мм от поверхности кожи. Флуоресцентную визуализацию фармакокинетики осуществляли по сигналу Фотосенса на длине волны 680 нм. С поверхности кожи над местом инъекции, а также с симметричной интактной области тела, с хвоста и ушей животных непосредственно перед введением, сразу после и затем ежедневно снимались спектры флюоресценции при помощи лазерного диагностического комплекса ЛАКК-М при возбуждении на длине волны 632 нм. На различных сроках после введения препарата часть животных забивалась для проведения исследований ех vivo, - по флюоресцентному сигналу препаратов внутренних органов, а также микроскопическому исследованию. Для получения профилей фармакодинамики строились калибровочные графики зависимости сигнала флюоресценции от количества введённого препарата. Диапазон регистрируемых в тканях концентраций Фотосенса составил 0,5 $\cdot 10^{-3}$ г/л.

Сопоставление полученной динамики проводили для ядер, содержащих Фотосенс, как иммобилизированных в полиэлектролитные слои, так и для неиммобилизированных.

Микрокапсулы резорбировались в мышцах в области инъекции, без распространения по организму, образуя единый сгусток в области инъекции, который постепенно рассасывался в течение 5-8 недель. Полное угасание сигнала флуоресценции Фотосенса отмечали спустя 6-8 недель после введения. Накопление препарата во внутренних органах происходило в несколько раз меньших количествах и с меньшей скоростью (рис.1).



Рис. 1. Динамика сигнала (в условных единицах спектрометра) флуоресценции Фотосенса в области введения (в бедре) и печени.

Статистических различий в динамике резорбции 3-слойных и 5-слойных микрокапсул не было выявлено (рис. 2).



Рис. 2. Сопоставление динамики сигнала Фотосенса в микрокапсулах из 3 и 5 последовательных слоёв хитозана и декстран сульфата.

Также для различных модификаций 3-слойных оболочек полиэлектролитов статистически достоверных различий в динамике распределения Фотосенса по области введения не наблюдалось (рис.3), только тенденция к более ранней резорбции для капсул с оболочкой из полилизина в качестве поликатиона и торможение раскрытия микрокапсул при использовании дополнительного слоя фосфолипида. Тем не менее, статистические различия нестрогие, а в целом динамика высвобождения препарата из микрокапсул схожа. Таким образом можно предположить, что десорбция препарата в целом зависит только от структурных свойств ядер микрокапсулы и, толщины полиэлектролитной оболочки. Существенное возможно, высвобождение И распределение препарата наступает через неделю после введения и держится на протяжении приблизительно двух недель, с максимумом локализованной концентрации на 10-13 сутки (рис.3).



Рис. 3: Динамика сигнала флюоресценции Фотосенса в условных единицах спектрометра на протяжении первых трёх недель после введения в 3-слойных капсулах.

В интактных тканях статистически достоверного повышения сигнала в области флюоресценции Фотосенса в этих случаях обнаружено не было.

Таким образом, микрокапсулы из хитозана и декстран сульфата, содержащие наностуктуированные ядра CaCO₃ (ватерит), с адсорбированным на них Фотосенсом, действительно обеспечивают в области введения пролонгированное высвобождение флуорофора (до 8 недель), при этом его содержание во внутренних органах животных качественно меньше, чем при аналогичных введениях несвязанной формы препарата. Полиэлектролитные слои увеличивают время высвобождения Фотосенса из ядер до 5 недель, в сопоставлении с высвобождением из неиммобилизированных ядер. Умеренный уровень воспалительных реакций на введение и резорбцию микрокапсул, а также отсутствие явных нарушений в поведении и физиологическом состоянии животных свидетельствует о потенциальной пригодности данных микрокапсул для доставки различных лекарственных средств.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ, Проект №13-03-00913.

ПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ И ДИФФЕРЕНЦИРОВКА НЕЙРОНАЛЬНЫХ КЛЕТОК НА ПЛЕНКАХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Г. Е. Федоров, И.А. Гайдученко, М.Ю. Пресняков, Г.А. Посыпанова, Е.Ю. Москалева. Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова 1, 123182 Москва.

VIABILITY AND NEURONAL DIFFERENTIATION OF PC12 CELLS ON THE CNT FILMS OBTAINED BY VAPOR DEPOSITION

G. E. Fedorov, I. A. Gayduchenko, M. Yu. Presniakov, G. A. Posypanova, E. Yu. Moskaleva NRC "Kurchatov Institute", Russia, Moscow, 123182, Akademika Kurchatova pl. 1

В последние годы осуществляется активный поиск новых материалов для регенерации и восстановления нервной ткани необходимых при лечении различных заболеваний, таких, как инсульт или болезнь Альцгеймера. Углеродные нанотрубки (УНТ), демонстрируя высокую биосовместимость, химическую стабильность и уникальные электрические свойства, могут найти применение в регенеративной медицине в качестве каркасного материала для восстановления поврежденных тканей. Данная работа направлена на разработку методов синтеза УНТ фильмов, и исследование УНТ параметров синтеза на жизнеспособность, пролиферативной активности и дифференцировки нейронов из клеточной линии PC12.

Тонкие УНТ-пленки были изготовлены путем осаждения из газовой фазы (CVD) на кварцевые подложки. Мы исследовали структурные свойства пленок, их сопротивление и коэффициент пропускания. Клетки PC12 выращивали на полученных CNT-пленках. Дифференцировки нейрональных клеток PC12 индуцировалась фактором роста нервов (NGF). Жизнеспособность, пролиферативная активность и степень дифференцировки клеток изучались посредством непосредственной визуализации культуры с помощью оптической и электронной микроскопии и с использованием метода МТТ.

Полученные результаты показывают, что УНТ обеспечивают жизнеспособность и пролиферативную активность клеток PC12 и не оказывают никакого влияния на морфологию клеток. При этом дифференцировка клеток PC12, оцениваемая по количеству и длине нейритов оказалась более эффективной на УНТ-пленках. Отсутствие токсического действия углеродных нанотрубок на PC12 (клетки нейронов происхождения) позволяет сделать вывод о перспективности использования УНТ в качестве каркасного материала для стволовых клеток в процессах стимуляции регенеративных процессов при нарушениях мозга.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НАНОБИОЭЛЕКТРОНИИКИ Якуцени П. П., Козырев С. В. Россия, Центр перспективных исследований СПбГПУ, cas@spbcas.ru FUNCTIONAL MATERIALS FOR NANOBIOELECTRONICS Yakutseni P.P., Kozyrev S.V.

In this paper, we review the current state-of-art relating nanobioelectronics as developing discipline, combining molecular electronic, nanostructures and biological molecules. Atomistic level organization of materials and merging nanoscale interfaces between nano and biological structures are under consideration in terms of fundamental insights and typical interactions. Protein-based as well as carbohydrates-, lipids- and DNA-based molecular assemblies are addressed in the context of the potential targets to design of functional nanomaterials. Several examples are demonstrate connections between nanocarbon structures and biological objects. Possible biological hazards, fundamental questions and prospects associated with predictive toxicology of nanomaterial also highlighted.

Достижение следующего прогресса в технике преобразования электромагнитной энергии, способах приема, хранения, передачи и обработки информации снова потребует принципиального изменения элементной базы электронных и опртоэлектронных устройств. Ожидается, что одним путей поиска новых подходов может стать создание молекулярных приборов, комбинирующих свойства биологических и искусственных, например, наноуглеродных систем (см. напр.[1]). Тем временем количество публикуемых работ, посвященных элементной базе нанобиоэлетрониики начинает достигать двухсот в год, что свидетельствует о новизне направления. Чаще всего обсуждаются: вопросы проводимости ДНК-подобных структур и других биологических молекул, как молекулярных проводов; пленки липидных мембран в роли изоляторов и/или несущих подложек, обеспечивающих заданное расположение, включаемых в них элементов; взаимодействия биологических или иных синтезированных веществ, обеспечивающие сочетанное функционирование разных молекул; перспективы практического применения нанобиоэлектронных устройства; биологические опасности, связанные с контактом тех или иных составляющих наноустройств с тканями человека.

Представляется, что основные предпосылки развития нанобиоэлектронных устройств и их приложений во многом определяются соображениями бионики, многообразия и самосборки.

Во-первых, известно, что живые системы обладают рядом ценных и важных преимуществ перед техническими устройствами. Обращает на себя внимание совершенство функционирования и высокая продуктивность, исключительная надежность и миниатюрность, способности к адаптации и энергоэффективность. Соответственно большое внимание уделяется созданию биомиметических (нанобионных) устройств, заимствующих те элементы или принципы работы, живых систем, которые актуальны для создания электронных устройств.

Во-вторых, большое, достигающее десятков тысяч, многообразие биомолекул в сочетании с типичной для них полифункциональностью обеспечивает необычно широкий выбор уже для создания мономолекулярных устройств. В случае гетерокомпонентных атомно-молекулярных устройств, можно комбинировать физико-химические свойства разных биомолекул, металлов, наноуглеродных структур и других веществ, что приводит к появлению качественно новых свойств, прежде всего ответственных за процессы переноса электронов, ионов и энергии в молекулярной или атомно-молекулярной системе. В сравнении с базой твердотельной электроники возможности создания структурно организованных и функционально интегрированных единиц, обладающий заданными свойствами оказываются безграничными.

Во-третьих, вместе с нанобиотехнологиями синтеза в электронику из биологии приходит понятие самосборки, определяющее перспективы использования «самопроцессов», обеспечивающих масштабное производство структур, не только содержащих большое и очень большое количество повторений, но самоорганизующихся в отношении себя и друг друга функциональных элементов типа молекулярных выпрямителей, переключателей, транзисторов, проводов, обладающих сенсорными, оптоэлектронными или другими интересными свойствами, связанными с переносом заряда, передачей энергии возбужденного состояний, реализацией соединительных контактов, интерфейсов между разномасштабными объектами микро-, нано- и макромасштабного мира и обработкой сигналов.

В технике выделяют два основных вида компонентов, необходимых в электронике: активные компоненты, выполняющие требуемы операции (принимают отдают или передают электроны, ионы или фотоны и т.д.) и структурные компоненты, участвующие в создании, в нашем случае, надмолекулярной архитектуры, задавая необходимое пространственное взаиморасположение активных компонентов. Кроме того, в состав устройства вводят вспомогательные компоненты, предназначенные в модифицировании свойств активных и структурных компонентов. Молекулы биологических систем, как правило, полифункциональный объект, выполняющие сразу несколько ролей одновременно. К основным классам молекул живого относят белки, генные молекулы (ДНК, РНК), липиды, сахара (углеводы) и множество микромолекул, выполняющих сигнальные, макроэргические или иные функции.

Соответственно сказанному можно выделить следующие классы веществ, используемые при поиске и разработки функциональных материалов для нанобиоэлектронных устройств:

- 1. Белки и пептиды.
- 2. Генные молекулы и их фрагменты (нуклеиновые кислоты: ДНК, РНК).
- 3. Липиды и липидные пленки.
- 4. Гетерокомпонентные материалы, включая молекулы органической электроники и углеродные наноструктуры.

Белки и пептиды. Белки – самый разнообразный класс биологических молекул, номенклатура которого представлена более чем двадцатью-тридцатью тысячами типа веществ. Формируется из т.н. полипептидных цепей, содержащих чередующиеся сопряженные π -электронные связи, что является фактором молекулярной электропроводности и уже вызывает свой интерес. В свой состав включают 21 вид основных аминокислотных остатков. Почти половина из них снова содержит сопряженные связи, более четверти легко

протонируются/депротонируются в зависимости от молекулярного окружения, то есть легко теряют и приобретают заряд. Ранее считалось что последовательность аминокислотностных остатков четко задает трехмерную пространственную структуру белка (α-спирали и пр.), а наличие этой структуры определяет выполнение единственной и предопределенной функции: молекулярная машина (фермент, катализирующий прохождение конкретной химической реакции, мышечный белок, ионный насос); структурный протеин, выполняющий роль скелета или амортизатора; химический, оптический или электросенсор; сигнальный, запасный, транспортный белок, селективный ионный канал, металллопротеин и пр. В последнее время, в результате серии т.н. «омических революций» становится ясно, что пространственная структура белков носит не очень определенный характер [2], а один тот же часто выполняет четыре и более функций разного содержания, что, в среднесрочной перспективе, определяет новый прорыв в понимании их физико-химических, в частности, электрических свойств.

По всей видимости, сегодня, основным направлением использования белковых молекул, является создание разного вида одномолекулярных приборов, фиксированных на различных, например, липидных подложках.

Типовые размеры белка составляют около 10 нм, что соответствуют технологиям современного чипа, но каждый белок состоит из сотен и тысячи элементов – аминокислотных остатков плотно упакованных на характеристических расстояниях порядка 0,15 нм. Синтез пептидов с любой произвольно заданной аминокислотной последовательностью эффективно осуществляется при помощи автоматических синтезаторов. Для белков, в промышленных или лабораторных масштабах, используются биотехнологии генной инженерии.

Нуклеиновые кислоты. Нуклеиновые кислоты – длинные полимеры, состоящие из четырех повторяющихся нуклеотидов, полиароматической природы, несомых ионизованной фосфорсодержащей углеводной цепочкой. Свойства нуклеиновых кислот к туннелированию зарядов или способности выполнять функции конденсатора определяются наличием углеводной цепи сахара состава которой соединяются фосфатными группами, каждая из которых имеет π электронные связи. Однако, первоочередное значение для создания нанобиоэлектронных устройств, по-видимому, имеет, то что в составе, например, двухцепочечной ДНК селективно взаимодействующие за счет водородных связей плоские, полициклические пары нуклеотидов оказываются расположенными друг над другом. Возникают дополнительные стекинговые взаимодействия, обеспечивающие дополнительную стабилизацию ДНК. В ходе реализации этого процесса л-электроны сопряженных связей нуклеотидов, ранее обобществленных в пределах отдельного нуклеотида начинают интенсивно взаимодействовать с π -электронами соседних пар. В результате на протяжении всей цепочки нуклеиновых кислот формируется продольное и достаточно единое л-электронное облако. В результате случайных флуктуаций электронной плотности вдоль всей молекулы постоянно возникают взаимно коррелированные электромагнитные колебания. В случае существенных флуктуаций и возбуждениях внешнего характера в условиях резкого изменения величины внешнего или наличия постоянного сильного электрического поля возникают возможности быстрого переноса зарядов на дальние расстояния. достигающие тысячи нуклеотидных пар, то есть порядка 300 нм, что более чем достаточно.

Данные полупроводниковых или сверхпроводящих свойств нуклеиновых кислот, сильно зависят от условий эксперимента и все еще часто носят противоречивый характер [4].

С точки зрения внешней поверхности двухспиральные нуклеиновые кислоты окружены малыми и большими желобами в виде бороздок. В малом желобе чаще связываются ионы биометаллов. Большой желоб является местом агрегации белков, различных наночастиц или нанокластеров углерода (рис.1), например, фуллеренов [5-9].



Рис. 1. Вид молекулы ДНК. Салатным цветом показаны атому углерода, красным - кислорода, синим – азота. В большом желобе поверхности показано расположение молекулы фуллерена С₆₀, связанной с ДНК. Слева вид сбоку. Правее, в уменьшенном масштабе множественное связывание фуллеренов, выделенных зеленым цветом. Справа вид сверху, видно, что молекула фуллерена почти не выступает за пределы нулеиновой кислоты.

Таким образом, помимо функции активного элемента, нуклеиновые кислоты могут выполнять структурную или несущую роль. В этом плане нельзя не отметить технику получения относительно короткоцепочечных ДНК с «липкими хвостами». Синтезируя двухнитевые ДНК с цепочками чуть различающейся длины в растворе можно наблюдать слипание коротких цепочек и формирование как плоских, так и трехмерных решеток с заданным шагом, т.н. ДНК-оригами, появившиеся около десяти лет назад [10], и уже сыгравших, после высушивания, роль матрицы для пространственно и ориентационно заданного размещения различных инкорпорируемых веществ [11].

Молекулы и агрегаты липидов. Мембранные липиды, в частности, фосфолипиды, клеточных мембран представляют собой сравнительно небольшие молекулы с молекулярным весом около 700-800 единиц, длинною порядка 2-3 нм, диаметром 0,7 нм. В живых организмах представлены несколькими тысячами веществ. Молекула липида на одном конце обязательно содержат заряженную полярную, а, с другой – вытянутый гидрофобный фрагмент, состоящий из одной, двух или четырех углеводородных цепочек длинною около 10-20 звеньев.



Рис. 2 — Структура фосфолипида, полярной головки и пленочной бислойной мембраны. А) Фосфатидилхолин – самый распространённый фосфолипид биомембран. В) Схематическое изображение липида где полярная головка выделена синим, гидрофобные цепочки липида уходят вниз. С) Структура липидного бислоя биомембран где отмеченные серым полярные головки взаимодействуют друг с другом, молекулами воды и различными ионами за счет электростатических и водородных связей. Алкильные цепочки липидов вступают в гидрофобное взаимодействие, формируя липофильную область мембран. D) Глицерилфосфохолин – полярная часть фосфатидилхолина.

Липиды участвуют в процессах энергообеспечения живого, выполняют сигнальную роль, являются основным структурообразующим блоком, определяющим самосборку, самоорганизацию и функционирование клеточных или субклеточных мембран, существование наномасштабных агрегатов типа мицелл, липосом или везикул. Будучи веществами амфифильной природы липиды разделяют гетерогенные физико-химические области биофазы, определяют принципы формирования иерархически сложных надмолекулярных архитектур, включающих как гидрофильные зоны связанных и свободных молекул воды, содержащие различного рода ионы, водорастворимые белки, сахариды, микромолекулы и др. или гидрофобные компартменты, местами локализации являюшиеся белковых макромолекул, выполняющих функции молекулярных моторов, ионных каналов или насосов, различных биосенсоров и пр. В живых организма, липидная составляющая выполняет роль структурного остова для включения всех остальных элементов биомембраны, в первую очередь белков. Кроме того, липидная матрица барьер, отделяющий внутреннюю среду клетки от внешнего окружения. Наличие липидного компонента обусловливает такие свойства мембраны, как высокое электрическое сопротивление, непроницаемость для ионов и полярных молекул.

Центральным направлением использования липидов в приложениях нанобиоэлектроники является сочетание выраженного электроизолирующего свойства, тенденции организовывать протяженные бимолекулярные пленки, способностью включать в свой состав и взаимоориентировать гостевые молекулы, то есть реализовывать технологии самосборки мономолекулярных ансамблей белков, выступающих в качестве конкретного активного элемента или планировать работы ближайшего будущего, связанные с созданием систем наносистем как гетерогенных агломератов в которых молекулы или надмолекулярные кластеры функционируют в качестве отдельных устройств.

Гетерогенные материалы нанобиоэлектроники. Взаимодействуя со своим окружением белки как и другие биомолекулы способны к селективному распознаванию комплементарных им соединений, что является основой репликации, синтеза необходимых соединений, самосборки и самоорганизации живых систем. Вследствие требований термодинамики (минимум свободной энергии) после смешивания компонентов любых атомно-молекулярных систем начинается изменения взаимного расположения центров тяжести и ориентации молекул системы, изменяется характер конформационного строения белков, РНК и липидов, возникают стабильные или метастабильные состояния, зависящие от наличия электрического поля, свойств и состава среды. Важно, что процессы ассоциации происходят за счет сравнительно мягких, обратимых невалентных межмолекулярных взаимодействий типа донорно-акцепторные координационные связи с ионами металлов или водородные связи, электростатические взаимодействия, вандерваальсовы силы. Возможно, что, в своем будущем, это обстоятельство приведет к появление новых решений, впервые позволяющих оперировать в рамках динамически гибких процессов, реализуемых на биологическом принципе постоянной реконфигурации ассоциатов взаимодействующих молекул, изменяющих и постоянно подстраивающихся друг к другу в рамках парадигмы коллективного поведения сложных, саморегулирующихся систем. Естественно, что достижение такой отличающейся элементной платформы можно добиться только, а рамках использования комбинирование нескольких функционально активных веществ. В этой связи первоочередное внимание исследователей привлекают не только металлические наночастицы, взаидомействующие с белками и нуклеиновые кислоты, но, в первую очередь, нанокластеры углерода: фуллерены, нанотрубки, графены, графины и пр., обладающие чрезвычайно необычными электронными и оптоэлектронными свойствами (рис. 3).



Рис. 3. Молекула фуллерена С₆₀, взаимодействующая с двумя α-спиральными участками белка и липидами. Слева показан фуллерен, взаимодействующий со спиральными (выделены зеленым) участками белковой молекулы. Справа – фуллерен, инкорпорирующийся в структуру бислоя мембран и окруженный четырьмя молекулами фосфолипидов.

В заключение отметим, что целый ряд из обсуждаемых выше результатов о гетерогенных структурах биомомолекул и углерода был получен нами в Центре перспективных исследований СПбГПУ. В частности, было показано, что фуллерены C_{60} и углеродные нанотрубки изменяют поведение липидных мембран, белковых молекул и нуклеиновых кислот, взаимодействуют с полисахаридами и многими регуляторными микромолекулами [6,9], что впоследствии было подтверждено экспериментально; в сотрудничестве с Институтом токсикологии Минздрава РФ проведены первые оценки биологической опасности фуллеренов [12,13]; в работе [14] был предложен метод расчетной оценки биоактивности полярных и неполярных наночастиц.

В целом, полученные теоретические и экспериментальные результаты подтверждают перспективность конструирования различных сочетаний нанокластеров углерода с разными биомолекулами, причем, в зависимости от постановки задачи, активными, модифицирующими или структурными агентами могут являться как те, так и другие классы веществ.

Литература:

- a) "Silicon versus Carbon. Fundamental Nanoprocesses, Nanobiotechnology and Risks Assessmenent. Ed. by Yuri Magarshak, Sergey Kozyrev, Ashok K. Vaseashta. Springer, 2009. 416 p.
- b) Tompa P., 2010, Structure and Function of Intrinsically Disordered Proteins, CRC Press, Boca Raton, London, New York 331p.
- c) Korshunova A.N., Lakhno V.D., 2014, A new type of localized fast moving electronic excitations in molecular chains, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 60, 2014, p. 206–209.
- d) Dragoman D., Dragoman M., Bionanoelectronics Bioinquiring and Bioinspired Devices, Springer. 2012, 252p.
- e) Yakutseni P.P., 1995, Biology of Fullerenes, Abs. of International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", p. 37.
- f) Kozyrev S.V, Yakutseni P.P., 2008, Nanobiotechologies: a panorama of directions, Russian nanotechnologies, 3: 8-11.

- g) Yakutseni P.P., Denisova L.S., Povarov N.I., Sivokon D.E., Kozyrev S.V., 2006 Fullerenes and carbohydrates: unexpected complex. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2006. v.14, #2-3, P.537-540
- h) Kozyrev S.V, Yakutseni P.P., 2005, Fullerenes and biomolecules: hybrid structures for nanobionics and pharmacology, Abs. of International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", p. 49
- Kozyrev S.V., Yakutseni P.P. Nanocarbon Technology: Prospects and Risks. PP.9-18. In Book "Silicon versus Carbon. Fundamental Nanoprocesses, Nanobiotechnology and Risks Assessmenent. Ed. by Yuri Magarshak, Sergey Kozyrev, Ashok K. Vaseashta. Springer, 2009. 416 p
- j) Seeman N. C., Belcher A. M. 2002, Emulating biology: Building nanostructures from the bottom up. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99 (Suppl 2), 2002, pp. 6451–6455
- k) Lieberman M., 2013, DNA Nanostrucures, In Book "The Nanobiotechnology Handbook". Ed. By Yubing Xie, CRC Press, 2013, pp. 3-31.
- 1) Savateeva T.N., Shevtchuk M.K., Yakutseni P.P., 1995, Neurobiological activity of fullerenes C60/C70, Abs. of International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", p. 174.
- m) Mukovsky L.A., Yakutseni P.P., Lybimov Yu.A., Stroykova G.S., Salova L.S., 1995, The toxicological characteristics of fullerenes, Abs. of International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", p. 173.
- п) Якуцени П. П., Мелконян М.К., Кораблев В.В., Козырев С. В., Предсказательная токсикология наноматериалов, Труды международной научно-технической конференции нанотехнологии функциональных материалов (27–29 июня 2012), СПбГПУ, СПб, стр. 720-726

РАЗДЕЛ 5

Методы исследования наноструктурных материалов; моделирование и информационная поддержка нанотехнологий

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ А.К. Абкарян, Ю.И.Гордеев, В.Б. Ясинский, В.Н. Вадимов

Россия, ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», tms-mtf@rambler.ru

A computer simulation study of the consolidation process of spherical particles of different sizes is presented. This paper introduces the concept of coated particles of carbides as starting method for improved hard metals nanostructured composites. Besides, by proper selection of the coating materials and their sizes it is possible to avoid grain growth during densification by sintering. There are conditions for this to happen: the nanoparticles must be placed between four larger neighbors of carbides and, secondly, the particles of different size must be separate from each other in metal binder on the later stage of sintering.

Разработанные ранее применительно к модифицированным наночастицами твердым сплавам геометрические модели, методики расчета прочности в зависимости от размеров, концентрации и объемных долей всех составляющих WC-Co- $Al_2O_3(ZrO_2)$, были использованы для оценки эффективности «внедрения» наночастиц Al_2O_{3f} в структуру кобальтовой связки и прогнозирования конечных свойств материала на стадии «конструирования» [1]. При этом исходили из предположения, что внедренные в прослойку связующего наночастицы способствуют уменьшению ее толщины, дисперсно упрочняют ее на фрагментарном уровне, подавляют рост карбидного зерна и, как результат, обеспечивают прирост прочности твердосплавных композитов в целом.

Однако, задача оптимизации состава и получения качественного материала не может быть решена только за счет повышения начальной плотности упаковки [2], моделирование структуры и свойств гетерогенных полидисперсных твердосплавных композитов требует учета как геометрических, так и энергетических факторов, определяющих направленность и интенсивность протекания процессов массопереноса при спекании. Реальная структура зачастую кардинально отличается от модельной. Поэтому, в соответствии с предлагаемым в работе подходом, задача прогнозирования разбивается на две подзадачи:

- моделирование плотности упаковки исходя из соотношения объемных долей микронной карбидной (V_m) и нанодисперсной (V_f) фракции и их средних размеров (d_m, d_f) ;

- моделирование процессов спекания с учетом различий в кинетике массопереноса.

Предлагаемая стереологическая модель представляет из себя четверку потройно касающихся друг друга матричных частиц (WC) одного размера. Частицы карбидной фазы при моделировании условно приняты сферическими. Центры этих шаров являются вершинами тетраэдра, ребра которого образованы радиусами R_i (рис. 1).



Рис. 1. Упаковка карбидных частиц (d_m) : а) – схема упаковки; б) – геометрическая модель бимодальной системы d_m (WC) – нанодобавки керамики d_f (Al₂O_{3f}, ZrO_{2 f})

Единичный объем (V_c) фрагмента такой структуры с бимодальным распределением частиц по размерам (\overline{d}_m , \overline{d}_f) может быть определен исходя из соотношения: $V_c = N_m v_m + v_p$, где N_m - число карбидных частиц; v_{mb} – средний объем карбидных частиц. Объем пустот (v_p) между карбидными частицами исходя из известных положений стереологии можно принять равным $v_p = 0.20776 \cdot \left(\frac{\overline{d}_m}{2}\right)^3$. Такое моделирование структуры порошковых материалов считается приемлемым с учетом известных допущений и поправок, учитывающих «неправильную» форму

приемлемым с учетом известных допущений и поправок, учитывающих «неправильную» форму частиц (зерен) с помощью полуэмпирических коэффициентов. Общий объем тетраэдра образованного центрами сфер определяется:

$$V_T=\frac{D_m^3}{12}\sqrt{2},$$

где длина ребра определяется диаметром матричных частиц (карбидов) $D_m = 2R_m$.

Пористое (незаполненное) пространство (v_p) между сферами ограничено (заключено) между поверхностями секторов (A_m), с объемом сектора V_s – рис. 16. Объем поры V_p в этом случае геометрически определяется по формуле $V_p = V_T - 4V_s$.

В качестве варианта решения задачи повышения плотности предлагается заполнить поровое пространство дополнительной фазой из наночастиц с количеством N_f . Объем нанофазы должен быть равен объему пустот, т.е $v_p = N_f v_f$, где v_f объем наночастицы. Однако, это условие невыполнимо практически, поскольку вторичная плотная упаковка из наночастиц образует свои собственные пустоты v_{pf} (рис. 16), т.е. N_f должно быть уменьшено до N_f^* на объем v_{pf} который

предлагается приравнять объемной доле металлического связующего $v_b = v_{pf} = 0.20776 \cdot \begin{pmatrix} d_f \\ 2 \end{pmatrix}$.

Количество частиц N_f^* можно рассчитать по аналогии исходя из приведенных выше простых соотношений. Исключение остаточной пористости v_{pf} между наночастицами можно технологически обеспечить нанесением покрытий связки на карбидные зерна. В реальном твердосплавном композите металлическая прослойка связки (толщиной $h = R_{pc} - R_m$), кроме того, позволяет реализовать механизм жидкофазного спекания. При таком подходе к решению задачи моделирования структуры композита обеспечивается его максимальная плотность.

Необходимый объем композитных порошковых частиц V_{pc} , объем плакирующего слоя V_h и его толщину h при известном размере исходной карбидной частицы R_m (необходимых для заполнения пустот, пористого пространства секторов) можно определить из простых геометрических соображений:

$$V_{pc} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R_{pc}^3$$

$$407$$

$$V_h = \frac{4}{3} \cdot \pi \left(R_{pc}^3 - R_m^3 \right)$$

Тогда размер композиционной частицы покрытой слоем связки:

$$R_{pc} = \sqrt[3]{\frac{3V_h}{4\pi} + R_m^3}$$

В конечном итоге численные значения этих параметров композиционной частицы необходимы для практического определения необходимой толщины слоя покрытия из металласвязки на порошки карбидов, то есть для выбора и назначения технологических режимов изготовления (нанесения) покрытий различными методами. В процессе гомогенизации при спекании формируемая не только карбидный «каркас», но образуется и тонкая прослойка связующего, которая обеспечивает надежное «соединение» карбидных зерен, высокие прочностные свойства (Е, σ_в, HRC, K_{1c}).

Особенностью предлагаемого в работе подхода к определению плотности упаковки является учет различий в кинетике уплотнения и массопереноса у частиц крупнокристаллической и субмикронной составляющей. При этом предполагалось (исходя из физических соображений), что при спекании в связующем формируется металлокерамический слой из наночастиц. Используя уравнения из геометрической модели разработанной ранее [1, 3] для *WC-Co-нано* $Al_2O_3(ZrO_2)$ можно определить оптимальные объемные области добавок модифицирующих наночастиц при различных соотношениях средних размеров d_m/d_f и объемных долей частиц v_m/v_f . Полученные в соответствии с геометрической моделью расчетные выражения позволили предварительно рассчитать количество добавок наночастиц, необходимое для получения материалов с наибольшей плотностью упаковки. Оценочные расчеты производились для размеров частиц карбидной фазы в диапазоне d_m (WC) от 0,5 до 3мкм и размеров керамических наночастиц d_f от 0,008 до 0,1 мкм, используемых в экспериментальной части работы. В частности, при размерах частиц $d_m = 3$ мкм; $d_f = 80$ нм, необходимая концентрация добавок наночастиц в состав смеси составила $V_f = 0,1$ или около 0,3 % масс. (с учетом полуэмпирических поправочных коэффициентов).



Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения наноструктурированного твердого сплава

В совокупности результаты расчетных (по модели) и экспериментальных исследований (методами растровой электронной микроскопии в сочетании с использованием поэлементного анализа) позволяют реализовать требуемые (прогнозируемые) параметры микроструктуры с достаточно высокой однородностью распределения фазовых составляющих (зерен карбидов вольфрама, титана, карбонитрида, прослойки металла-связки и модифицирующих добавок наночастиц) по объему твердосплавного композита (рис. 2).

Результаты поэлементного анализа свидетельствуют о том, что при спекании наночастицы оксида алюминия, равномерно растворяясь в кобальте, образует тонкую металлокерамическую прослойку разделяющую зерна карбида вольфрама

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00508).

1. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М. Конструирование и исследование твердосплавных и керамических композитов, модифицированных наночастицами// Перспективные материалы, №5, 2012, с. 76-88.

2. A. Luque. Geometrical Monte Carlo model of liquid – phase sintering // Mathematics and Computers in Simulation. 80 (2010) P. 1469-1486.

3. Расчет структурных параметров композита *WC*−*Co*−*Al*₂*O*₃−нано. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2013619250 от 30 сентября 2013 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

Бадамшин И.Х.

Россия. ФГОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет, adbadamshin@ugatu.ac.ru

Possibility of theoretical determination of elastic characteristics of nanocomposites and their components, carbon nanotube, graphen and silicen is shown. Appropriate accordance with experiment results other authors is received. Elaborated method is able for using for computing modeling of monoand polycrystals materials under conditions of experimental data absence.

Key words: modulus of elasticity, monocrystal, carbon nanotube, graphen, silicen, nanocomposite.

Существующие методы расчёта на прочность элементов конструкций основаны на теории упругости механики деформируемого твёрдого тела, которая, в свою очередь, базируется на гипотезе сплошности среды и эмпирических исходных данных.

Исследованиями в области физики твёрдого тела показано, что в основе прочности твёрдых тел лежит равновесие межатомных сил притяжения и отталкивания между зарядами кристаллической решётки.

Применение этого фундаментального свойства материалов позволяет развить методы расчёта на прочность конструкций и перейти в модели поведения материалов от гипотезы сплошности среды к учёту сил межатомного взаимодействия на уровне элементарной атомной ячейки. Такой подход открывает новые возможности теоретически рассчитывать прочностные, упругие и теплофизические характеристики элементов конструкций, в которые входят: модуль упругости, коэффициент Пуассона, предел упругости, предел текучести, коэффициент теплового расширения, коэффициент теплопроводности, являющиеся исходными данными в расчёте напряжённо-деформированного состояния деталей.

Модуль упругости Е рассчитывается для элементарной атомной ячейки по теоретической формуле [1], основанной на электростатической природе упругости и выведенной из законов Кулона и Гука

$$E=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0r^2a_0^2},$$

где $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$, Кл – величина взаимодействующих зарядов, равная заряду электрона; $\pi = 3,14$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл²/Нм² – электрическая постоянная; r – расстояние между взаимодействующими зарядами (зависящее от a_0 и кристаллографического направления); a_0 – период кристаллической решетки.

Результаты теоретического расчёта модуля упругости получены для монокристаллов металлов, карбидов, нитридов, интерметаллидов, входящих в состав жаропрочных сплавов лопаток турбин, а также для углеродных нанотрубок – компонентов нанокомпозитов.

Коэффициент Пуассона рассчитывается по теоретической формуле [2], основанной на электростатической природе упругости и выведенной из закона Кулона. Определяется величина поперечной деформации монокристалла в условиях кубической симметрии при заданной относительной продольной деформации $\varepsilon_x = 0,1$

$$\varepsilon_{\circ} = \left| \Delta \dot{a}_{0} / \dot{a}_{0} \right| = \left| 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{k^{2}} \left(\frac{1}{0,953^{2}} - 1 \right)}} \right|,$$

где $k = 1 + k_{\rm crp}N_{\rm op6}$, $k_{\rm crp}$ – коэффициент, учитывающий тип структуры монокристалла; $N_{\rm op6}$ – среднее число незаполненных орбиталей внешней электронной оболочки атома; Δa_0 , a_0 – соответственно изменение и величина периода кристаллической решетки.

Затем определяется коэффициент Пуассона монокристалла

$$v = \epsilon_y / \epsilon_x$$
.

Тангенциальная составляющая *предела упругости* при сдвиге в элементарной атомной ячейке монокристалла рассчитывается по теоретической формуле [3]

$$\tau_{\max} = \frac{e^2}{a_0^2 \pi \varepsilon_0 \dot{A}} (1 - \cos^2 \gamma_{\max}) \cos(\frac{\pi}{2} - \gamma_{\max}),$$

где γ_{max} – максимальный угол сдвига, соответствующий пределу упругости; *А* – площадь сдвига.

Выведены математические зависимости для определения коэффициентов теплового расширения и теплопроводности, позволяющие на этапе проектирования проводить тепловой и термопрочностной анализ композиций материалов и покрытий лопаток турбин.

Получены результаты расчета упругих и прочностных характеристик для: матриц эвтектических композитов на основе Ni, Fe, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; армирующих фаз типа TaC, NbC, соответствующих результатам экспериментов других авторов с погрешностью от 0,5 до 19,5 %. Эти результаты являются начальным этапом оценки напряженно – деформированного состояния рабочей лопатки турбины.

Установлено, что теоретически рассчитанный модуль упругости монокристалла никеля в направлении (001) совпадает с экспериментальными значениями модуля упругости монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов с погрешностью от 0,9% до 7,8%.

Исходные расчётные данные формируются в условиях существенного сокращения дорогостоящих экспериментов, что значительно снижает экономические и временные затраты в процессе проектирования лопаток газовых турбин.

Адекватность модели, подтверждённая на примерах жаропрочных композиций материалов [4,5,6,7], позволяет прогнозировать упругие характеристики наноструктур на основе углерода и кремния. В частности, результаты расчёта модуля упругости монокристаллов углерода, кремния и германия со структурой типа алмаз приведены в таблице 1.

		Т	абл.1	
Наименование элемента	Величина	Величина модуля упругости, ГПа		
и направление действия				
нагрузки	расчетна	экспериментальн	%	
	R	ая		
С (алмаз) (001)	912,2	1052	-	
$\langle 110 \rangle$	1596	1162	13,3	
(111)	1460	1202	37,	
поликристалл	1323	1141	3	
r r			21,	
			5	
			16	
Si (001)	130,2	131	-0,6	
$\langle 110 \rangle$	227,8	175	30,	
(111)	208,4	199	1	
поликристалл	188,8	162,7	4,7	
1				
			16	
Ge $\langle 001 \rangle$	81,0	102	-	
$\langle 110 \rangle$	141,8	137	20,5	
$\langle 111 \rangle$	129,8	155		
поликристалл	117,5	132,3	3,5	
			-	
			16,3	
			-	
			11,2	

В частности, график изменения модуля упругости в зависимости от температуры для поликристалла германия приведен на рис. 1.



Из табл. 1 и рис. 1 видно, что результаты расчёта модуля упругости для C, Si, Ge имеют удовлетворительную сходимость с результатами экспериментов других авторов [8]. Это позволяет прогнозировать свойства наноструктур на основе C и Si.

Так, определены упругие характеристики для графена (углеродной нанотрубки) со структурой, приведённой на рис. 2 [9].



Рис. 2 Развёртка углеродной нанотрубки [9].

В частности, теоретический график изменения модуля упругости в зависимости от температуры для графена в направлении вектора r₁ (или r₂) приведен на рис. 3.



Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости

Аналогично для силицена, имеющего структуру, показанную на рис. 4 [10], также определены упругие характеристики.



Рис. 4. Структура силицена [10].

Так, теоретический график изменения модуля упругости в зависимости от температуры для силицена в направлении вектора r₁ (или r₂)приведен на рис. 5.



Рис. 5. Температурная зависимость модуля упругости силицена. Выводы

1. Заложена основа методики моделирования кристаллической структуры и упругих свойств монокристаллов.

2. Разработанный метод позволяет использовать его для компьютерного моделирования материалов в условиях ограниченного объёма экспериментальных данных.

3. Разработанный метод позволяет рассчитывать упругие, прочностные, физические и теплофизические характеристики бездефектных монокристаллов.

4. Зная соответствующие характеристики нанообъёма монокристаллов, можно прогнозировать свойства нанокомпозитов. В частности, можно оценить упругие, прочностные, физические и теплофизические характеристики композиции, состоящей из атомных слоёв графена и силицена.

Литература.

1.Бадамшин, И.Х. Способ определения модуля упругости [Текст] / И. Х. Бадамшин: Пат.2226266 РФ, МПК7 G 01 N 3/00. Заявлено 06.05.2002; Опубл.27.03.2004, Бюл.№ 9.

2.Бадамшин И.Х. Способ определения коэффициента Пуассона монокристаллов / И. Х. Бадамшин: Пат.2289114 РФ, МКИ6 G01N 3/00.Заявлено 22.04.2005;Опубл.10.12.2006,Бюл.№ 34.

3.Бадамшин И.Х. Способ определения предела упругости монокристаллов/ И. Х. Бадамшин: Пат. 2235986 РФ, МПК⁷ G01N 3/00.Заявлено 20.03.2007; Опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

4. Бадамшин И. Х. Расчет упругих, прочностных и теплофизических характеристик монокристаллических сплавов и нанокомпозитов, предназначенных для лопаток газовых турбин, Авиадвигатели XXI века [Электронный ресурс]: материалы конф.- Электрон. дан.- М.:ЦИАМ, 2010г. – 1696 с. (С.692-695)

5. Бадамшин И. Х. Моделирование упругих характеристик нанокомпозитов и нанотрубок / Композиты и наноструктуры. Москва, 2011, №1, С.18-23.

6. Бадамшин И. Х. Прочность элементов конструкций из эвтектических композитов на основе электростатической природы упругости / И. Х. Бадамшин // Вестник УГАТУ. – Уфа, 2010. – Т 14, № 2(37).– С.60 – 64.

7. Бадамшин И. Х. Расчёт модуля упругости поликристаллов / И. Х. Бадамшин // Вестник УГАТУ. – Уфа, 2007. Т. 9, № 1(19). С. 180 – 181.

8. Свойства элементов. В двух частях. Ч.1. Физические свойства: Справочник. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.

9. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы 21 века. – М. Техносфера, 2003.- 336с.

10. http://www.nkj.ru/news/20641/.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИСХОДЯЩИХ В РАСПЛАВЛЕННОМ СПЛАВЕ ВУДА Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

Россия, Уральский институт ГПС МЧС России, Уральский государственный аграрный университет, NMBarbin@mail.ru

THERMODYNAMIC MODELLING THERMAL PROCESSES OF THE WOOD ALLOY IN VARIOUS CONDITIONS Barbin N.M. Tibing L.V. Tanation D.L. Alarger S.C.

Barbin N.M., Tikina I.V., Terent'ev D.I., Alexeev S.G.

Concentration and temperature dependences of the content of components of the Wood alloy of are calculated by the method of thermodynamic modelling (soft TERRA) in approach to the model of ideal solutions of interaction products. Computer simulation is spent at temperatures from 300 to 3000 K

Сплавы на основе свинца являются перспективными теплоносителями для использования в ядерных энергетических установках [1]. Сплав Bi-Pb-Sn-Cd (сплав Вуда) находит широкое применение в лабораторной практике и в различных областях техники в качестве теплоносителя, припоя, жидких контактов, полупроводниковой техники, для пайки различных металлов. Также этот сплав применяется для изготовления моделей, заливки металлографических шлифов, используется в электротехнике, системах пожарной сигнализации (плавкие предохранители) и медицине, прецизионном литье, в качестве выплавляемых стержней при изготовлении полых тел способом гальванопластики [2-4]. Сплав Вуда слабо исследован как экспериментально, так и с применением модельных представлений [5]. В литературе практически нет данных о термодинамических характеристиках данного расплава, а существующие данные имеют существенные расхождения. В данной работе для исследования физико-химических процессов происходящих в сплаве Вуда при нагревании применяли метод термодинамического моделирования [6,7].

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [6]. Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

Одной из наиболее эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, являющийся дальнейшим развитием пакета программ ASTRA [6]. Расплав Bi-Pb-Sn-Cd представлен моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия (модель ИРПВ [7]), в состав которого входят конденсированные Bi, Pb, Sn, Cd, а также наночастицы состоящие из двойных и тройных интерметаллидов. При термодинамическом моделировании концентрации интерметаллидов в расплаве определяются равновесным состоянием всей системы. Термодинамические функции индивидуальных веществ взяты из баз данных ИВТАНТЕРМО, TERRA, ASTRA, HSC Chemistry. Термодинамические функции двойных и тройных интерметаллидов отсутствующие в базах данных взяты из работы [8]

Результаты и обсуждение

На рисунке приведен равновесный состав конденсированной фазы сплава Bi(42,0%)+Pb(30,6%)+Sn(10,0%)+Cd(7,4%) в интервале температур 300-3000К.

При общем давлении 1 атм в металлическом расплаве кроме Bi, Pb, Sn, Cd присутствуют различные интерметаллиды. Температурная зависимость концентраций компонентов сплава сложна и не линейна. Их содержание в расплаве при **500K** составляет (мольн. доли): Pb- 3,451*10⁻¹, Bi – 2,944*10⁻¹, Sn – 1,247*10⁻¹, BiPb – 7,413*10⁻², PbSn – 6,382*10⁻², Cd₃Bi₂ – 5,807*10⁻², SnBi – 2,697*10⁻², Pb₃Bi- 1,074*10⁻², PbSn₃ – 9,977*10⁻⁴, Sn₃Bi – 5,407*10⁻⁴, PbBi₂Sn₂ – 3,990*10⁻⁴, Pb₃Bi₄- 3,076*10⁻⁴, Cd-2,9885*10⁻⁴, Bi₂Sn₃ – 1,524*10⁻⁴,Sn₂Bi₄ – 1,264*10⁻⁴, Bi₇Pb – 1,258*10⁻⁴,CdSn – 9,727*10⁻⁵, Sn₄Bi₂ - 2,089*10⁻⁵, Bi₇Pb₃ – 1,091*10⁻⁵,Sn₅Bi – 1,032*10⁻⁵; **при 1500K**: Pb- 3,854*10⁻¹, Bi – 3,288*10⁻¹, Sn – 1,581*10⁻¹, Cd₃Bi₂ – 5,308*10⁻², BiPb – 3,184*10⁻², PbSn – 2,624*10⁻², Pb₅Bi₄Sn₄ - 5,140*10⁻³, Pb₃Bi- 5,571*10⁻³, SnBi – 4,487*10⁻³, Cd-6,531*10⁻⁴, PbSn₃ – 8,531*10⁻⁵, CdSn – 8,072*10⁻⁵, Sn₃Bi – 1,559*10⁻⁵, PbBi₂Sn₂ – 9,527*10⁻⁶; **при 2500K**:Sn – 9,289*10⁻¹, Pb – 3,280*10⁻², Bi – 2,837*10⁻², PbSn – 7,762*10⁻³, SnBi – 1,264*10⁻³, PbSn₃ – 6,011*10⁻⁴, Cd – 1,282*10⁻⁴, Sn₃Bi – 1,028*10⁻⁴, BiPb – 1,08*10⁻⁴, BiPb – 1,028*10⁻⁴, BiPb – 1,08*10⁻⁵, Sn₃Bi – 1,059*10⁻⁵, PbBi₂Sn₂ – 9,527*10⁻⁶; **при 2500K**:Sn – 9,289*10⁻¹, Pb – 3,280*10⁻², Bi – 2,837*10⁻⁵, PbSn – 7,762*10⁻³, SnBi – 1,264*10⁻³, PbSn₃ – 6,011*10⁻⁴, Cd – 1,282*10⁻⁴, Sn₃Bi – 1,028*10⁻⁴, BiPb – 1,089*10⁻⁴, CdSn – 2,792*10⁻⁵



Рис. Равновесный состав металлической фазы для сплава Bi-Pb-Sn-Cd при p=1 атм.

Повышение температуры от 500 до 1500К ведет к небольшому увеличению концентрации Ві, Pb, Sn, Cd вследствии термической диссоциации интерметалиидов. При 1500К концентрация интерметаллидов Cd_3Bi_2 , Pb_3Bi_4 , Bi_2Sn_3 , Sn_2Bi_4 , Bi_7Pb , Sn_4Bi_2 , Bi_7Pb_3 , Sn_5Bi меньше 10^{-5} мольных долей вследствии их термической диссоциации. Интерметаллиды Cd_3Bi_2 , BiPb, PbSn, Pb_3Bi, SnBi, PbSn_3, CdSn, Sn_3Bi PbBi_2Sn_2 присутствуют в металлическом расплаве и их концентрация уменьшается вследствии термической диссоциации.

При дальнейшем увеличении температуры до 2500К концентрация Sn увеличивается, а концентрация Pb, Bi, Cd уменьшается вследствии их испарения из сплава. При 2500К концентрация интерметаллидов Cd_3Bi_2 , Pb₃Bi меньше 10^{-5} мольных долей. В температурном интервале 1500-2500К концентрация интерметаллидов PbSn₃ и Sn₃Bi имеет сложную зависимость, а концентрация PbSn, SnBi, BiPb, CdSn понижается. В температурном интервале 800-1900К происходит образование тройного интерметаллида Pb₅Bi₄Sn₄, его концентрация увеличивается соответственно от 4,197*10⁻⁵ до 2,824*10⁻² мольных долей.

Литература

- 1. Громов Б.Ф., Субботин В.И., Тошинский Г.И.// Атомная энергия. 1992. №1.с. 19.
- 2. Металлический словарь <u>http://www/metaltrade.ru</u>
- 3. Справочник по пайке. Под ред. И.Е. Петрунина. М.: Машиностроение, 2003.
- 4. Синилов В.Г. Системы охранной, пожарной и охранно-пожарной сигнализации. М.: Академия, 2006.
- 5. Parravano N., Sirovich G //Gazz.chim.ital.1912.42(1).N6.P.630.
- 6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К. Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах.- М.: Металлургия, 1994.
- 7. Моисеев Г.К., Вяткин Н.А., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Из-во ЮУрГУ, 2002.
- 8. Овчинникова И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г., Барбин Н.М.// Расплавы. 2011.№5.С83.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИНАМИКИ УСТАНОВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ В.Н. Козлов С.В. Хлопин

Россия, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, hlserg@mail.ru

Динамика установления сверхпроводящих свойств является важной характеристикой для эффективного использования материалов. В данной работе рассматриваются математические модели для исследования динамики процессов установления рабочих режимов сверхпроводящих материалов. В предлагаемой модели учтены основные конструктивные свойства сверхпроводящих материалов, созданных на основе применения различных сплавов ниобия. В данном исследовании рассматривается станнид ниобия Nb₃Sn. Одной из проблем внедрения технологии сверхпроводящих линий является технологическая особенность, связанная с реализацией сверхпроводящего эффекта при ее охлаждении ниже 18К. Для достижения требуемой температуры, при которой возникает явление сверхпроводимости, необходимо использовать хладагент с меньшей температурой. Наиболее доступным и стабильным хладагентом с температурой кипения 4.2К является жидкий гелий. Эти технологические особенности рассматриваемых материалов учтены в предлагаемой модели.

1. Постановка задачи. Для анализа теплового поля в сечении (пластине) сверхпроводящей линии, рассмотрим элемент, конструкция которого приведена для переходного и установившегося режимов температурного поля пластины.

Пусть выполнены следующие условия: 1). Технологическая модель конструкции сверхпроводящего элемента изображена на рис. 1; 2). Конструкция элемента экспериментального элемента использует явление сверхпроводимости ниобия при низких температурах. 3). В рассматриваемой конструкции внешняя медная оболочка исполняет конструктивную роль «носителя», а станнид ниобия используется как сверхпроводящий многоэлементный компонент с квадратными сечениями; 4). В качестве хладагента используется жидкий гелий с температурой кипения 4.2 К; 5). Жидкий гелий подается в рассматриваемую конструкцию через технологические отверстия – «1», иллюстрируемые на рис. 1.



Рис.1 Конструкция сверхпроводящего элемента

Требуется решить следующие задачи математического моделирования: 1). Разработать адекватную математическую модель исследуемого объекта для анализа динамики распределения температуры в конструкции при воздействии охлаждающего реагента в виде жидкого гелия, поступающего в элементы «2» конструкции, приведенной на рис. 1; 2). Исследовать динамику установления сверхпроводящих режимов ЛЭП на основе предложенной математической модели; 3). Предложить адекватные оценки динамики сверхпроводящих ЛЭП и сравнить эти оценки с характеристиками динамики электромагнитных и электромеханических процессов в энергетических объединениях.

2. Математическая модели, разностные задачи и схемы для исследования динамики сверхпроводящей ЛЭП. Для исследования процессов охлаждения можно использовать обобщенные двумерные дифференциальные уравнения многослойной теплопроводности [4]. Характеристики теплопроводящих свойств материалов описываются функциями кусочнонепрерывными (КНФ) или кусочно-линейными (КЛФ) функциями, корректно аппроксимирующими реальные характеристики теплопроводящих свойств [1,2,3]. Обобщенные уравнения теплопроводности представляются в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k \left(u \left(x, y, t \right) \right) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[k \left(u \left(x, y, t \right) \right) \frac{\partial u}{\partial y} \right] + f \left(x, y, t \right), U \left(0, x, y \right) = U_0 \left(x, y \right), \quad U \Big|_{(x, y) \in s} = U_s.$$
(1)

В смешанной задаче для обобщенного уравнения теплопроводности использованы следующие обозначения: u – температура; k(u(x, y, t)) – коэффициент теплопроводности; начальные условия соответствуют U(0, x, y). Краевые условия вводятся для учета эффектов $U|_{(x,y)\in s}$. Предполагается, что свойства теплопроводности по различным направлениям – изотропны.

Сущность обобщения состоит в конструктивном описании реальных коэффициентов температуропроводности (КТП) в предлагаемых базисах КНФ и КЛФ, позволяющих корректно описать эффекты изменения теплопроводящих свойств для многослойных твердых проводящих объектов. Корректное может быть представлено каноническим КНФ [Иванов Л.Л., Л. Чуа, Козлов В.Н.]

$$y = b + \alpha_0 z + \sum_{j=1}^{s} \alpha_j \frac{z - a_j}{|z - a_j|},$$
(2)

или КЛФ, представленными в кусочно-линейных базисах

$$y = b + \alpha_0 z + \sum_{j=1}^{s} \alpha_j |z - a_j|,$$
(3)

Эти функции позволяют описать коэффициенты температуропроводности как функции температуры среды. При этом для различных координат КТП имеют соответствующий вид. В рассматриваемой задаче, в процессе охлаждения образца происходит изменение теплофизических свойств теплопроводности материалов конструкции – меди и станнида ниобия. Для учета изменения этих свойств в уравнении (1) используется оператор КТП, представленный в базисе разрывных функций. Первый вариант представления КТП представлен с помощью КНФ, включая функции с разрывами первого рода [1-2]:

$$Y_{pa3}(z) = \left[y(z-\varepsilon) + y(z-\varepsilon) \right]/2$$

Для удовлетворения классическим условиям существования и единственности решений смешанной задачи (1) и контактным условиям непрерывности целесообразно аппроксимировать КНФ с применением КЛФ, обеспечивающих условия регуляризации. Аппроксимация кусочнонепрерывных функций непрерывными кусочно-линейными функциями в ε -окрестности точек разрыва необходимо использовать адекватные кусочно-линейные функций q = y(z) следующего вида

$$y = b + \alpha_0 z + \sum_{j=1}^{s} \alpha_j |z - a_j|, a_j > a_k, j > k,$$

Эти функции представляют собой возмущенные кусочно-постоянные функции, аппроксимируемые в *є*-окрестности точек разрыва линейными функциями. Возмущенные функции имеют каноническое представление [1-3]:

$$y = b + \alpha_0 z + \sum_{j=1}^{s} \alpha_j \left| z - a_j \right| + \sum_{j=1}^{\bar{s}} \beta_j \frac{z - a_j}{\left| z - \bar{a}_j \right|},$$
(2)

Графическое представление функций (2) приведено на рис. 2.



Рис. 2 Аппроксимирующие кусочно-линейные функции Для данного вида аппроксимации необходимо в *є*-окрестности разрыва провести

локальную аппроксимацию в окрестности точек разрыва. Возможны следующие варианты локальной аппроксимации функций в окрестности точек разрыва: в левой точке (в точке разрыва функция принимает значение $Y_{pee}(z) = y(z-\varepsilon)$), в правой точке (в точке разрыва функция равна $Y_{pee}(z) = y(z+\varepsilon)$) и центральной точке (в точке разрыва функция имеет значение $Y_{pee}(z) = [y(z-\varepsilon)+y(z+\varepsilon)]/2$). Примеры кусочно-линейной аппроксимации иллюстрируются на рис. 3.



Рис. 3 Линейная аппроксимация кусочно-непрерывной функции.

Для аппроксимации разрывных кусочно-постоянных функций на интервале можно использовать общий канонический вид кусочно-линейного оператора (2). Пример аппроксимации кусочно-постоянной функции на интервале приведен на рис. 4.



Рис. 4 Пример аппроксимации кусочно-непрерывной функции (а) кусочно-линейной функцией (б)

На основе уравнения (1) для условия учета нелинейного характера коэффициента теплопроводности от температуры φ_5 можно сформулировать разностную схему

$$u_{m,k}^{n+1} = u_{m,k}^{n} + \frac{\tau}{h_{x}^{2}} \Big(\varphi_{5}^{x} \left(u_{m+2,k}^{n} \right) - 2\varphi_{5}^{x} \left(u_{m+1,k}^{n} \right) + \varphi_{5}^{x} \left(u_{m,k}^{n} \right) \Big) + \frac{\tau}{h_{y}^{2}} \Big(\varphi_{5}^{y} \left(u_{m,k+2}^{n} \right) - 2\varphi_{5}^{y} \left(u_{m,k+1}^{n} \right) + \varphi_{5}^{y} \left(u_{m,k}^{n} \right) \Big) + \tau f_{m,k}^{n},$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, n = 0, 1, \dots, N - 1.$$
(3)

Для проверки корректности сформулированной разностной схемы выполнено численное моделирование физического объекта – сверхпроводящего элемента различных систем, а также приведено сравнение результатов моделирования на основе метода конечных разностей (МКР) с результатами, полученными методом конечных элементов (МКЭ). Для анализа тепловых процессов используется расчетная модель, соответствующая геометрическому представлению, приведенному на рис. 5, которое сформировано с учетом медной оболочки и ниобиевого проводящего слоя. На границах рассматриваемого элемента конструкции выполнены соответствующие краевые условия, иллюстрируемые на рис. 5.

Геометрические размеры пластины имеют следующий вид: размеры внутренней пластины – $(0.5 \text{ м} \times 0.5 \text{ м})$, внешней пластины $(1 \text{ м} \times 1 \text{ м})$. Внешний контур изготовлен из меди, внутренний – из ниобия. Будем считать, что на границе материалов выполняется условие идеального контакта. В начальный момент времени, пластина равномерно нагрета до 300 К. Верхняя и нижняя стенки термоизолированы, т.е. выполнено граничное условие второго рода $\partial u / \partial x = 0$. В процессе моделирования температура левой стенки поддерживается постоянной, равной 300 К, а

температура правой стенки понижается до 10 К, т.е. происходит охлаждение жидким гелием. Предполагается, что охлаждение гелием происходит в условиях идеального контакта. Характерной особенностью объекта является коэффициент теплопроводности для медной и ниобиевой частей пластин и нелинейный характер его изменения. Значения коэффициентов теплопроводности даны в табл. 1.



Рис. 5 Схема сечения сверхпроводящей линии электропередач. К анализу многослойной среды сверхпроводящей линии электропередач

Т	ิ๊กกี		n 1
L	av	лиц	a 1

U, к	4	10	20	40	80	150
Nb ₃ Sn λ , <i>Bm</i> /м·κ	140	290	250	95	58	53
Cu λ , <i>Bm</i> /м·к	16200	24000	10800	2170	560	429

3. Результат вычислительного эксперимента.

В процессе моделирования использованы соответствующие коэффициенты теплопроводности методами кусочно-постоянного интерполирования и операторы типа $y(z) = \varphi_5(u)$ для меди и ниобия методами кусочно-постоянного и кусочно-линейного интерполирования путем интегрирования, графики которых представлены на рис. 6.а и рис. 6.б, соответственно.



Рис. 6. К характеристикам операторов для сверхпроводящих линий электропередач

В результате моделирования получены процессы изменения температуры при охлаждении пластины и стационарному тепловому полю. На рис. 7 представлены данные по полям температур для различных временных слоев. Для 1000-го временного слоя ($\tau = 10^{-4}$ с.) состояние температурного поля в сечении представлено на рис. 7.а, а на рис. 7.е – в трехмерном пространстве. В рассматриваемый момент времени происходит начало охлаждения внешней пластины (медь).

На рис. 7.6 и рис. 7.ж представлено температурное поле на 20000-ом



временном слое ($\tau = 2 \times 10^{-3}$ с.). При этом наблюдается охлаждение двух материалов с различными теплопроводящими свойствами (медь и ниобий) для одинаковой температуры по фронту. Соответствующее трехмерное представление температурного поля в данном временном сечении приведено на рис. 7.ж.

Рис. 7.в и рис. 7.з приведены процессы на временном слое с номером 160000 ($\tau = 1.6 \times 10^{-2}$

с.). На данном этапе наблюдается немонотонный характер охлаждения, которое можно назвать явлением типа «обтекания» тепловой волной тела с меньшим коэффициентом теплопроводности. В трехмерном пространстве (рис. 7.3) наблюдается «выпуклость вверх» изменения температуры для ниобия (внутренняя часть исследуемого объекта энергетической системы).

Дальнейшие исследования (рис. 7.г и рис. 7.и) иллюстрируют изменение температурного поля на 500000-ом временном слое ($\tau = 5 \times 10^{-2}$ с.), для которого характерен «выход» внешней пластины на стационарный тепловой режим (медь). Аналогичная характерная картина теплового распределения сохраняется для 1000000-го временного слоя ($\tau = 1 \times 10^{-1}$ с.). При этом тепловое распределение дано на рис. 7.к.

Для рассматриваемого временного слоя характерно достижение стационарного теплового состояния для обоих элементов конструкции линий передач энергетической системы.

На рис. 8 представлено сравнение полученных данных (слева) с данными, которые были получены в результате моделирования данной задачи в лаборатории CompMech СПбГПУ, выполненные в пакете ANSYS (справа).



Рис. 8. Сравнение вычислительных экспериментов на основе разработанных разностных схем с результатами моделирования с применением ANSYS

В табл. 2 представлены данные по значениям температуры в различных точках с координатами [x, y] для стационарного состояния, полученные методом конечных элементов (МКЭ) и методом конечных разностей (МКР).

Сравнение данных, полученных по МКЭ, позволяют установить совпадение результатов расчетов на основе разработанных вариантов МКР, что

							1 аолица 2
Х	1	-1	-0.6	0.5	0.25	0.45	0.995
Y	0.5	0.5	0.975	1	1	0.9975	-0.50
и(МКЭ)	300	10	11.120	28.040	26.125	63.105	15.018
u(MKP)	300	10	11.8145	28.2029	26.3765	63.1569	15.4431

позволяет рекомендовать предлагаемые процедуры для анализа тепловых процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В.Н., Хлопин С.В. Обобщенные модели и разностные схемы теплопроводности. // Издательство Политехнического университета. СПб.: 2009. – 157 с.

2. Козлов В.Н., Хлопин С.В. Управление энергетическими системами. Часть 4: Обобщенные модели и разностные схемы теплопроводности. // Изд-во Политехн. ун-та. СПб.: 2008. – 136 с.

3. Козлов В.Н., Магомедов К.А., Хлопин С.В. Нелинейные модели и разностные задачи теплопроводности. // Изд-во Политехн. ун-та. СПб.: 2008. – 290 с.

4. Козлов В.Н., Магомедов К.А. Негладкие операторы и распределенные системы. Модели теплопроводности. Изд.-во СПбГПУ. СПб.: 2003.– 196 с.

ПРОГНОЗ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА АТОМНОМ УРОВНЕ В СОЧЕТАНИИ С ПРОВЕРКОЙ ПРОГНОЗОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ Липницкий А.Г., Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Неласов И.В., Манохин С.С, Аксенов Д.А., Во Зуй Дат, Савельев В.Н., Полетаев Д.О., Картамышев А.И., Ткачев Е.С., Боев А.О. Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»), lipnitskii@bsu.edu.ru

Компьютерное моделирование материалов на атомном уровне представляет научные исследования, направленные на дизайн новых материалов с заданными свойствами и является активно развиваемым направлением мировой науки. В этом направлении решены многие задачи разработки математического аппарата и создания компьютерных программ для описания структуры и расчета характеристик моделируемых материалов. Например, пакет lammps [http://lammps.sandia.gov], разрабатываемый с широким участием научного сообщества и используемый специалистами во многих странах, включая Россию. Вместе с тем, остается проблема повышения точности имитационного моделирования взаимодействий между атомами для соответствия задаче дизайна новых материалов с заданными свойствами. В докладе представлен обзор современных достижений в прогнозе свойств металлических материалов методами атомистического моделирования на примере работ авторов доклада и обсуждается обоснование достоверности результатов моделирования на основе сопоставления результатов моделирования на основе сопоставления результатов моделирования и электронно-микроскопических исследований структуры материалов.

Обсуждается новая термодинамическая модель для прогноза распределения атомов примесей между твердым раствором и включениями вторичных фаз в зависимости от температуры и средней концентрации атомов примеси в материале. Достоверность прогноза в рамках модели показана на примере структуры включений карбидов Ti-C и нитридов Ti-Si в ГПУ титане, который подтвержден в электронно-микроскопических исследованиях этих включений в а-титане.

Предлагается новая модель для исследования границ зерен общего типа методом молекулярной динамики с использованием периодических граничных условий. На примере меди показано, что, в отличие от границ зерен специального типа, атомная структура границ зерен общего типа в модели обеспечивает реализацию механизма зернограничной диффузии (предположительно, коллективное смещение атомов) без введения вакансий и межузельных атомов в хорошем согласии с экспериментальными данными. Установлены диффузионные характеристики границ зерен общего типа в условиях сегрегации атомов примеси на примере границ зерен ниобия в бинарной системе Nb-Cu. Получен прогноз влияния меди на ускорение самодиффузии в границах зерен ниобия. Прогноз подтвержден в экспериментах по диффузионному отжигу многослойного композита, содержащего границы раздела Cu/Nb.

На примере атомистического моделирования системы Cu-Nb показано, что в наноламинате Cu/Nb тройные стыки, формируемые границей зерна в ниобии и межфазной границей Cu/Nb с ориентацией, близкой к ориентации Курдюмова-Закса, устойчивы по отношению к изменению углов в тройном стыке, благодаря анизотропии энергии границы Cu/Nb и ее отрицательному знаку вблизи ориентации Курдюмова-Закса. Обнаруженный механизм устойчивости тройного стыка может быть использован для понимания стабильности слоевой структуры наноламинатов, образующихся из поликристаллических слоев металлов.

Из результатов «первопринципных» расчетов энергий образования комплексов точечных дефектов, формируемых вакансией, атомом водорода и атомом углерода в ГЦК решетке алюминия, показано, что в алюминии возможно образование вакансий с отрицательной энергией образования, если вакантный узел образуется в кристаллической решетке как составная часть формирования комплекса из трех точечных дефектов: атом углерода – атом водорода – вакансия. Отрицательный знак энергии образования вакансии означает, что такие вакансии являются элементом структуры кристаллического материала и могут приводить к его распуханию при одновременном воздействии водорода и углерода. Обнаруженный новый механизм распухания в алюминии требует дальнейшего изучения его возможного проявления также в других металлах в связи с проблемой водородного охрупчивания.

Обсуждаются существующие проблемы и перспективы повышения точности имитационного моделирования взаимодействий между атомами для соответствия задаче дизайна новых материалов с заданными свойствами.

КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ. Г.В. Пруцков, М.В. Ковальчук, Э.М. Пашаев, И.А. Субботин, М.А. Чуев*, С.Н. Якунин, В.В. Квардаков, И.А. Лихачёв Россия, НИЦ «Курчатовский Институт», prutskov@zoho.com *Россия, Физико-технический институт РАН

С учётом тех сложных задач, которые ставит перед собой современное материаловедение, вопросы контроля качества многослойных наноразмерных структур становятся всё более актуальными. Помимо структурного качества отдельных слоёв, особый интерес вызывает состояние межграничных областей, наличие и размеры шероховатостей и др.

В работе продемонстрированы возможности рентгеновских методов диагностики (дифрактометрия, рефлектометрия и др.) многослойных периодических и непериодических гетерокомпозиций. В ряде случаев с целью достижения объективной информации были использованы результаты электронномикроскопических измерений.

Структуры вида InP/AlGaAs/InGaAs/InGaAs/InAlAs и Si/EuO/Al изучались как рентгеновскими, так и электронно-микроскопическими методами. Рентгеновская дифрактометрия высоко разрешения позволила восстановить структурные профили исследуемых образцов по глубине, проанализировать кристаллическое качество выращенных гетерослоёв, исследовать межграничные области как между подложками и эпитаксиальными слоями, так и между различными слоями гетероструктуры, обнаружить дефекты кристаллической решётки, такие как разориентация слоёв и подложек, наличие «паразитных» фаз. Дополнительные данные, полученные при анализе кососимметричных дифракционных отражений дали возможность уточнить реальную структуру образцов.

Применение метода рентгеновской рефлектометрии позволило восстановить профили распределения электронной плотности по глубине исследованных гетеросистем. Эти измерения позволили уточнить структуру образцов, оценить плотность слоёв, проанализировать межграничные области, дать оценку шероховатости слоёв.

Наряду с рентгеновскими методами для исследования гетероструктур в ряде случаев применялись электронная микроскопия и микроанализ, что дало возможность сравнить данные по структуре образцов, полученные этими методами. Были установлены несовершенства выращенных эпитаксиальных слоёв, например, различная структура отдельных частей слоёв, неоднородный рост слоёв с накоплением атомов определённого сорта на границах и др. Микроанализ позволил установить «паразитные» фазы, присутствие которых было отмечено по рентгеновским данным.

Совместный анализ данных, полученных различными методами, имеющих разную природу, позволил восстановить реальную структуру слоёв исследованных образцов, которые по технологическим данным роста, предполагались быть однородными. Было показано, что слои гетерокомпозиций в реальности состояли из ряда подслоёв. При этом были обнаружены переходные слои как между гетерослоями, так и между различными подслоями внутри самого слоя. Проведённые исследования позволили дать рекомендации по улучшению технологии выращивания эпитаксиальных слоёв, содержащих более резкие границы, необходимые для получения высоких магнито-транспортных и электрофизических характеристик структур. Сопоставление рентгеновских данных и данных электронной микроскопии позволило уточнить методики анализа структур, продемонстрировав реальность различных модельных особенностей описания структуры и позволив дать им физическое объяснение.

Данное исследование демонстрирует необходимость комплексного подхода к изучению различных материалов, используемых в новейших приложениях физики твёрдого тела и микроэлектроники.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ КОМПОЗИЦИЙ AL+ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КАПСУЛАХ. A.И. Рудской, А.М. Золотов, С.В. Ганин

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

В настоящее время все более широкое применение получили новые материалы на основе алюминия с добавками смесей редкоземельных элементов (РЗМ) или их оксидов, получаемые методом механического легирования (МЛ). Получаемые из них изделия, в частности контейнеры для ядерной энергетики, характеризуются значительным снижением веса, увеличением коэффициента полезной загрузки, стабилизацией теплового режима и повышением параметров поглощения излучения.

Вместе с тем, применение традиционных методов статического прессования данных материалов, содержащих интерметаллиды высокой твердости и обладающих пониженной пластичностью, связано с определенными трудностями и проблемами. В связи с этим возникает необходимость разработки новых технологических процессов компактирования таких материалов, в частности использования методов интенсивной пластической деформации, например равноканального углового прессования (РКУП).

Для исследования процесса использовались методы математического моделирования, в частности моделирования процесса равноканального углового прессования порошковых материалов в капсуле

Для описания поведения порошкового материала используется математическое описание порошковой среды как неспеченного порошкового тела с учетом изменения механических характеристик при повышенных температурах. Для такой модели порошковой среды может быть использовано эллиптическое условие пластичности.

Для построения реологической модели материала требуется построить зависимость трех параметров: p_s – предела текучести при гидростатическом сжатии; τ_s – предела текучести при пластическом сдвиге; с – предела уплотнения от пористости материала.

Физическое моделирование процесса уплотнения производилось на комплексе *Gleeble-3800* (при сжатии в закрытой матрице), а также при испытании образцов различной плотности при одноосном сжатии. В результате проведенных исследований были построены искомые зависимости и определен температурный интервал прессования (300-330°C) исследуемого материала, при котором отсутствует образование интерметаллидных фаз в порошке.

Для оценки возможностей применения РКУП для компактирования порошковых материалов был проведен предварительный анализ процесса. Установлено, что сужение выходного канала (угол ~ 1°) уменьшает зону растягивающих напряжений, прилегающую к верхней стенке канала (как по ширине, так и по глубине) и повышает гидростатическую составляющую сжатия за счет возрастающего противодавления прессования. Влияние растягивающих напряжений устраняется при прессовании порошковой заготовки в капсуле с толщиной стенки не менее 0,2-0,25 от поперечного размера канала.

Результаты моделирования показали, что при недостаточном подпоре со стороны выходного канала заготовка начинает терять устойчивость, происходит ее изгиб в месте начала полости с порошком. Установлено, что для изменения схемы напряженно-деформированного состояния в передней части заготовки с порошком и повышения устойчивости процесса необходимо создание противодавления путем предварительного продавливания сплошной заготовки.

На основании результатов математического моделирования были выбраны геометрические параметры инструмента для проведения РКУП.

Полученные результаты явились основой для проектирования оснастки для РКУП и практической реализации процесса получения заготовок из порошкового материала Al+15% P3M в капсуле.

МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ ТРЕХ-ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ НИОБИЯ И ВАНАДИЯ

Савельев В.Н., Липницкий А.Г.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»), lipnitskii@bsu.edu.ru

В последние десятилетия возрастает число исследований материалов с использованием методов компьютерного моделирования на основе классических потенциалов взаимодействия между атомами, что позволяет получать детальную информацию о характеристиках процессов в материалах в дополнении к результатам экспериментальных исследований. Современные тенденции в построении потенциалов сосредоточены на все более точном описании угловых зависимостей между атомными связями, что является особенно важным при моделировании наноматериалов из-за увеличения ковалентной составляющей химической связи при уменьшении размеров систем.

Большинство современных подходов к описанию угловых зависимостей основаны на модельном задании эффективных трех-частичных взаимодействий, таких как модель взаимодействий Стиллинджера-Вебера и модифицированный метод погруженного атома (ММПА), предложенный Баскесом [М. Baskes //Phys. Rev. B46, 2727 (1992)]. Однако модельный вид ограничивает возможности трех-частичных вкладов в описании взаимодействий между атомами. С этим могут быть связаны значительные отклонения рассчитанных с такими потенциалами значений характеристик материалов от экспериментальных данных. Так, не смотря на учет угловых зависимостей, до настоящего времени не достигнуто хорошее воспроизведение характеристик тугоплавких металлов. Например, рассчитанная недавно методом ММПА температура плавления молибдена на 320 К превышает экспериментальное значение [H. Park et al. //Phys. Rev. B85, 214121 (2012)].

В данном докладе представлен новый подход к построению классических потенциалов межатомных взаимодействий, в котором достигнуто последовательное увеличение точности описания вклада эффективных трех-частичных взаимодействий без привлечения моделей химической связи. Сумма многочастичных вкладов более высокого порядка описывается в рамках приближений, аналогичных методу погруженного атома (МПА). Предложенный подход включает модели Стиллинджера-Вебера и МПА как частные случаи. В рамках нового подхода построены потенциалы межатомных взаимодействий для тугоплавких металлов ниобия и ванадия. Потенциалы воспроизводят основные характеристики этих металлов (постоянную равновесной ОЦК решетки, модули упругости, энергии образования и миграции вакансии, уравнение состояния, дисперсионные зависимости частот фононов, теплоту плавления и температуру плавления) в хорошем согласии с известными экспериментальными данными, включая воспроизведение экспериментального значения температуры плавления в пределах нескольких Кельвин. При этом в хорошем согласии с результатами расчетов методом функционала плотности описываются характеристики модельных атомных конфигураций: энергии и силы в модельных системах, содержащих собственные точечные дефекты; свободные поверхности ОЦК решетки с низкими индексами Миллера; уравнения состояния модельных А15, С32, ГЦК, идеальной ГПУ и простой кубической решеток; энергии модельных решеток, деформированных согласно тетрагональному, тригональному, орторомбическому и гексагональному путям перехода между различными решетками при постоянном объеме, а также переход в ромбоэдрическую фазу для ванадия, наблюдаемый экспериментально [Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu et al. //Phys. Rev. Lett. 98, 085502 (2007)]. Описание большого числа модельных систем обеспечивает переносимость потенциалов на различные атомные конфигурации. Корректное представление трех-частичных вкладов делает предложенный подход универсальным для описания межатомных взаимодействий в материалах с ковалентным характером химической связи и может использоваться для моделирования систем различной размерности от нанокластеров до объемных кристаллов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРОЧНЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С ВВЕДЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Федотов В.П.

Россия, Институт машиноведения УрО РАН, fedotov_vp@mail.ru

Целью представленной работы является создание математической модели связных процессов тепломассопереноса наноструктурных включений для оптимизации технологических параметров процессов изготовления и эксплуатации объектов с защитными поверхностями. В качестве примера рассматриваются диффузионные боридные покрытия, которые давно успешно используются для защиты поверхности тяжелонагруженных деталей, эксплуатируемых в условиях циклически меняющихся температур и механических нагрузок. Многообразие исследовательских и технологических разработок методов нанесения таких покрытий позволяет выбирать оптимальную технологию нанесения для конкретных деталей. Однако пока еще не сформулированы четкие представления о влиянии легирующих элементов стали-основы на комплекс физико-механических свойств покрытий, а также на механизмы разрушения и самоорганизации этих покрытий при термоциклировании и растяжении.

Известно, что бориды железа, никеля и хрома обладают высокими значениями микротвердости, достаточно стойки в агрессивных средах. Недостаток боридных покрытий заключается в их игольчатом строении. При достаточной протяженности и прямолинейности межзеренных границ существует опасность мгновенного растрескивания и выкрашивания боридных включений под действием знакопеременных или ударных нагрузок или при термоциклировании. Многие исследователи отмечали влияние легирующих элементов на защитные свойства диффузионных боридных покрытий. Однако до сих пор нет работ, позволяющих связать в единое целое влияние элементов основы на строение и механизмы разрушения диффузионных боридных покрытий, особенно в полосах локализации пластической деформации. Многие из отмеченных особенностей проблемы не могут быть успешно решены без предварительного проведения математического модельного.

Цели и задачи, возникающие при анализе поведения сложных технических систем, диктуют соответствующие требования к теории и расчетному аппарату. Если для оценки прочности крупных однородных объектов, например, моста, достаточно использовать экспериментальные данные по деформации стандартного образца, а для математических расчетов использовать схему конечных разностей, метод конечных элементов или метод граничных элементов, то для соответствующего анализа конструкций в экстремальных условиях эксплуатации этого уже недостаточно. При воздействии различных физических полей, например, при сильных перепадах температур, действующих на объекты с существенно различными свойствами состоящих из базового материала и тонкого наноструктурного защитного покрытия приводит к изменению характеристик, необходимых для расчетов. При этом возникает проблема согласования. связанная с различными представительными объемами и характерными временами протекания механических и физических подессов для одного и того же объекта. Для сеточных методов, включая метод конечных элементов, это означает существенное увеличение числа узлов, а значит и порядка разрешающей системы линейных алгебраических уравнений.

В работе на примере деффузионно-деформационной задачи рассматривается разработанный автором модифицированный метод граничных элементов. Метод позволяет получить непрерывные решения, что позволяет моделировать объекты с существенно различными размерами и существенно различными свойствами, как это имеет место при наличии тонкого наноструктурного защитного покрытия. Данный метод в равной степени универсален и основан на изучении не самих дифференциальных уравнений, описывающих конкретную задачу, а соответствующих этой задаче граничных интегральных уравнений. Включение в алгоритм аналитических формул для точного вычисления интегралов вместо численного интегрирования, которое нужно специально адаптировать для каждого отдельного решения, существенно упрощает применение метода для любой задачи в рамках постановки, сокращает время компьютерносо счета и увеличивает точность полученных решений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-01-00516

СОДЕРЖАНИЕ

РАЗДЕЛ 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ

Д.В. Ананченко, С.В. Звонарев, В.С. Кортов ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ Al ₂ O ₃ ПОСЛЕ Р. ОГЛИНЕНИЯ	6
В-ОБЛУЧЕНИЯ Андриевский Р.А. МОГУТ ЛИ НАНОМАТЕРИАЛЫ ИСПОЛЬЗОВАТЬСЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ	8
УСЛОВИЯХ? Асадов М.М., Мустафаева С.Н.	9
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА TLIN ₁ . $_{X}CR_{X}S_{2}$ (X = 0.005)	
Барышникова М.В., Петров А.С., Филатов Л.А., Александров С.Е. ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЁВ ДИОКСИДА ТИТАНА Ланисора П.Т., Циандина П.Г., Антонора Н.А.	11
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КУПРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н., Бобенко Н.Г.	15
РОЛЬ АТОМНОГО БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ФОРМИРОВАНИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АНОМАЛИЙ В ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	10
Зейниденов А.К., Ибраев Н. Х., Аймуханов А.К. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА СПОНТАННУЮ И ВЫНУЖДЕННУЮ ЛЮМИНЕСПЕНЦИЮ КРАСИТЕЛЯ РОЛАМИНА 6Ж	18
А.М. Зиатдинов НАНОГРАФЕНЫ И НАНОГРАФИТЫ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ НОРЫХ СОЕЛИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОР	19
Иштеев А.Р., Мандал А.Р., Волчематьев С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СDSE КОНЬЮГИРОВАНЫХ ПЕПТИДОМ (ПАПАИН) МЕТОЛОМ ЛИНАМИЧЕСКОГО РАССЕДНИЯ СРЕТА	25
С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖАРОСТОЙКИХ FE-CR-NI-C-SI-NB- СПЛАВОВ	26
Корольков Т.А. ПРИМЕНЕНИЕ СКУТТЕРУДИТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИНЕСКОЙ ЭДФЕКТИРИОСТИ В ТЭР	28
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ В ТЭГ. Мемнонов В.П. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТЕЙ	30
Новын иностын. Немов С.А., Попович А.А., Максимов М.Ю., Житинская М.К., Иванова Л.Д. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	32
МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ <i>P</i> -BI _{0.5} SB _{1.5} TE ₃ Новицкий А.П. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА	34
ВИСМУТА, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ СПИНИНГОВАНИЯ, ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ	
<u>Onanko A.P.</u> , Kulish M.P., Prodayvoda G.T., Onanko Y.A., Shabatura A.V., Onischenko A.N., Rozhkovskiy A.N. DIRECTIONAL SURFACE OF ELASTIC-INELASTIC CHARACTERISTICS OF	37
ALLOYS AND AUTOMATED SYSTEM OF VISUALIZATION OF ANISOTROPY Руднев И.А., Осипов М.А., Подливаев А.И., Покровский С.В. ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В МИКРО- И НАНО- ОБЪЕКТАХ	37

Сафаров М.М., Назруллоев А.С., Зоиров Х.А., Давлатов Н.Б. ВЛИЯНИЕ НАНОАМФОТЕРНЫХ ОКИСЕЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОГМИССТИ УКИЖОГО, БИЛВАЗИИЕНИВАТА	39
ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНГИДРАТА	40
Середин Б.М., Лунин Л.С., Благин А.В.	42
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИИ МЕТОДОМ	
ТЕРМОМИІ РАЦИИ Р'- П СТРУКТУР СИЛОВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ	
ПРИБОРОВ	
Сериков Т.М., Ибраев Н. Х., Зейниденов А.К.	44
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОИСТВА	
СЕНСИБИЛИЗОВАННЫХ КРАСИТЕЛЯМИ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК	
Славов В.И.	46
СООТНОШЕНИЕ ОБЪЁМОВ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ЯЧЕЕК ЗЁРЕН И РСУ - КЛЮЧ	
К ТЕРМОДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ.	
С.А. Созыкин, В.П. Бескачко, Г.П. Вяткин	51
СТРУКТУРА ЭКЗОЭДРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	
С ЛИТИЕМ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ	
Стороженко А.М., Шабанова И.А., Крипачев А.В.	52
АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ МИНИМАЛЬНОГО МАГНИТНОГО	
МОМЕНТА НАНОЧАСТИЦЫ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ	
Сурсаева В.Г.	54
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖЛЕНИЯ ПЛЁНОК СЕРЕБРА НА РОСТ ЗЁРЕН И	
СТАБИЛЬНОСТЬ ИХ МИКРОСТРУКТУРЫ ПРИ ОТЖИГЕ	
Супсаева В Г	55
ПРОПЕССЫ РОСТА ЗЁРЕН И РАЗРУШЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ	
ПЛЁНКАХ СЕРЕБРА	
Чумилина П Г Ленисова П Т	55
ΤΕΠΠΟΦИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАЛАТОВ УУО. и ScVO.	55
H = H = H = H = H = H = H = H = H = H =	50
ИК Ируменов	57
ПИСИЛЕТИЦІЙ ДАИХУМИЦІЙ DIII SE MO CVD ПРОЦЕСС — ОСОГЛИЦОСТИ	
$\begin{array}{ccc} \begin{array}{ccc} \begin{array}{ccc} \begin{array}{ccc} \begin{array}{ccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{ccc} \end{array} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{ccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \end{array} \\ \begin{array}{cccc} \end{array} \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} \end{array} \\ \begin{array}{ccccc} \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} \end{array} \\ \begin{array}{cccccc} \end{array} \\ \begin{array}{ccccccc} \end{array} \\ \begin{array}{ccccccccc} \end{array} \\ \begin{array}{ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
ОСАЛДЕНИЯ СЛОЕВ В СИСТЕМАХ С ВЫСОКИМ АСПЕКТНЫМ	
ОТНОШЕНИЕМ	

РАЗДЕЛ 2 АМОРФНЫЕ, НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Abdelmalek Roula	61
THE CRYSTALLISATION DRIVING FORCE AND THE GLASS FORMING ABILITY	
OF NANOSTRUCTURED BULK METALLIC GLASSES	
Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин	61
СТРУКТУРА АМОРФНОЙ ФАЗЫ В ЛЕГКИХ СПЛАВАХ	
В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков, В.В. Басов	62
АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE	
В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков	64
СРАВНИТЕЛЬНОГО АНАЛИЗА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ	
РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE	
Атрошенко С.А., Судьенков Ю.В., Морозов Н.Ф., Смирнов И.В., Наумова Н.С., W.	65
Zheng, J. Shen	
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО НАГРУЖЕНИЯ НА АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ	
НА БАЗЕ Zr	

Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Постников Д.В., Теплоухов А.А. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИКРОТВЕРДОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 38Х2МЮА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ	66
МОЛИБДЕНОМ И ТАНТАЛОМ Власов Н.М. СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ НЕЙТРОННОМ	70
ОБЛУЧЕНИИ Глезер А.М.	76
АМОРФНЫЕ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ: СХОДСТВА, РАЗЛИЧИЯ, ВЗАИМНЫЕ ПЕРЕХОДЫ	
Горнакова А.С. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО	82
В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ (α + β) ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ	0.4
Горнакова А.С., Страумал Б.Б., Кильмаметов А.Р. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЯХ В СПЛАВАХ Ті-Fe	84
В.И. Горынин, С.Ю. Кондратьев, М.И. Оленин, В.В. Рогожкин КОНЦЕПЦИЯ КАРБИДНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ	86
А.С. Груздев, Г.Е. Коджасциров	86
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ПРИ ДИСПЕРСИОННОМ ТВЕРДЕНИИ	00
Дегтярев М.В., Чащухина Т.И., Воронова Л.М., Красноперова Ю.Г.,	87
Пилюгин В.П. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ	
Дорофеев И.О., Дунаевский Г.Е. ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТОГО ОСТЕКЛОВАННОГО	88
НАНОСТРУКТУРНОГОМИКРОПРОВОДА В ОТКРЫТЫХ СВЧ РЕЗОНАТОРАХ	0.0
Х. Дыя, Г. Гарстка, Б. Кочуркевич, А. Кавалек ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ КАТАНКИ ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОЛИСТОЙ СТАЛИ	90
Забелин С.Ф., Зеленский В.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ	96
МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ	
Забелин С.Ф.	97
МЕХАНИЗМ КОНТРОЛИРУЕМОИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ	
Завалищин В А Филиппов Ю И Сагаралзе В В Катаева Н В	98
Мушникова С.Ю., Калинин Г.Ю. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ	20
СТАЛИ	00
В. П. Кузнецов, В. П. Лесников, И. П. Конакова, Н. А. Попов НАНОФАЗНОЕ УПРОЧНЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ	99
Карпов М.И.	100
СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Карпович Н.Ф., Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Пугачевский М.А. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И СОСТАВА ИСХОДНЫХ	100
РЕАГЕНТОВ НА РОСТ НИТЕВИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМ Лежнев С.Н. Найзабеков А.Б. Волокитина И.Б.	103
ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛИ 35XM НА ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ РКУ-	105
ПРЕССОВАНИИ	

Магомедов М.Н.	109
ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ ДЛЯ	
НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ	
Макаров А.В.	115
ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОИКОСТИ СТАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕИ	
НАНОСТРУКТУРИРУЮЩЕИ ФРИКЦИОННОИ ОБРАБОТКОИ	
Манохин С.С., Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Ткачев Е.С.	117
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОИ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ	
КАРБИДОВ И СИЛИЦИДОВ В АЛЬФА-ТИТАНЕ МЕТОДАМИ	
ПРОСВЕЧИВАЮЩЕИ ЭЛЕКТРОННОИ МИКРОСКОПИИ	110
А.И. Низовскии, В.И. Бухтияров, Я.В. Зуоавичус, М.В. Гренихин, А.С. Хлеоников,	118
А.А. Велигжанин, Р.С. Сенин, А.В. Калинкин, А.В. Куликов, В.Н. Рогожников, А.В.	
Порсин	
МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ В КОМПАКТНЫХ	
ВОДОРОДПЫА КАРТРИДЖАА	110
пермякова и.е., глезер А.М. МЕХАНИЦЕСКОЕ ПОРЕЛЕНИЕ АМОРФИЦУ СПЛАРОВ И АМОРФИО	119
ΜΕΧΑΠΙΤΊΕ ΕΚΟΕ ΠΟΒΕΔΕΠΙΤΕ ΑΜΟΙ ΦΠΒΙΑ ΟΠΛΑΟΟΒ Η ΑΜΟΙ ΦΠΟ- Η ΑΠΟΥΡΙΑΓΤΑ ΠΠΑΠΕΓΥΙΑΥ ΚΟΜΠΟ2ΙΑΤΟΡ ΠΡΙΑ ΡΑ2ΠΙΑΠΑΙΥ ΡΙΑΠΑΥ	
ПАПОКІ ИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПГИ ГАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ВОЗЛЕЙСТВИЙ	
Попкова И С Солонии А Н Разаниева М А	120
ΡΑ3ΡΑΓΟΤΚΑ ΤΕΠΠΟΠΡΟΨΗΜΥ ΑΠΟΜΙΗΝΕΒΜΥ ΟΠΠΑΒΟΒ	120
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ АІ -FE-SI-NI	
Попович А А Гюлиханданов Е Л Разумов Н Г	126
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ	120
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ	
ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОЛОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ	
А.И Рудской., Г.Е.Коджаспиров	128
СОВРЕМЕННЫЕ ЛЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОЛЫ ПОЛУЧЕНИЯ	-
СУБМИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ	
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РЕАЛИЗАЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
Рыбин В.В., Золоторевский Н.Ю., Ушанова Э.А.	130
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИПД: РАСПРЕДЕЛЕНИЕФРАГМЕНТОВ ПО	
УГЛАМ РАЗОРИЕНТИРОВОК И ИХ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.	
Сагарадзе В.В.	131
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ	
ДИФФУЗИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИОННОМ	
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИИ СТАЛЕЙ.	
Сосенушкин Е.Н, Овечкин Л.М., Яновская Е.А., Сосенушкин А.Е.	132
ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ КАНАЛОВ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ	
НАНОСТРУКТУР В МЕТАЛЛАХ	
Сундеев Р.В., Шалимова А.В., Глезер А.М.	140
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ «АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ –	
КРИСТАЛЛ» В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ	
ДАВЛЕНИЕМ	1 4 4
Грофимов Е.А., Никонова О.В., Самоилова О.В., Ряоошук С.В.	144
АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ МЕДИ ЭКЗОГЕННЫМИ	
ДИСПЕРСПЫМИ ЧАСТИЦАМИ КАРЬИДА ТИТАНА Хандалина Б.И. Блалинала Л.И. Карданина И.И. НАНОСТРУИТУЛИНИЙ	140
ландогина с.п., оладимиров д.п., Костюнин п.п. ПАНОСТРУКТУРНЫИ ФЕРРОМАТНИТИНИ МИХРОПРОРОЛ ОСНОРАЛЛЯ КОНСТРУКТУРНЫИ	146
ΨΕΙ Ι ΟΜΑΙ ΠΕΙΤΗΒΙΕΙ ΜΕΙΑΙ ΟΠΓΟΒΟΖΙ - Ο ΠΟΒΑ ΖΗΛΙ ΚΟΠΟΤΕΥΚЦΕΙΟΠΗΒΙΧ ΠΟΓΠΟΤΗΤΕΠΕЙ ЭΠΕΚΤΡΟΜΔΓΗΝΤΗΣΙΧ ΡΟΠΗ	
IIOT HOT HIT LALLER OTHER FOR THE HIT HID A DOTHER	

РАЗДЕЛ 3 НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОРОШКИ, КОМПОЗИЦИОННЫЕ, КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

L. Klinger, D. Amram, E. Rabkin	152
А NEW ULTRAFAST DIFFUSION РАТН IN THIN SOLID FILMS О.А. Аверичев, А.П. Чижиков, П.М. Бажин, А.М. Столин ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНИЕ	154
ПРИМЕНЕНИЕ Айткенова Г.Т., Афанасьев Д. А., Ибраев Н. Х. ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИАНА НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	155
Алёшина Н. А., Долинина Е.С., Парфенюк Е.В. РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ ВАРФАРИНА НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	160
М.В. Алфимов, В.А. Сажников ХЕМОСЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕПЕПТОРОВ	162
В.А. Андреященко, А.Б. Найзабеков, В.В. Басов СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОМАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ AL-SI-FE	169
Арсеенко М.Ю., Ковалева М.Г., Прозорова М.С., Харченко В.А., Тюрин Ю.Н., Мамунин К.Н СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМБИНИРОВАННОГО ПОКРЫТИЯ Ті/ТіN НА	174
АЛЮМИНИИ. И. Л. Балихин, <u>Е.Н. Кабачков</u> , Е.Н. Куркин, Т. В. Резчикова РАЗРАБОТКА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ОЧИСТКИ И ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ РОЗЛУУА	176
БОЗДУЛА Белов Д.С. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ (Ті ADN-Ni	182
Бирюков А.А., Светличный В.А., Готовцева Е.Ю СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ SiO ₂ /CdO@CdS И ИССЛЕЛОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	187
Бобрынина Е.В., Толочко О.В, Ларионова Т.В. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ МАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ	190
Буторина И. В, Федотова Е. С.	192
ПЛАВИЛЬНАЯ ПЫЛЬ – НАНОПИІ МЕНТ ДЛЯ СТРОИМАТЕРИАЛОВ Вайнштейн Д.Л. ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ В ПРОЦЕССЕ ИЗНОСА: АДАПТИРУЮЩИЕСЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ	194
ПОКРЫТИЯ Гаршин А. П., Богданов С. П., Панаморенко В. А. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАЕМОСТИ НАНОПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ЛАВЛЕНИЯ	200
Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.	205
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА Голева Е.И., Бахтин С.В., Коренев М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА КАЧЕСТВО ГОТОВОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДА МАГНИЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ НАНЕСЕНИИ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ	208
Гольева Е.В., Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Соколов И.А. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	214
---	-----
Ю.И.Гордеев, А.А. Лепешев, В.Б. Ясинский, А.С. Бинчуров ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИИ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ТВЕРЛОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ	218
Горынин И.В., Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Фармаковский Б.В.,	220
Кузнецов П.А. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА БАЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
Григорьев Ю.А., Евтушенко Ю.М. НАНОРАЗМЕРНЫЙ АМОРФНЫЙ SiO ₂ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В КАЧЕСТВЕ ПОЛЕЗНЫХ ЛОБАВОК В ГРУНТЫ И КРАСКИ	228
А.Е. Демченко, С.А. Немов, М.Ю. Максимов.А.А. Попович ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АТОМНО- СПОЕРОГО ОСАЖЛЕНИЯ В РАЗЛИИНЫХ ОГЛАСТЯХ	229
Долматов В.С., Кузнецов С.А. СИНТЕЗ НАНОПОКРЫТИЙ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И	231
НАНОИ Л КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ Железнов А. А., Васильева Е. С., Диденко А. Л., Бреке А. Д. СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ WS ₂ И WSE ₂ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ	235
И.С. Желтякова, М.И. Карпов, В.П. Коржов, В.И. Внуков, Т.С. Строганова, Д.В. Прохоров СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ	237
КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ ТІ-АІ Жигачев А.О. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА	240
ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ УЛЬТРАТОНКОГО ПОМОЛА БАДДЕЛЕИТА С. В. Забуслаев, Ю.В. Шевцов, Б.М. Кучумов, С.В. Трубин, И.К. Игуменов СТРУКТУРНЫЕ И ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК	244
ню ₂ , полученных методом мо сур Катаева Н.В., Сагарадзе В.В., Мушникова С.Ю., Харьков О.А., Калинин Г.Ю. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАКИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ «АЗОТИСТЫЙ АУСТЕНИТ - КОНСТРУКЦИОННАЯ СТАЛЬ»	245
Климова О.Г., Дорогина Е.Я., Толочко О.В. МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОЖНЫХ ОКСИЛНЫХ СИСТЕМ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА	247
Ковалева М.Г., Тюрин Ю.Н. [*] , Прозорова М.С., Колисниченко О.В. [*] , Арсеенко М.Ю., Павленко И.А. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО	250
НА МНОГОКАМЕРНОИ ДЕТОНАЦИОННОИ УСТАНОВКЕ Ковалева М.Г., Тюрин Ю.Н., Прозорова М.С., Арсеенко М.Ю., Павленко И.А., Докалов В.С.	252
ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ WC-CO, ПОЛУЧЕННОЕ НА МНОГОКАМЕРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ С.В.Козырев, В.И.Иванов-Омский, А.В. Сиклицкая, Т.К. Звонарева, С.Г. Ястребов	256
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА С ИНКАСУЛИРОВАННЫМИ НАНОКЛАСТЕРАМИ МЕТАЛЛОВ	
Колесеников Д.А., Гончаров И.Ю., Соболь О.В., Горбань В.Ф., Немченко У.С., Береснев В.М., ГранкинС.С., Сердюк И.В ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ (TiZrHfVNbTa)N, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ВАКУУМНО- ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ	260

Колесникова И.Г., Коротков В.Г ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ИТТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА	264
Кузнецов С.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОИГЛ МОНООКСИДА ТАНТАЛА В ОКСОГАЛОГЕНИЛНЫХ РАСПЛАВАХ	269
Куриганова А.Б., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ – НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ Рt/С КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	272
Ларионова Т.В., Андреев В.Г., Ножненко Е., Шамшурин А. И. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИ-TI-SN	275
Леонтьева Д.В., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЛИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛЛЯ СУПЕРКОНЛЕНСАТОРОВ	277
Логинов П. А., Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Сидоренко Д. А., Зайцев А. А. РАЗРАБОТКА РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ АЛМАЗОВ И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ СВЯЗКОЙ	279
Си-ге-со-и Лысенко В.И. МИКРОТВЕРДОСТЬ КЕРАМИКИ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННОЙ РАЗНЫМИ МЕТОЛАМИ (ТРАЛИЦИОННЫМ И SPS)	285
Лысенко В.И. КЕРАМИКА ИЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЦИНКА. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	286
Лысенко В.И., Труфанов Д.Ю. СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ, СОЗДАННОЙ ПО МЕТОДУ SPS И ТРАДИЦИОННЫМ СПОСОБОМ	287
Максаров В.В., Ольт Ю. ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ В ПОЛИКРИСТАЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ НА ЛИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ	288
Маслов А.Л., Овчинникова М.С. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО ПОРОШКА И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОЛИСПЕРСАНЫМИ АЛМАЗАМИ	294
Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Князева А.И. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ТИТАНА	298
Э.Н. Митюкова, В.С. Осипчик, В. И. Корсун, Т.А. Иваненко	302
Д.О. Московских, А.С. Мукасьян, А.С. Рогачев ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СОВМЕЩЕНИЯ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	304
А.А. Непапушев, А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян	306
Новиков А.А., Низовский А.И., Негров Д.А. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ. АКТИВИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ СПЛАВОМ GA-IN В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ.	308
Овчинникова М.С., Маслов А.Л. УПРОЧНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИЛА АЛЮМИНИЯ	310
Орлов В.М., Крыжанов М.В. НАНОПОРОШКИ ТАНТАЛА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	312

И.А. Петухов, Л.С. Паршина, Д.А. Зуев, Ф.Н. Путилин, А.Н. Шатохин, А.М. Гаськов, М.Н. Румянцева, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, А.А. Лотин ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ	313
ВЫСОКОПРОВОЛЯЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК In ₂ O ₃ :Sn И SnO ₂ :Sb	
Попович А А Гюлиханданов Е.Л. Разумов Н.Г.	315
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕЛОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ	010
НАНОКРИСТА ПЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ	
ΠΑΠΟΚΙ ΝΕΤΑΣΕΜ ΠΕΚΚΟΝ ΕΤΙ ΣΚΙΣΤΕΙ ΑΣΕΤΕΙΜΠΙΟΝ ΕΤΑΣΙΜ ΠΟΠΥΠΕΗΗΟЙ ΜΕΤΟΠΟΜ ΜΕΥΛΗΜΠΕΓΚΟΓΟ ΠΕΓΜΡΟΒΛΗΜΩ	
Λ A Dependent MEO Marculop A M Dylandian A A Cobolepa II A Hopurop	317
Применение метола атомно споерого осажления лля	317
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИИ ДЛИ ПОРЕЩИЕНИЯ СТАТИЛЕНОСТИ РАГОТЕГМАТЕРИАЛА КАТОЛА ЛИТИЙ	
	210
Попович А.А., Бан цин шен., повиков п.А., Разумов п.1., Силин А.О.	519
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВВОДИМОГО УГЛЕРОДА НА	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОИСТВА КАТОДНОГО	
МАТЕРИАЛА L ₁₂ FeSiO ₄ , ДЛЯ ЛИТИИ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.	
Попович А.А., Суфияров В.Ш., Борисов Е.В., Полозов И.А.	322
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО	
ПЛАВЛЕНИЯЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА	
Потанин А. Ю., Левашов Е. А., Погожев Ю. С., Ковалев Д. Ю., Новиков А. В.	324
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ	
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС- СИСТЕМ Мо-Si-B, Cr-Al-Si-B	
Рамалданова А.А., Кузнецов П.А., Орыщенко А.С., Самоделкин Е.А.	330
ПОРОШКОВЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МАГНИТОМЯГКОГО	
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cu-Nb-Si-B	
Романов В.В., Фофанов А.Д.	336
ОНДУЛЯТОР НА ОСНОВЕ ИОННЫХ НАНОТРУБОК	
Росляков С.И., Рогачев А.С., Мукасьян А.С.	342
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ	
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОЛОМ	
ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ	
Русинов П.О., Блелнова Ж.М., Этенко Ю.Н.	345
ВЛИЯНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКА ТІЛІСИ И ЕГО	
АКТИВАНИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ФОРМИРОВАНИЯ	
НАНОСОСТОЯНИЯ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ ГАЗОПЛАМЕННОМ	
напылении	
Cemericated T B. Π etdor B B	347
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ	577
Η Α Η ΟΜΑΤΕΡΙΛΑ ΠΟΒ Η Α Ο CHOBE ΜΕΤΑ ΠΠΟ Ο ΠΕΡΙΧΑΙΙΙΕΓΟ	
$Cupota \mathbf{P} \mathbf{P} = C \text{Tabuauka } \mathbf{K} \mathbf{A} \text{Tabuauka } \mathbf{P} \mathbf{C} \text{Tabuauka } \mathbf{K} \mathbf{A} \text{Tabuauka } \mathbf{P} \mathbf{C} \text{Manufully } \mathbf{K} \mathbf{H}$	340
Сирога Б.Б., Геворкян Э.С., Павленко И.А., Докалов Б.С., Мамунин К.П.	549
$(7_{r} - V_{r}) = 0$	
$(ZI_{0.94} I_{0.06}) \cup I_{1.88}$ SIC BYICKEPCDI	251
Строганова Г.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Прохоров Д.В.,	351
Желтякова И.С.	
ЖАРОПРОЧНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ НИОБИИ-КРЕМНИИ:	
ОСОБЕННОСТИ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	
Тарасова Т.В., Гвоздева Г.О., Новотни Шт.	357
МИКРО-ЛАЗЕРНАЯ НАПЛАВКА «IN-SITU» КОМПОЗИЦИОННЫХ	
МАТЕРИАЛОВ НА АЛЮМИНИЕВОИ ОСНОВЕ.	
Толстикова Д.В., Колесников И.Е., Михайлов М.Д., Смирнов В.М., Дунаев А.А.	358
ЛАЗЕРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ. СИНТЕЗ И	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКООБРАЗНЫХ	
ПРЕКУРСОРОВ.	

Фирстов С.А., Карпов М.И., Горбань В.Ф., Коржов В.П., Крапивка Н.А.,	364
Строганова 1.С. МИКРОСТРУКТУРА СЛОИСТОЙ КОМПОЗИНИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ	
СПЛАВ/АЛЮМИНИЙ ПОСЛЕ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	
В.Н. Цеменко, С.В. Ганин, Доан Ван Фук	371
ОПТИМИЗАЦИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОРОШКОВ	
ДЛЯ ПОЛЕДУЮЩЕГО ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ	
В.Н. Цеменко, С.А. Котов, С.В. Ганин, Доан Ван Фук	377
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ	
СИСТЕМЫ АЛЮМИНИИ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ ЗАДАННОГО	
РАЗМЕРА И ФОРМЫ А. Н. Шатачин, А. Р. Брарар, К.И. Маанакар, Ф.Н. Питилин	200
А.П. Шатохин, А.Б. Егоров, К.И. Маслаков, Ψ .П. Путилин ИССПЕЛОВАНИЯ КРИСТАПЛИНЕСКИХ СТРУКТУР И УИМИНЕСКОГО	380
СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ РА РАО. ОСАЖЛЕННЫХ НА УГЛЕРОЛНЫЕ	
ВОЛОКНА МЕТОЛАМИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯНИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ	
Шилова О.А., Хамова Т.В., Копица Г.П., Синельников А.А., Глебова И.Б., Иванов	385
В.К., Рябушева Ю.В., Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Маругин А.М.,	
Франк-Каменецкая О.В.	
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА	
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ БИОСТОЙКИХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ	
ПОКРЫТИЙ	
Юсупов Х.У., Кузнецов Д.В., Бурмистров И.Н.	388
ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТИТАНАТОВ	
КАЛИЯ НА СВОИСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛЬУ ГИРАЛЯ.	
РАЗДЕЛ 4	
НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
	200
Зырняева Н.Н., Пятаев Н.А., Минаева О.В., Замышляев П.С., Фирсов С.А.,	390
Столяров Г.С., Кокорев А.Б. Сравнение токсичности коллонлного магнетита F_{Φ} О. И	
MATHUTOVIDABILISEMUX INTOCOM USCOTOBILEHHUX HA FLO OCHORE	
Курбонов М Ф Сафаров М М Курбонов Ф Б Юсупов Ш Т Зоиров Х А	393
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АЭРАНИИ НА КИНЕТИКУ И ТЕПЛОПРОВОЛНОСТЬ	070
СБРАЖИВАНИЯ ПИВНОГО СУСЛА	
Минаева О.В., Пятаев Н.А., Жарков М.Н., Юрлов И.А., Зырняева Н.Н.,	394
Замышляев П.С., Евсеев Р.М.	
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЛИПОСОМ ДЛЯ	
НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ	
О.Д. Смирнова, М.А. Ванцян, И.В. Марченко, А.А. Кочетков, Т.В. Букреева	396
ΦΑΡΜΑΚΟΚИΗΕΤИΚΑ ΠΟЛИЭЛΕΚΤΡΟЛИТНЫХ ΜИКРОКАПСУЛ С	
НАНОПОРИСТЫМИ ЯДАМИ В ОРГАНИЗМЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ЖИВОТНЫХ	200
1. Е. Федоров, И.А. I айдученко, М.Ю. Пресняков, І.А. Посыпанова, Е.О. Москолоро	399
E.I. INIOCKAJIEBA.	

Е.Ю. Москалева. ПРОЛИФЕРАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ И ДИФФЕРЕНЦИРОВКА НЕЙРОНАЛЬНЫХ КЛЕТОК НА ПЛЕНКАХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. Якуцени П. П., Козырев С. В. 399 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НАНОБИОЭЛЕКТРОНИИКИ

А.К. Абкарян, Ю.И.Гордеев, В.Б. Ясинский, В.Н. Вадимов	406
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ	
ТВЕРДОСПЛАВНЫХ КОМПОЗИТОВ	
Бадамшин И.Х.	409
РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР	
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ	
Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.	414
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	
ПРОИСХОДЯЩИХ В РАСПЛАВЛЕННОМ СПЛАВЕ ВУДА	
В.Н. Козлов, С.В. Хлопин	416
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИНАМИКИ УСТАНОВЛЕНИЯ	
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ	
Липницкий А.Г., Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Неласов И.В., Манохин С.С,	422
Аксенов Д.А., Во Зуй Дат, Савельев В.Н., Полетаев Д.О., Картамышев А.И.,	
Ткачев Е.С., Боев А.О.	
ПРОГНОЗ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ	
КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА АТОМНОМ УРОВНЕ В	
СОЧЕТАНИИ С ПРОВЕРКОИ ПРОГНОЗОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОИ	
МИКРОСКОПИИ	
Г.В. Пруцков, М.В. Ковальчук, Э.М. Пашаев, И.А. Субботин, М.А. Чуев,	423
С.Н. Якунин, В.В. Квардаков, И.А. Лихачёв	
КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ	
НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ МЕТОДАМИ.	
А.И. Рудской, А.М. Золотов, С.В. Ганин	424
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА	
РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ЗАГОТОВОК ИЗ	
КОМПОЗИЦИЙ AL+ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КАПСУЛАХ.	
Савельев В.Н., Липницкий А.Г.	425
МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ	
РАСЧЕТОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ ТРЕХ-ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА	
ПРИМЕРЕ НИОБИЯ И ВАНАДИЯ	
Федотов В.П.	426
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРОЧНЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С ВВЕДЕНИЕМ	
НАНОСТРУКТУРНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ	