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

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

22-25 октября 2013 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2013

УДК 620:22
ББК 24.5я73
Ф50

X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013, 485 с.

ISBN 978-5-4253-0614-2

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

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

Организаторы конференции:
Российская академия наук,
Отделение химии и наук о материалах РАН,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, Совет молодых ученых РАН, Корпорация INSTRON (ООО "Новатест").

Конференция поддержана фондом РФФИ (грант 13-08-06836-мол_г), ОХНМ РАН и Президиумом РАН.

Организационный комитет конференции:

Председатель - академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН)
Заместители председателя:
чл.-корр. РАН С.М. Баринов (ИМЕТ РАН),
д.ф.-м.н. В.Т. Заболотный (ИМЕТ РАН),
д.т.н. А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН)
Ответственный секретарь:
д.т.н. Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН)
Члены оргкомитета:
академик О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
академик В.М. Бузник (ИМЕТ РАН, Москва)
академик В.М. Йевлев (ВГУ, г.Воронеж)
академик Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
академик Л.И. Леонтьев (ИМЕТ РАН, Москва)
академик Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, г.Новосибирск)
академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
академик М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, г.Нижний Новгород)
академик А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)
академик НАНБ П.А. Витязь (Президиум НАН, Беларусь)
чл.-корр. РАН М.И. Алымов (ИМЕТ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН В.Ф.Балакирев (Институт Металлургии УРО РАН, Екатеринбург)
чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Ф.В. Гречников (СГАУ, г.Самара)
чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
чл.-корр. РАН В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург)
чл.-корр. НАНБ А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, г.Минск)
чл.-корр. РАН А.В. Лукашин (МГУ, г.Москва)
чл.-корр. РАН В.И. Лысак (ВолгГТУ, г.Волгоград)
чл.-корр. РАН В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва))
чл.-корр. РАН А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г.Апатиты)
чл.-корр. РАН Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
чл.-корр. РАН А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)
д.х.н. С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток)
д.х.н. А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)
д.т.н. В.С. Земсков (ИМЕТ РАН, Москва)
д.т.н. С.А. Клименко (Ин-т сверхтвердых материалов НАНУ)
д.т.н. А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, г.Томск)
д.т.н. М.Л. Хейфец (НАНБ)
к.х.н. В.Н. Путляев (МГУ, Москва)
к.т.н. О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»..... 18

К ВОПРОСУ О ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5-МП ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ СЖАТИИ СО СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМИРОВАНИЯ 50 ММ/МИН
Аверьянов Р.В. *19*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ТВЕРДОСТЬ ЦЕНТРОБЕЖНО-ЛИТЫХ СТАЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК
Аникеев А.Н. *20*

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА FE-P-MO И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ, ЗАГРЯЗНЁННОЙ SO_2
Аносова М.О. *21*

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ЗЕРЕН АУСТЕНИТА В СТАЛИ 65, МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ КАРБОНИТРИДООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
Арсенкин А.М. *23*

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОЛОКИ ИЗ НИТИНОЛА ОТ ЕЕ ТОЛЩИНЫ
Баикин А.С. *24*

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЗАГОТОВОК ТУРБИННЫХ И КОМПРЕССОРНЫХ ДИСКОВ ИЗ ГРАНУЛ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВВ751П
Волков А.М. *25*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ТЕРМОУЛУЧШЕННОГО СОСТОЯНИЯ В СТАЛИ 09Г2С.
Воркачев К.Г. *27*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИНАРНОМ СПЛАВЕ 10 АТ.% SI – 90 АТ. % AL ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ
Дедяева Е.В. *27*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПАДА АУСТЕНИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Дельгадо Рейна С.Ю. *29*

ОЦЕНКА НАПРЯЖЕНИЯ РАЗРУШЕНИЯ КОМПРЕССОРНЫХ ЛОПАТОК ПО ПАРАМЕТРАМ ИЗЛОМОВ
Демина Ю. А. *31*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКО- ТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛИТЫ ИЗ СПЛАВА ВТ43
Динмухаметова Д.И. *33*

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ АРМАТУРЫ ПОСЛЕ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Долгий Д.К. *33*

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ AL–MG
Когтенкова О.А. *35*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПТ-3В
Козлова Н.А. *36*

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХУПРУГОГО МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ TI И NB МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА
Конопацкий А. С. *37*

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 04Х20Н6Г11М2АФБ
Костин С.К. *38*

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ, СФОРМИРОВАННОЙ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗВРАТА
Красноперова Ю. Г. *39*

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА СПЛАВА FINEMET МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА
Крутилин А.В. *40*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ХРОМА — Х65НВФТ
Кубаткин В.С. *42*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ АЛЮМИНИИ
Кузьмин М.П. ... 44
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОЦК-МЕТАЛЛОВ
Лидыч В.В. ... 46
ОСОБЕННОСТИ СВАРКИ ВЗРЫВОМ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ С ЭРОЗИОННОСТОЙКИМИ ЖАРОПРОЧНЫМИ СПЛАВАМИ
Малахов А.Ю. ... 47
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА СИСТЕМЫ NI-AL ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Матвеев М.С. ... 48
ВЛИНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ NI – AL.
Моисеева Н.С. ... 49
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ NIAL ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ
Морозов А.Е. ... 50
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЛИТЕЙНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБТКИ
Мурадян С.О. ... 52
ВЛИЯНИЕ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ A- NBC НА ВЕЛИЧИНУ МИСФИТА γ/γ′ФАЗ ЛИТЕЙНОГО НИКЕЛЕВОГО ЖАРОПОРЧНОГО СПЛАВА
Назаркин Р.М. ... 53
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0
Нарыкова М.В. ... 55
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ
Петров Е.В. ... 56
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТОЙ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ AISI ТИПА 316 (10Х17Н14М2)
Полишко А.А. ... 57
МЕХАНИЗМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В ТИТАНЕ ПРИ ЦИКЛИЧЕКОМ НАГРУЖЕНИИ
Попкова Ю.Ф. ... 58
АНАЛИЗ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ ДЕЙСТВИИ УДАРНЫХ НАГРУЗОК
Саркеева А.А. ... 60
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЕ СОСТОЯНИЕ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ
Сергеев С.Н. ... 61
ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ 1,5 % АЛЮМИНИЯ
Степанова Н.В. ... 63
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ
Суходаев П. О. ... 65
ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА ПОСЛЕ СТАНДАРТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Федосеева А.Э. ... 66
ИЗМЕНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ В ХОДЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 875ºС
Шевцов С.В. ... 67
СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» ... **70**
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЛАСТИЧНОСТИ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМЫХ СТАЛЕЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
Аверьянов Р.В. ... 71
РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
Алпатов А.В. ... 72
МЕТОД МАТРИЦЫ ПОТОКОВ ПРИ РЕШЕНИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ
Афанасенкова Ю.А. ... 73
КАНОНИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
Бадалян А.Ю. ... 74
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ КМ.
Быков П.А. ... 76

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОАНТЕНН ДЛЯ ЛОКАЛЬНО УСИЛЕННОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Васильченко В.Е. *77*
РФА МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Виноградов Д.Н. *78*
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛИЧЕСКОМ ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ
Гарбер А.К. *79*
МАТЕМЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ
Горский А.А. *80*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОВЕРНОСТЕЙ
Демин К.Ю. *81*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В НИКЕЛЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
Дмитриенко Д.В. *81*
МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОНТАКТНОГО СОЕДИНЕНИЯ ШАРИКОВОГО ВЫВОДА С КОНТАКТНОЙ ПЛОЩАДКОЙ КРИСТАЛЛА
Долговых Ю.Г. *83*
ЕДИНАЯ ТОЧКА ВХОДА В ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
Дударев В.А. *84*
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДОВ
Еняшин А.Н. *86*
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ С ФАЗОВЫМ РАССЛОЕНИЕМ И ПОЛИМОРФНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ В ОДНОМ ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ
Ефимова Е.Д. *88*
ИЕРАРХИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ САМООРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ
Жиленко Т.И. *89*
УСТАНОВКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УДАРНЫХ ПРОЦЕССАХ
Жумадилова Ж.О. *90*
РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СОСТАВА $AL_{87}NI_{10}ND_3$ И $AL_{85}NI_{10}ND_5$
Змейкин А.А. *91*
РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛИСТОВ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ
Илькив Б.И. *93*
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОФАЗ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ И НИТРИДАМИ СТАЛЯХ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ
Калохтина Е.Ю. *94*
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ
Корабельников Д.В. *96*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ
Кузнецов К.Б. *98*
ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ИНТЕРФЕЙСА TME/G1 ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Курбанова Э.Д. *98*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕНЫ ТИПА ТРЕХФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХМЕРНЫХ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ T-X-Y ДИАГРАММ
Ламуева М.В. *100*
АНАЛИЗ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ДИНАМИКИ РЕШЁТКИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ ГПУ РУТЕНИЯ
Луговской А.В. *102*
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА МАГНИЕВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ MG-SM-TB
Лукьянова Е.А. *104*

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СПЛАВЕ МОЛИБДЕН-ТАНТАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АЭС С ИСП
Мансурова Е.Р. *106*
ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ВАКАНСИОННОЙ ПОРЫ
Маркидонов А. В. *107*
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЦС ДЛЯ РАСЧЁТА ГЛАВНЫХ ГРАНЕЙ (ПРОСТЫХ ФОРМ) САПФИРА
Маслов В.Н. *109*
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЙ КАРКАС
Михайловский К.В. *110*
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРИП-СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
Недбайло А.Б. *113*
РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
Никитенко О.А. *113*
ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИВЫХ УСТАЛОСТИ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗГИБА
Новиков А.И. *115*
ВОДОРОДНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ОКСИДЕ $BAZR_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\Delta}$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ И ДЕЙТРОНАМИ
Обухов С.И. *117*
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА АНИЗОТРОПИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СКОРОСТЕЙ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД
Онанко Ю.А. *119*
КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ ПЕТЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА И МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С РАЗЛИЧНЫМ ХАРАКТЕРОМ ПРОЯВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Павелко А.А. *121*
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ $BI_{0.5}LA_{0.5}MNO_3$
Павленко А.В. *123*
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА С ТРУБЧАТЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ
Пальков Р.С. *124*
ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ
Паунов А.К. *126*
НОВАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОБСТВЕННЫХ АКУСТИЧЕСКИХ МОД ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЗОНАТОРА.
Раймуканов А.С. *127*
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК СИСТЕМЫ $(NA,K,LI)(NB,SB,TA)O_3$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ $(BI_2O_3+FE_2O_3)$.
Садыков Х.А. *129*
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ
Самсонова М.А. *131*
МЛЕКЛУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИФФУЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ NI-AL
Санников А.В. *133*
МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗЕРНИСТОГО БЕЙНИТА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ
Святкин А.В. *135*
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СДВИГА, ОТРЫВА И СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ
Солдатенков А.П. *137*
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
Степанова В.Э. *138*
О ВЗАИМОСВЯЗИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Сыдыков Б.С. *139*

МОДЕЛЬ Т-Х-У-Z ДИАГРАММЫ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА С МИНИМУМОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОДНОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ
Цынгеев Б.В. *140*
ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ИХ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯХ.
Черняева Е.А. *143*
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА GLEEBLE 3500 ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ РАСПАДА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА
Чукин Д.М. *144*
ИНТЕГРАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ БАЗ ДАННЫХ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ. ЕДИНАЯ ТОЧКА ВХОДА
Шмакова Е.Г. *145*
СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ» **148**
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ СОСТАВА SIO_2-AL_2O_3-B_2O_3:CR
Абрамов А.Н. *149*
ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕРМОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРИТА ВИСМУТА
Абубакаров А.Г. *150*
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ – ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ, РАБОТАЮЩИХ В СИЛОВЫХ РЕЖИМАХ
Андрюшин К.П. *152*
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ ГИДРОАКУСТИКИ
Андрюшина И.Н. *154*
ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ФГА КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ
Антонова О.С. *156*
ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $BA_4CA_2NB_2O_{11}$ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ДОПИРОВАНИЯ
Белова К.Г. *157*
ВЛИЯНИЕ LI- И MN- СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА РАЗМЫТИЕ СЕГНЕТО-ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КЕРАМИКЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА
Болдырев Н.А. *158*
ОБЛЕГЧЕННЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ
Большакова А.Н. *159*
БИФАЗНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТ МАГНИЯ
Бритвина Л.С. *160*
НОВЫЕ 2-СТИРИЛ-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
Буров О.Н. *161*
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $(BI_{1-X}R_X)FEO_3$: R = LA, ND, SM, EU, GD; X = (0,2÷0,5)
Вербенко И.А. *162*
ОПТИМИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ FE-CR-(7-13)%CO СПЛАВОВ
Вомпе Т.А. *164*
ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ FE_2TIO_5+TIO_2 И FE_3O_4+TIO_2 В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ (PVP) И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
Герасимова Т.В. *166*
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИАПАТИТ - КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ
Гольдберг М.А. *167*
МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ АМОРФНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК – ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК
Григорьев Е.С. *168*
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТВЕРДОЙ СМАЗКИ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИЛУМИНОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
Дорфман И. Е. *170*

ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $CA_{(3-X)}M_{2X}(PO_4)_2$ (M=NA, K) С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ РЕЗОРБЦИИ
Евдокимов П.В. *172*
ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И СМАЧИВАЕМОСТИ, ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПОРИСТЫХ МАТРИКСОВ БИОПОЛИМЕРАМИ
Егоров А.А. *173*
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ДЛЯ РЕЗОРБИРУЕМОЙ КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗУ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ
Казакова Г.К. *173*
ПЕРЕСТРОЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ ДИГИДРАТА В СТРУКТУРУ ОКТОКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА
Карпихин А.Е. *175*
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТЕТРОКАЛЬЦИЙФОСФАТ – БРУШИТ
Касимова М.Р. *176*
ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА ПОР ОТ ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Ковалев И.А. *177*
БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА
Комова Я.М. *179*
КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВА $CO_{82}FE_4CR_3SI_8B_3$ ПРИ НАГРЕВЕ
Котвицкий А.Н. *180*
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СПЕАКНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZRO_2 С ДОБАВЛЕНИЕМ $CA_{10}(PO_4)_6F_2$
Крылов А.И. *182*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПО КИСЛОРОДУ КОМПОЗИТНЫХ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН «ТВЕРДЫЙ ОКСИД МЕТАЛЛА – ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ BI_2O_3»
Кульбакин И.В. *183*
БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ
Курбатова С.А. *184*
УПРУГИЕ МОДУЛИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА
Кяуне В.В. *185*
ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ СЕЛЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА
Малий Л. В. *186*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ FE-GA
Милютин В.А. *187*
СОЗДАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ
Митин Д.М. *189*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК МНОГОЖИЛЬНЫХ BI-2223 ЛЕНТ
Михайлова А.Б. *190*
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $AGSBTE_2$, SB_2TE_3 И SBTE (T=470–515 K)
Мороз Н.В. *192*
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Москвичев А.А. *194*
ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $CA_{(3-X)}M_{2X}(PO_4)_2$ (M=NA, K) ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ
Орлов Н. К. *195*
АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $HO_2FE_{17}H_3$ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ
Пелевин И.А. *196*
ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТОСТРИКЦИОННОГО И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ (TB, DY, R)CO_2 (R = GD, HO, ER)
Политова Г.А. *197*
КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ
Полутина Е.С. *198*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ
Потапова И. Н. *200*
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ FE-CR-CO С 13% CO
Пудовкина И.С. *202*
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА
Пушкин Д.И. *203*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР И ИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ
Рабинович О.И. *204*
ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛИЧНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
Редозубов А.А. *206*
СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
Смирнов И.В. *206*
СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВАКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Смирнов С.В. *207*
МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $ND(FE_{1-X}AL_X)_2$
Солодов Е.В. *208*
ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИЛАПАТИТА И БРУШИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Солоненко А.П. *209*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ И ДЕСИЛИКАТИЗИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ MFI
Спесивцев Н.А. *211*
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ПЕРОВСКИТА
Таланов М.В. *212*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $EUBACO_{1.90}O_{5+\delta}$
Телегин С.В. *213*
КОМПОЗИЦИОННЫЕ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СИСТЕМЫ БИОПОЛИМЕР-ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ
Тетерина А.Ю. *214*
ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $MOSI_2–SI_3N_4$
Титов Д.Д. *215*
ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ NIO – AG – Δ-BI_2O_3
Федоров С.В. *217*
СИНТЕЗ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА И С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ
Федотов А.Ю. *218*
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ NI-ZN ФЕРРИТОВЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
Фельдшер Д.А. *218*
РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ ФОСФАТНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАМЕНЫ КОСТНОЙ ТКАНИ
Филиппов Я.Ю. *220*
КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ
Фолманис Ю.Г. *222*
ОБРАБОТКА КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ДЛЯ БЫСТРОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ
Фомин А.С. *223*
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА, УПРОЧНЕННЫЕ НИКЕЛИДОМ ТИТАНА
Хайрутдинова Д.Р. *224*
РАНЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОЖНОГО ПОКРОВА
Цванг Ф.М. *225*
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СОЕДИНЕНИЯХ $TB_XDY_YGD_{1-X-Y}CO_2$
Чжан В.Б. *226*

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Шокодько А.В. ... 227
СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» ... **229**
ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС НА СТЕНКУ РЕАКТОРА С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД
Асташов А. Г. ... 230
ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ TI-AL-C МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ
Бажин П.М. ... 232
ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Болдин М.С. ... 232
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТОНКУЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОРОШКА ZRO_2, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО Y_2O_3
Болтышева Д.С. ... 234
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ С УЧАСТИЕМ АВТОГОРЕНИЯ
Бушкова В. С. ... 236
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСТНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ ГОМОГЕННОСТИ
Вохминцев К.В. ... 237
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА В УСТАНОВКАХ С ЭЛЕКТРОНАГРЕВОМ
Дейнека Д.В. ... 239
МЕХАНИЗМ ПЛАКИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИСПЕРСНЫХ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ FE-AL В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ
Долматов А.В. ... 240
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА NI/NIO
Дулина И.А. ... 242
ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРА С ГРУБОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
Евстратов Е.В. ... 243
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ГРАФИТА
Ерошенко В.Д. ... 245
О ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ FE-CR-CO ОТ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Капустин Р.Д. ... 247
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ
Карепина Е.Е. ... 248
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СВС
Ковалев И. Д. ... 250
ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ WO_3
Коцарева К.В. ... 252
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ TIC+TI В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА
Кочетков Р.А. ... 254
ИСЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОСТИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ TI+0.5C
Кочетков Р.А. ... 255
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИОКСИДА ТИТАНА АКТИВИРОВАННОГО НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
Краев А.С. ... 257
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ НА РОСТ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ
Кузьмин Е. В. ... 258
ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SI_3N_4 С 7% ДОБАВКИ $CAO-AL_2O_3$ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ
Лысенков А. С. ... 260

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОНАВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРЫ ВОДОРОДА
Маркова Е.Б. *261*
ИЗУЧЕНИЕ СПЕКАЕМОСТИ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР
Парницкий А.М. *262*
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА КИНЕТИКУ УСАДКИ
Порталов М.Н. *264*
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ
Рыжова С. М. *265*
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА NITITA ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ
Сергиенко К.В. *267*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ.
Стриканов Д.А. *268*
ВЫРАЩИВАНИЕ САПФИРОВЫХ ВОЛОКОН СПОСОБОМ СТЕПАНОВА
Стрюков Д.О. *270*
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИК ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ СТРУЖКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТИЙ
Трифонов Ю.Г. *271*
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ FE-CR-CO МАГНИТОТВЕРДОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА
Устюхин А.С. *272*
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-NI-FE В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА И СВОЙСТВА КОМПАКТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
Фадеев А.А. *274*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ
Федотов М.А. *275*
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ $CE_{0,09}ZR_{0,91}O_2/MGAL_6O_{10}$-$GAL_2O_3$
Хрущёва А.А. *276*
ТЕКСТУРИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Шашкеев.К.А. *277*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КОНФИГУРАЦИИ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ
Штейнман А.Э. *279*
ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КАРБИДА ТИТАНА
Шустов В.С. *280*
ИЗМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Юнда Е.Н. *281*
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОГРЕВА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРОШКОМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
Юрьев С.А. *282*
РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $NAALO_2$-AL_2O_3 МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА
Ямановская И.А. *284*
СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ» **286**
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НИКЕЛИРОВАННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР
Баранова Н.В. *287*
8-ГИДРОКСИ ХИНОЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, КАК ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
Буров О.Н. *288*

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $SMBA(CU,ME)_2O_{6-\Delta}$ (ME=FE,CO)
Волкова Н.Е. *289*
ВЫСОКАЯ СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ
Годымчук А.Ю. *291*
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ГИДРОЦИНКИТА И СЛОИСТЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЦИНКА В ВОДНОМ РАСТВОРАХ SDS
Гололобова О.А. *293*
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $[NI_A(PN)_B]_X[FE(CN)_6]_Y$ (PN-1,3-ДИАМИНОПРОПАН)
Гостева А.Н. *295*
МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ FE_3O_4 И FE_3O_4/AU
Ефремова М.В. *297*
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
Жирнова К.Е. *299*
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $LA_{1-X}BI_XMN_{1-Y}FE_YO_{3-\Delta}$: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА
Каймиева О.С. *299*
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА/ГРАФЕНА И ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ
Капитанова О.О. *300*
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ ИЗ РАСТВОРОВ $HAUCL_4$ И $AGNO_3$.
Капуста Д.П. *302*
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В КОНТАКТЕ С MOO_3 И V_2O_5
Климашин А.А. *303*
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ B–OH
Колокольников А.Н. *304*
СПЕЦИФИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И МАССЫ В МОЛИБДАТАХ $MEMOO_4$ (ME=CA, SR, BA)
Котенёва Е.А. *305*
СИНТЕЗ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ДОПИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ
Краснов А.Г. *307*
КОНТАКТНЫЕ СТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ ГЕЛЯ ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА (III)
Кузнецов А. Л. *309*
АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАМАРИНОВОГО СИНЕГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА
Линок Е.В. *310*
РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЁРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГЁТИТО-ГЕМАТИТОВЫХ ПУЛЬП В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ И ОСВЕТЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ФЛОТОФЛОКУЛЯЦИИ
Нефедьева М.В. *311*
РЕГИОСПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ ВВЕДЕНИЯ ВТОРОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
Огарков А.И. *313*
ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА СЕЛЕНА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
Просвирнин А.В. *314*
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ДЛИННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 2-АРИЛВИНИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ
Светличный Д.А. *315*
КВАЗИДВУМЕРНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CDSE И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ
Соколикова М.С. *316*
МЕХАНИЗМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ *N*-INP
Сычикова Я.А. *317*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МАГНИТНОГО ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА
Тарамина Е.В. *318*
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ФТОР-ЗАМЕЩЕННОГО $BA_4IN_2ZR_2O_{11}$
Тарасова Н.А. *319*

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ «СЕРЕБРО-ПЛАТИНА»
Тастекова Э.А. *321*
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ
Толынбеков А.Б. *322*
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ
Трубянов М.М. *324*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА БАРИЯ
Урусова А.С. *325*
О РОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ
Н.В. Усольцева *326*
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ХРОМА И ЛИТИЯ-СКАНДИЯ
Чумакова В.Т. *328*
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
Шестаков И.А. *330*
СВОЙСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ОДНОАТОМНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ ROH - H_3PO_4 - H_2O
Щелокова Е.А. *332*
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОЙ СТРУКТУРЫ
Яковлев К.А. *334*
СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»..... 336
РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЕ FE-40% NI-NB ПРИ 1823 K
Александров А.А. *337*
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
Анисонян К.Г. *339*
ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ С ПРИМЕСЯМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА
Анучкин С.Н. *340*
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНОЙ РУДЫ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА
Бейсенбек А.Ж. *342*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛОТАЦИОННО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ВКРАПЛЕННЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОРИЛЬСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА С СЕРНОКИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОДУКТА ФЛОТАЦИИ
Больших А.О. *344*
ОЦЕНКА ПРИЧИН КОЛИЧЕСТВА НЕДОВЫЩЕЛОЧЕННОГО ГИББСИТА В КРАСНОМ ШЛАМЕ ПОСЛЕ АТМОСФЕРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
Бурцев А.В. *345*
СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ
Валеев Д.В. *347*
ИСПЫТАНИЕ НОВОГО КЛАССА ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МЫШЬЯКОВИСТОЙ РУДЫ
Гапчич А.О. *349*
РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ
Гончаров К.В. *350*
ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОМ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ПЕРЕПЛАВА В ЭЛЕКТРОПЕЧИ
Грудинский П.И. *351*

ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД
Давлетова А. *353*
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК CAO И AL_2O_3
Зиновеев Д.В. *354*
СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФАЗЫ ПРЕД- И ПОСТПЛАВЛЕНИЯ СУРЬМЫ
Ибрагимов Р.И. *355*
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА
Кирпичев Д.Е. *356*
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ
Комолова О.А. *358*
УПРАВЛЕНИЕ ВНЕОСЕВОЙ ЛИКВАЦИЕЙ В КРУПНОМ СЛИТКЕ НА ОСНОВЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВАКУУМНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ
Коновалов С.С. *358*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО СЫРЬЯ
Копьёв Д.Ю. *360*
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТАНТАЛАТОВ $MGTA_2O_6$, $MG_4TA_2O_9$ И $LITAO_3$ С МАГНИЕМ
Крыжанов М.В. *361*
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД
Луговицкая Т.Н. *363*
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА
Матвеева М.А. *365*
ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА
Перехода С.П. *366*
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫПЛАВКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА
Румянцев Б.А. *367*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СЕЛЕНИДА ОЛОВА
Третьякова Н.А. *368*
СИНТЕЗ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СУВОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И СЕВЕРООНЕЖСКИХ БОКСИТОВ
Усманов Р.С. *369*
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ
Усманова Р.Р. *370*
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЫЛИ ДСП (ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ)
Хилько А.А. *372*
СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ» **374**
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ
Буслаев С.С. *375*
ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ
Внуков В.С. *376*
ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ
Вольхин А.М. *377*
ФОРМИРОВАНИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ В МИКРОСЕКУНДНОМ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ
Вялый И.Е. *379*
ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ NI–P–SIO_2 НА СТАЛИ
Гончарова А.С. *381*

СОЗДАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ НАНОРАЗМЕРНОГО МАСШТАБА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
Демин А.С. *383*
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ Г-AL_2O_3, ПОЛУЧЕННЫЕ СУСПЕНЗИОННЫМ СПОСОБОМ НА ТИТАНЕ
Дробаха Г.С. *385*
НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ЕГО КАРБИДОВ
Душик В.В. *386*
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК ZNO:(LI, MN), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ
Журавлёва А.С. *387*
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПАВ
Заскокина Л.О. *390*
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА NI-20%CR
Иванников А. Ю. *391*
ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZRO_2 И SIO_2 В СОСТАВ ПЭО–ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 НА ЕГО ФУНЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
Имшинецкий И.М. *393*
О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ОГНЕУПОРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СВС-МАТЕРИАЛА ЛОКАЛЬНЫМ НАГРЕВОМ
Капустин Р.Д. *395*
ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО $BATIO_3$ МЕТОДОМ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ
Кирпаль Р.А. *396*
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСИЫХ ПЛЕНОКАНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Куратова Н.С. *398*
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК $BA_{0.8}SR_{0.2}TIO_3$ НА ПОДЛОЖКАХ MGO
Кускова А.Н. *399*
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК YSZ В КАЧЕСТВЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП-ПРОВОДОВ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ
Лелюк Д.П. *400*
ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ1-0
Ленивцева О.Г. *401*
ПОЛНОСТЬЮ ГАЗОФАЗНЫЙ MCVD МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ YB_2O_3-AL_2O_3-P_2O_5-SIO_2 ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ И ОКСИДОМ БОРА
Липатов Д.С. *403*
ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ПАРОВ В-ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЛА В УСЛОВИЯХ ПИРОГИДРОЛИЗА
Макаревич А.М. *405*
КОНТРОЛИРОВАННОЕ УДАЛЕНИЕ НАРУШЕННОГО СЛОЯ С ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ PBTE И $PB_{1-X}SN_XTE$ МЕТОДАМИ ХДП И ХМП В БРОМВЫДЕЛЯЮЩИХ РАСТВОРАХ
Маланич Г.П. *407*
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ШАРООБРАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЭТИХ ЧАСТИЦ
Миловидова О.А. *409*
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК TIO_2(N,F) С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА
Морозов А.Н. *410*
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ ПОТОКАМИ ИОНОВ АЗОТА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЫ
Морозов Е.В. *411*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОДНОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
Насакина Е.О. *413*

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ
Радюк А.А. *414*
ФОРМИРОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ
Рудченко С.О. *416*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ
Савушкина С.В. *417*
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИТИНОЛА
Севостьянов М.А. *418*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПОСЛОЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ЛАМПЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ИСТОЧНИКОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА
Спрыгин Г.С. *420*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЁНОК СИСТЕМЫ FE-ZR-N
Теджетов В.А. *421*
МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК CU-GA-SE ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ
Туленин С.С. *421*
ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА С АУСТЕНИТНОЙ СТАЛЬЮ
Уваров А.А. *423*
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНОГО ПРОВОДА CO-СПЛАВА С ПОКРЫТИЕМ TA, MO, CU, AL, SN, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Умнова Н.В. *425*
МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ FE
Харин Е.В. *427*
МОРФОЛОГИЯ КАРБИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ 20Р18 И 20Р6М5 ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Черноиваненко Е.А. *429*
СВОБОДНЫЕ БИМЕМБРАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО AL_2O_3, ПОЛУЧЕННОГО ДВУХСТОРОННИМ АНОДИРОВАНИЕМ
Шиманович Д.Л. *430*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИТРАЦИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ 4Х5МФС В КИПЯЩЕМ СЛОЕ
Штолик Т.Н. *432*
СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» 435
ПРОФИЛИРОВАНИЕ ТРУБЫ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КАЛИБРАХ
Акопян К.Э. *436*
ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКОНОМЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ AL-ZN-MG-(CU)-FE-NI
Акопян Т.К. *437*
ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ, НАКЛАДЫВАЕМЫЕ НА МИНИМАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ЗЕРНА И МАКСИМАЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ СИЛЬНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Бородин И.Н. *439*
ОСАДКА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ЗАГОТОВОК ПЛОСКИМИ ПЛИТАМИ
Жбанков Я.Г. *441*
ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕРАБОТКИ БЫВШЕГО В УПОТРЕБЛЕНИИ МЕТАЛЛА
Иванов Д.М. *442*
БЕЗОПРАВОЧНОЕ ВОЛОЧЕНИЕ С КРУЧЕНИЕМ ТОНКОСТЕННЫХ ТРУБ
Каргин Б.В. *443*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ДЕФОРМАЦИЮ ДВУМЕРНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СДВИГОМ В УСЛОВИЯХ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ
Корзникова Е.А. *445*

ГИДРОИМПУЛЬСНАЯ ОБРАБОТКА И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ БУРЕНИЯ СКВАЖИН
Кужуханова Ж.А. *447*
СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ MG-CA ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Курошев И.С. *448*
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЦИРКОНИЕВОЙ БРОНЗЕ CU-0,18%ZR ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ НАГРЕВЕ
Мартыненко Н.С. *450*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ РЕЖИМОВ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКЕ
Медведева С.Е. *452*
ФОРМИРОВАНИЕ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОЛОСЫ ИЗ СТАЛИ МАРКИ DC04 В УСЛОВИЯХ ЛИСТОПРОКАТНОГО ЦЕХА № 11 В ОАО «МАГНИТОГОРСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»
Мешкова А.И. *453*
ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ОПРАВКИ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРОШИВНОГО СТАНА НА ПРОРАБОТКУ СТРУКТУРЫ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК
Парфенов В. А. *455*
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОБИМЕТАЛЛОВ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ
Сайков И. В. *456*
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОГО ЛИСТОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ TI-AL МЕТОДОМ ПРОКАТКИ
Смирнов Г.В. *457*
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИСТЕМЫ CU-AG ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Страумал П.Б. *458*
ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ НА АНИЗОТРОПИЮ ПРОЧНОСТНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ ПОСЛЕ РКУП И ОТЖИГОВ
Харькова М.А. *459*
ПРОЕКТИРОВАНИЕ КАЛИБРОВОК И МАРШРУТОВ ПРОФИЛИРОВАНИЯ ФАСОННЫХ ХОЛОДНОГНУТЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ СТАЛИ ПОВЫШЕННОЙ И ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ
Хохлов А.В. *460*
ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ БРОНЗАХ
Шаньгина Д.В. *462*
ОСОБЕННОСТИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛА: СВАРКА ВЗРЫВОМ + ПАКЕТНАЯ ПРОКАТКА
Шишкин Т.А. *464*
СЕКЦИЯ 9 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ» 465
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Абрашова Е.В. *466*
НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ФТОРПОЛИМЕРОВ
Аргунова А.Г. *467*
СИНТЕЗ 2-(В-ТРОПОЛОН)-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ
Артюшкина Ю.М. *468*
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ
Бирюкова М. *469*
СДВИГОВАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ ВОЛОКНАМИ
Геров М.В. *470*
МЕХАНИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Досмаганбетов А.К. *472*
ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ
Жирнов А.Е. *474*

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Зиновьева Е.Г. *475*
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ MOS_2 И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Кузнецова В.Ю. *476*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПВХ И НАНОЧАСТИЦ
Лапковская Е.Ю. *476*
ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ПОЛИКАРБОНАТА ДОПИРОВАННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ
Осипова В.В. *477*
ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА
Федюк Р.С. *478*
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ПММА ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
Яковлев Н.О. *480*
УСТАНОВКА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Просвирнин В.В. *482*
ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ОБРАЗЦА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ
Просвирнин Д.В. *483*
РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СТРЕСС-КОМПОЗИТОВ
Нагаев И.Р. *484*

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

К ВОПРОСУ О ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ Р6М5-МП ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ СЖАТИИ СО СКОРОСТЬЮ ДЕФОРМИРОВАНИЯ 50 ММ/МИН

Аверьянов Р.В.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, rail130@mail.ru

С использованием методов оптимального планирования, математического моделирования и высокотемпературных механических испытаний исследованы изменения критериев сверхпластичности и характеристик механических свойств стали Р6М5-МП.

Построены адекватные термомеханические модели изменения степени сжатия и твердости при осадке цилиндрических образцов из стали Р6М5-МП в исследуемых температурно-скоростных полях с учетом рекомендаций [1].

Получены графические зависимости изменения степени сжатия (пластичности), прочности и твердости после изотермического сжатия со скоростью 50 мм/мин (рис1, рис 2). Установлено, что степень сжатия с повышением температуры возрастает, достигает экстремума-максимума и снижается; а прочность и твердость в интервале температур от 750°С до 775°С уменьшается, достигает экстремума-минимума и увеличивается.

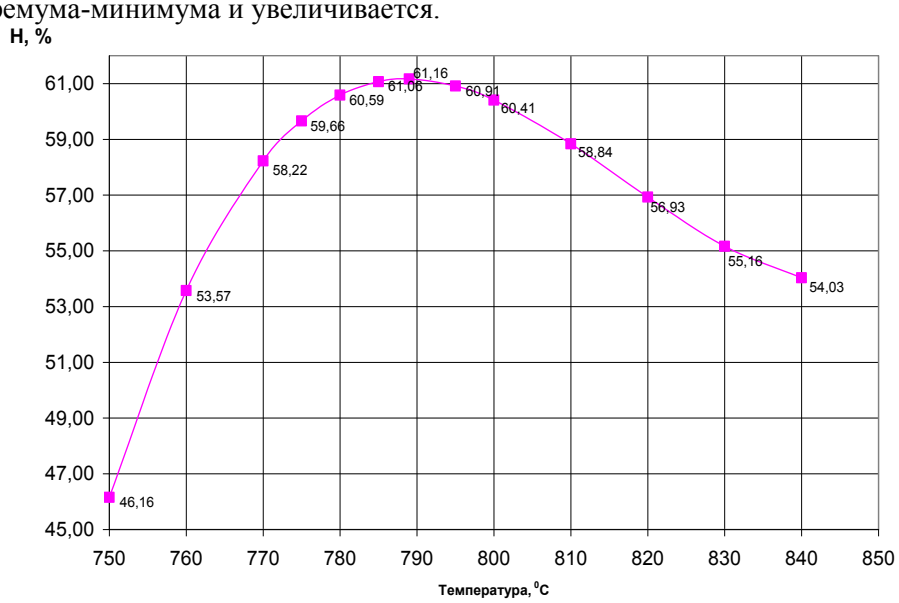


Рис. 1 Зависимость степени сжатия (Н, %) порошковой стали Р6М5-МП от температуры (Т, ºС) при скорости деформирования 50 мм/мин.

Анализ температурных зависимостей степени сжатия и прочности в исследуемых интервалах позволил рассчитать температурные координаты экстремальных значений исследуемых величин: максимальной степени сжатия и минимальной прочности.

По экстремальным значениям степени сжатия, прочности и твердости определены рациональные температурные режимы изотермического сжатия и сверхпластичности. Установлено, что деформирование в определенных режимах образцов из стали Р6М5 происходит при изотремическом сжатии в состоянии предпревращения ниже температуры диффузионного фазового $\alpha - \gamma$ перехода в интервале температур экстремального изменения исследуемых критериев.

Проверено, что деформация быстрорежущей стали Р6М5-МП в режиме сверхпластичности, позволит за один ход штампа продеформировать заготовку сложной конфигурации, а повышение температуры до 8500С приведёт к резкому снижению пластичности и деформации с нарушением сплошности. При штамповке в режиме сверхпластичности не происходит обезуглероживания поверхности заготовок, и окисление минимально, поскольку не было высокотемпературного нагрева. Отсутствие наклёпа при штамповке в условиях сверхпластичности исключает операцию последующего отжига, который производится и необходим с целью смягчения для обрабатываемости и предотвращения образования при закалке ”нафталина”.

Обычная штамповка при высокой температуре позволяет изготовить лишь заготовки простейшей формы из стали Р6М5-МП, а штамповка в режиме сверхпластичности позволяет значительно приблизить конфигурацию заготовки к конфигурации готового инструмента [2].

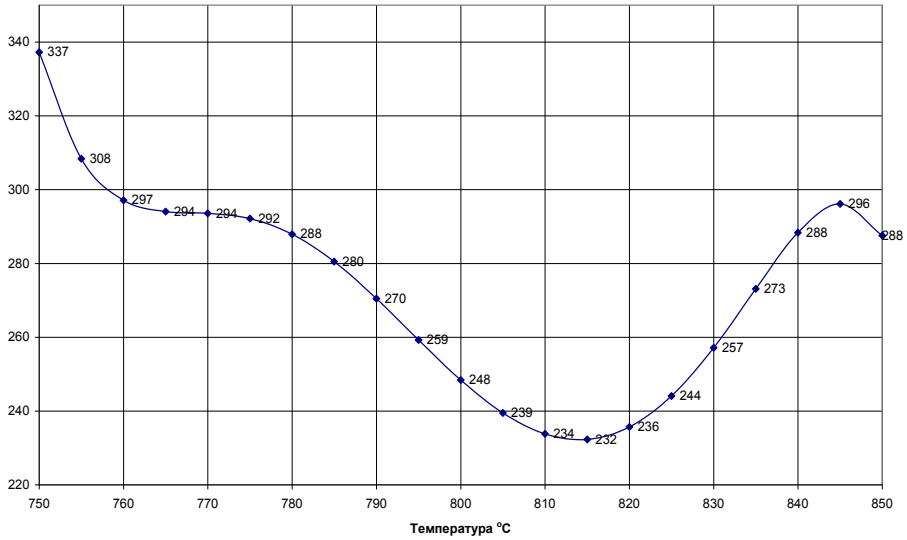


Рис. 2 Зависимость сопротивления деформации стали Р6М5-МП от температуры при скорости деформирования V = 50 мм/мин

Результаты исследований использованы на практике при получении заготовок дисковых резаков. Деформирование образцов из стали Р6М5 в условиях отличных от рациональных приводит к появлению трещин на боковой поверхности (рис.2).

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой технологии и сервиса ТГПУ им. Л.Н. Толстого д.т.н проф. Сергееву Н.Н. и своему научному руководителю д.т.н проф кафедры технологии и сервиса ТГПУ им. Л.Н. Толстого Гвоздеву А.Е.

Список литературы:

1. Комплексный подход к исследованию экстремальных эффектов и сверхпластичности в металлических системах: монография / А.Е. Гвоздев, И.В. Тихонова, О.В. Кузовлева и [др.]. – Тула: Издательство ТулГУ, 2011. – 114 с. ISBN 978–5–7679–1904–8

2. Гвоздев А.Е. Об эффекте сверхпластичности инструментальных сталей и алюминиевых сплавов / А.Е. Гвоздев, О.В. Кузовлева, А.С. Пустовгар, А.В. Афанаскин // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – № 7. – С. 13–20.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НА ТВЕРДОСТЬ ЦЕНТРОБЕЖНО-ЛИТЫХ СТАЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК

Аникеев А.Н.

Россия, филиал ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» в г. Златоусте, anikeev-ml@mail.ru

Среди многообразия композиционных материалов, которые на сегодняшний день представляет отечественная и зарубежная промышленность, можно отметить композиционные материалы на металлической основе, содержащие в своей структуре мелкодисперсные частицы. Такие композиционные материалы получают методами дисперсного и/или дисперсионного упрочнения – то есть либо введения в расплав дисперсных частиц (карбидов, оксидов или нитридов), либо образование таких частиц в структуре металла, за счет их выпадения из пересыщенного раствора.

На кафедре «Общая металлургия» был разработан и запатентован способ получения композиционных материалов путем введения в кристаллизующийся расплав дисперсных частиц карбидов при разливке на машине центробежного литья и проведена серия плавок по получению данного материала [1, 2]. Главной особенностью разработанного способа является возможность создавать композиционные материалы с различными свойствами в различных сечениях получаемых заготовок – так называемые градиентные материалы.

Исследования микроструктуры полученных отливок, содержащих различные количества упрочняющей фазы карбидов вольфрама, показало, что в полученных заготовках наблюдается существенное изменение структуры по сечению, а именно: с увеличением количества вводимой тугоплавкой фазы происходит значительное диспергирование структуры. Так, в заготовках без дисперсных частиц балл зерна колеблется от 2 (во внутренних поверхностных слоях) до 5 (во внешних поверхностных слоях), в то время как в заготовках с максимальным содержанием дисперсных частиц

(3,6% от массы заготовки) балл зерна колеблется от 7 (во внутренних поверхностных слоях) до 9 (во внешних поверхностных слоях). Причем, в заготовках, содержащих не максимальное количество упрочняющей фазы (1,2% и 2,4% от массы заготовки) на внешних поверхностных слоях также наблюдается измельчение микро-структуры до 8 балла [3].

Для определения влияния введенных частиц на твердость полученных цилиндрических заготовок, с каждой заготовки было вырезано по одному образцу, твердость которого определялась в трех: 1 – с внешней стороны; 2 - ½ радиуса заготовки; 3 – внутренний край. Твердость определяется по методу Бринеля на твердомере ТБ-5004, в соответствии со стандартами ISO 6508-86, DIN 50 103 и ASTM E 18-74.

Исследование показало, что твердость в полученных заготовках неодинакова и зависит от количества введенных частиц и сечения заготовки. Так, в заготовках без дисперсных частиц твердость колеблется от 163 НВ (во внутренних поверхностных слоях) до 167 (во внешних поверхностных слоях), в то время как в заготовках с максимальным содержанием дисперсных частиц (3,6% от массы заготовки) твердость колеблется от 237 НВ (во внутренних поверхностных слоях) до 256 НВ (во внешних поверхностных слоях). Причем, в заготовках, содержащих не максимальное количество упрочняющей фазы (1,2% и 2,4% от массы заготовки) разница в значениях твердости достигает значительных значений: 183 НВ (во внутренних поверхностных слоях) до 219 НВ (во внешних поверхностных слоях) и 207 НВ (во внутренних поверхностных слоях) до 255 НВ (во внешних поверхностных слоях) соответственно.

Такое изменение твердости по сечениям, вероятнее всего обусловлено двумя факторами: наличием на внешней стороне карбидной фазы и более мелкой кристаллической структурой. Полученные в исследовании результаты свидетельствуют, что согласно разработанному способу, возможно существенно влить на микро-структуру и твердость получаемого материала (увеличивая ее на величину до 30-33%).

Выражаю благодарность моему научному руководителю профессору, д.т.н., проф. Чуманову Илье Валерьевичу, а также к.т.н., проф. Чуманову Валерию Ивановичу.

Список литературы:

1. Пат. №2381087 РФ МПК B 22 D 13/02 Способ формирования трубной заготовки / В.И. Чуманов, И.В. Чуманов, Д.А. Пятыгин, Р.Р. Гарифулин, О.Ю. Вершинина, А.Н. Аникеев. - №2008128677/02; заявл. 14.07.2008.; опубл. 10.02.2010.- 5 с.: ил.

2.Чуманов И.В. Получение дисперсно-упрочненных полых заготовок для роторных диспергаторов / И.В. Чуманов, В.И. Чуманов, А.Н. Аникеев // Металлург. 2011. - №6.-С. 69-72.

3. Чуманов И.В. Исследование и анализ структурных составляющих дисперсно-упрочненных центобежнолитых заготовок / Чуманов И.В., Карева Н.Т., Чуманов В.И., Аникеев А.Н. // Электрометаллургия. – 2011. - №9. – С. 34-37.

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО МАГНИТОМЯГКОГО СПЛАВА Fe-P-Mo И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ, ЗАГРЯЗНЁННОЙ SO_2

Аносова М.О.

Россия, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, masha_anosova@mail.ru

Нанокристаллизация аморфных сплавов улучшает их магнитные свойства и повышает прочность, но увеличивая протяженность границ раздела между зёрнами, приводит к сегрегации легирующих элементов, снижая коррозионные свойства. Так широко известный магнитомягкий нанокристаллический сплав типа Finemet, содержащий дорогие элементы, оказывается мало устойчивым в окружающей атмосфере, аналогом которой является раствор 0,1М Na_2SO_4. Для повышения коррозионной сопротивляемости сплав типа Finemet легируют дополнительно молибденом, цирконием и ниобием.

Для снижения стоимости такого типа сплавов нами при быстрой закалке были получены аморфные магнитомягкие сплавы системы Fe-P-Mo (рис.1), которые по магнитным свойствам сопоставимы с Metglas 2826 ($Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$) и склонны к нанокристаллизации отжигом и импульсной фотонной обработкой (рис.1).

Эти сплавы могут быть приготовлены из природнолегированного молибденом феррофосфора, что резко снижает их стоимость. Но для практического применения необходимо изучение их коррозионной стойкости в 0,1М Na_2SO_4.

Для исследования был выбран состав (рис.1) $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$, пластичный при испытании на изгиб и обладающий высокими значениями магнитных свойств. Сплав имеет температуру кристаллизации 703К, индукцию насыщения B_s=0,84 Тл, коэрцитивную силу 18,3 А/м, энергию активации процесса кристаллизации 375 кДж/моль и температуру Кюри 465К. $H_{эф}$ сплава составляет $1,66*10^7$А/м.

При нанокристаллизации после отжига при 673К его структура характеризуется размером микрокристаллов 30-38 нм, а после импульсной фотонной обработки ~2нм.

Исследования коррозионной стойкости сплава проводили на образцах в исходном аморфном состоянии и после отжига при 523К, при температуре выше температуры службы изделий, таких как детали трансформаторов.

Электрохимические исследования проводили в растворе 0,1М Na_2SO_4 при pH=6,25 и комнатной температуре. Структуру сплава до и после испытания исследовали методом рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и электронной микроскопии.

На рис.2 представлены данные по кинетике установления свободных потенциалов сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и FM в растворе 0,1М Na_2SO_4. Как видно из рисунка, стационарные значения потенциала ($E_{ст}$) в процессе испытания устанавливаются в течение ~20 минут и находятся в области (-0,45- -0,48 В). Ход кривых и значения $E_{ст}$ свидетельствуют о том, что электрохимическое поведение изучаемых сплавов сопоставимо.

Это подтверждается анализом поляризационных диаграмм (рис.3), который показывает, что сплавы растворяются при анодной поляризации примерно с одинаковой скоростью и что нанокристаллизация аморфного сплава $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ при 523К не ухудшает его электрохимического поведения при гетерогенизации структуры.

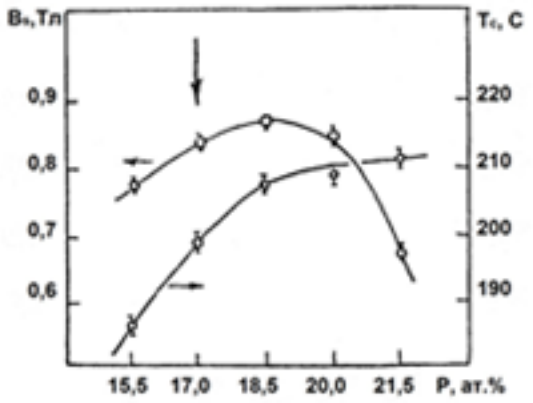
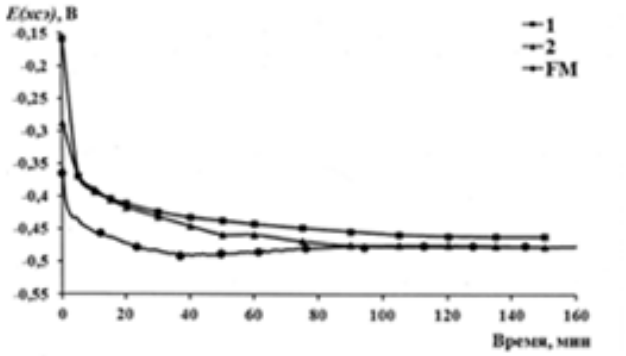


Рис.1 Зависимость индукции насыщения (B_s) и температуры Кюри (T_c) от содержания фосфора в сплавах Fe-P-Mo, по разрезу, параллельному стороне Fe-P при 2,7 ат.% Mo.



1 – исходное состояние сплава $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$; 2 – отжиг 523К в течении 10 минут сплава $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$; FM – исходное состояние сплава FM.

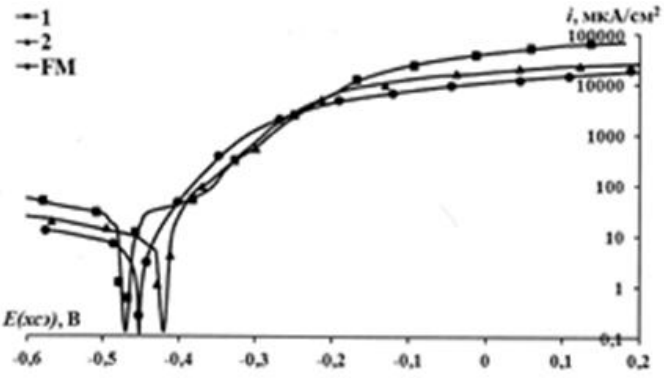
Рис.2 Кинетика установления свободных потенциалов сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и FM в растворе 0,1М Na_2SO_4

Были получены мёссбауэровские спектры сплава в исходном состоянии, после отжига при 523К, а также после коррозии в 0,1М Na_2SO_4. Спектры были рассчитаны по программе Normos Dist, и эти результаты приведены на рис.4.

Анализ распределения сверхтонких магнитных полей и расчёт мёссбауэровских спектров для сплава в исходном состоянии, после отжига и после коррозии показывает, что отжиг улучшает коррозионную устойчивость сплава по сравнению с аморфным состоянием (рис.2-4) в среде 0,1М Na_2SO_4.

Нанокристаллизация сплава после отжига при 523К и коррозии аморфного сплава не меняет значения $\Delta P(H)$ в пределах точности измерения $H_{эф}$, т.е. сплав оказывается более устойчивым по сравнению с аморфным состоянием и сопоставим с данными для сплава FM.

Также после коррозионных испытаний для сплава практически не произошло изменения $H_{эф}$ ($H_{эф}$ меняется от $1,71*10^7$ А/м в исходном состоянии до $1,69*10^7$ А/м после отжига и коррозии), т.е. не происходит снижения магнитных свойств сплава.



1 – исходное состояние сплава $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$; 2 – отжиг 523К в течении 10 минут сплава $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$; FM – исходное состояние сплава FM.

Рис.3 Анодные поляризационные кривые сплавов $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$ и FM в растворе 0,1М Na_2SO_4

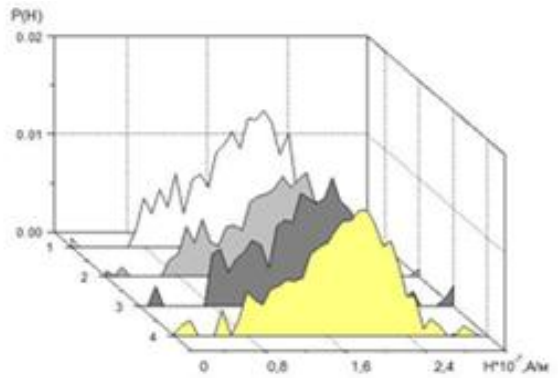


Рис.4 Вероятность распределения эффективных сверхтонких магнитных полей ΔP(H) в исходном состоянии (1), после коррозии (2), а также отжига (3) и коррозии (4).

Сплав может быть рекомендован для практического использования в деталях трансформаторов и других изделий для службы в атмосферной среде при его меньшей стоимости по сравнению со сплавами типа Finemet.

Автор благодарит д.х.н. В.В.Вавилову, д.ф.-м.н. В.Т.Заболотного, к.ф.-м.н. Ю.В.Балдохина, к.ф.-м.н.В.П.Корнеева и к.х.н. Д.А.Гаврилова за помощь в работе.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ЗЕРЕН АУСТЕНИТА В СТАЛИ 65, МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ КАРБОНИТРИДООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Арсенкин А.М.

Россия, ИМЕТ РАН, alex_arsenkin@yahoo.com

В связи с увеличением железнодорожных перевозок и развитием высокоскоростного пассажирского железнодорожного сообщения существует проблема повышения комплекса механических свойств вагонных колес. Очевидно, одним из путей решения этой задачи является оптимизация микроструктуры стали и повышение её дисперсности. Для решения данной задачи весьма эффективным представляется введение в сталь (микролегирование) карбонитридообразующих (КНО) элементов. Образующиеся карбиды, нитриды и карбонитриды, обладающие нанометрическими размерами, являются эффективными барьерами для движения границ зерен при нагреве и таким образом способствуют измельчению зерна, а также дисперсионному упрочнению. Для получения упрочняющих и сдерживающих рост зерна частиц чаще всего применяют такие элементы, как V, Nb, Ti, а также Al.

Поскольку основным фактором, влияющим на кинетику роста аустенитного зерна, является процесс растворения дисперсных выделений, тормозящих рост зерна, целью данной работы было изучение растворения карбонитридов, совместного влияния нескольких микролегирующих элементов на рост зерен аустенита и собственно роста зерен аустенита.

В качестве объекта исследования использовались образцы стали типа сталь 65, применяемой при изготовлении вагонных колес. С помощью специального программного обеспечения были рассчитаны температуры начала образования карбидов, нитридов и карбонитридов на основе ванадия, ниобия, титана и алюминия. Показано изменение температуры начала образования карбонитридов при варьировании концентрации этих элементов, а также при изменении концентрации других элементов химического состава в колесной стали.

Показано, что температуры начала образования TiN лежат выше точек горячей пластической деформации и составляют 1350ºС при содержании Ti 0,001% и более 1400ºС при 0,002%. При увеличении содержания Ti следует ожидать смещения точки полного растворения в область более высоких температур, что, приведет к укрупнению частиц и понижению пластических свойств и контактно–усталостной прочности при эксплуатации.

При варьировании концентрации ниобия от 0,005% до 0,07% температура начала образования NbC меняется в диапазоне 1050ºС - >1400ºС, что значительно ниже температур растворения соединений титана (при сравнимых концентрациях титана). С точки зрения торможения

рекристаллизации оптимальные концентрации ниобия составляют в данном случае 0,01-0,02%, при которых фаза NbC будет устойчива до температур 1050-1100ºС.

Получены сравнительно низкие температуры начала образования VC, составляющие 800-1140ºС. При нагреве под штамповку частицы VC полностью растворяются при всех представленных концентрациях и начинают выделяться на заключительной стадии пластической деформации, полностью выделившись при температурах фазового перехода. Очевидно, что частицы карбида ванадия не оказывают никакого влияния на торможение роста зерна при содержании ванадия 0,005% даже при нагреве под закалку. Не менее трети выделившихся частиц при содержании 0,03% V растворяются при температуре 850ºС (Т нагрева под закалку). Повышение содержания ванадия ведет к появлению более стойкой фазы VC и возможности контроля размера зерна аустенита.

На температуры начала образования фаз микролегирующих добавок оказывают влияние азот, алюминий, титан и углерод. Увеличение содержания азота до максимальной указанной концентрации вызывает повышение температуры начала образования карбида (карбонитрида) ванадия почти на 200º. Увеличение концентрации алюминия понижает температуру начала образования карбидов (карбонитридов) ванадия. Показано, что присутствие 0,002% Ti (обычного для колесной стали ВМЗ) полностью исключает образование карбидов ванадия при его низких (~0,005%) концентрациях в рассматриваемом диапазоне температур. При колебаниях концентраций углерода в пределах 0,5-0,7% равновесная температура образования карбидов ванадия изменяется незначительно, в пределах 20 градусов.

В качестве оптимальных микролегирующих добавок необходимо использовать ванадий в количестве 0,08-0,1% или сочетание ванадия и ниобия в концентрациях 0,03-0,05% и 0,007-0,009%, соответственно.

Также был исследован рост зерен аустенита в стали с различным содержанием и сочетанием КНО элементов. Изучение роста зерен проводилось методом оптической металлографии в образцах подвергнутых нагреву до температур 850-1000 с шагом 50° и последующей закалке в воду.

Таким образом, например, для стали, микролегированной V и Nb и Al и V была определена температура начала интенсивного роста зерна аустенита и динамика роста зерна.

Кроме этого было рассмотрено влияние модифицирования барием и кальцием стали 65 на микроструктуру и обнаружены закономерности роста зерен аустенита при нагреве.

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

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОВОЛОКИ ИЗ НИТИНОЛА ОТ ЕЕ ТОЛЩИНЫ

Баикин А.С.

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

Нитинол – сплав, обладающий поведением при нагрузке, схожим с поведением живых тканей, и используемый для производства медицинских изделий типа «стент», которые применяются в различных полостях человеческого организма при их сужении или полном слипании [1-5]. К областям имплантации стентов относятся: сосуды сердца, конечностей, мозга, желудочно-кишечный тракт, трахея, бронхи, мочевыделительная системе и т.д.. Из-за такой широкой области применения возникает проблема сохранения необходимых прочностных и пластических характеристик стентов при изменении диаметра используемой проволоки.

Исследовалась проволока из нитинола следующих диаметров: 100, 130, 150 и 170 мкм. Предварительно производился отжиг образцов в лабораторной муфельной печи LOIP LF–7/13–G2 при температуре 450^0 С в течение 15 минут. Изучение механических свойств проводилось на универсальной испытательной машине INSTRON 3382.

В результате работы были получены следующие значения предела прочности и относительного удлинения для исследуемых образцов (табл.1).

Таблица 1

Диаметр проволоки, мкм	$\sigma_в$, МПа	Относительное удлинение, %
170	1618	16,8
150	1477	19,7
130	1458	22,2
100	1373	36,3

Как видно из таблицы, с уменьшением диаметра проволоки происходит уменьшение предела прочности на 15,1%, однако, пластические свойства улучшаются более чем в 2 раза.

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

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5, программы ОХНМ РАН ОХ-2 и при поддержке программы РФФИ № 13-03-12218 и ГК № 14.512.11.0101.

Список литературы:

1. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.

2. Новиков И.И., Рощупкин В.В., Кольцов А.Г., Ляховицкий М.И., Покрасин М.А., Минина Н.А., Чернов А.И., Соболь Н.Л., Севостьянов М.А. Акустические свойства никелида титана.// Перспективные материалы, 2012, №5, 95-99.

3. Насакина Е.О., Баикин А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Солнцев К. А. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе // Деформация и разрушение материалов, 2013. № 1. С. 14-23.

4. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Курганова Ю.А. Теория и практика повышения надежности и работоспособности конструкционных металлических материалов. Ульяновск:УлГТУ, 2010. - 268 с.

5. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Беларус. навука, 2011. –283с.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЗАГОТОВОК ТУРБИННЫХ И КОМПРЕССОРНЫХ ДИСКОВ ИЗ ГРАНУЛ ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВВ751П

Волков А.М.

Россия, Москва, ОАО «Всероссийский Институт Легких Сплавов», info@oaovils.ru

Перспективные дисковые материалы являются основой создания авиадвигателей пятого поколения, а также формируют научный задел для развития высоких технологий в военной и пассажирской авиации. Оснащение ГТД новыми высокопрочными жаропрочными материалами позволяет увеличить мощность, тяговооруженность, ресурс, время между ремонтами, и тем самым повысить эффективность и надежность авиадвигателей.

Для формирования структуры материала турбинных дисков, которая обеспечит повышение служебных характеристик авиационных двигателей, требуются специальные режимы термической обработки [1]. Разработка этих режимов, которые будут экономически целесообразными и технологически осуществимыми, то есть позволяющими в условиях действующего производства проводить термообработку достаточно широкой номенклатуры деталей из жаропрочных сплавов и стабильно обеспечивать достижение заданных механических характеристик материала заготовок дисков, является весьма актуальной задачей.

Для обеспечения максимальных механических свойств материала заготовок дисков требуется получить такую структуру, которая имела бы оптимальный размер зерна твердого раствора, кубоидной и сферической γ'-фазы, карбидов. При этом нагрев материала до температуры, обусловленной сольвусом сплава, обеспечивает стабильный и воспроизводимый уровень механических характеристик заготовок дисков. Поэтому должны быть учтены колебания химического состава литого материала, приводящие к изменению температуры сольвус в интервале 5–10 °С.

В результате выполненных нами исследований предложен дифференцированный подход к назначению температур основных технологических операций (горячее изостатическое прессование и закалка) в зависимости от сольвуса γ'-фазы каждой конкретной плавки сплава ВВ751П [2, 3], что обеспечивает стабильный уровень механических характеристик материала заготовок дисков и валов.

Для поиска оптимальной схемы производства были исследованы различные варианты температурных режимов ГИП и обработки на твердый раствор. Все произведенные заготовки дисков из гранул сплава ВВ751П в соответствии с заданными режимами ГИП и обработки на твердый раствор были разделены на три группы. Результаты испытаний механических характеристик подвергли статистическому анализу (рис. 1). Доверительная вероятность составляла P = 0,95.

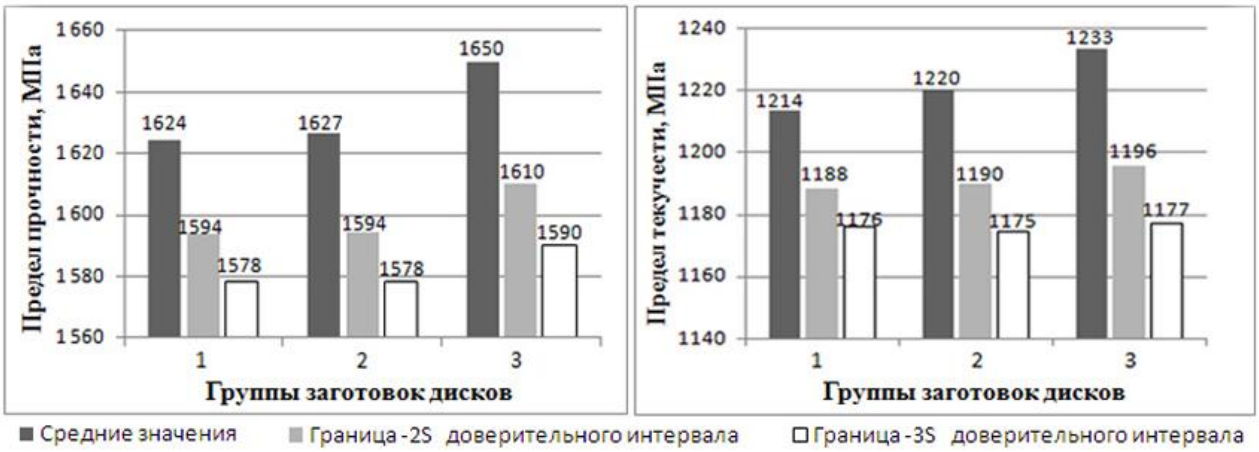
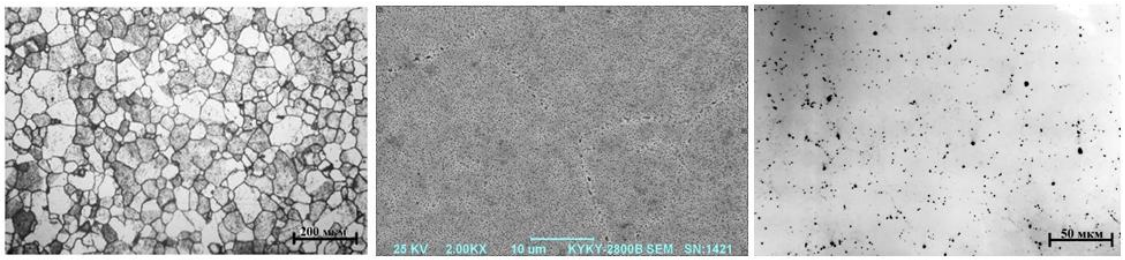


Рис. 1 Механические свойства заготовок дисков, изготовленных по различным режимам ГИП и термической обработки: 1 группа – $T_{ГИП} > T_{ПР}$; $T_{ЗАК} \approx T_{ПР}$; 2 группа – $T_{ГИП} \approx T_{ПР}$; $T_{ЗАК} > T_{ПР}$; 3 группа – $T_{ГИП} > T_{ПР}$; $T_{ЗАК} > T_{ПР}$

Было установлено, что вариант, обеспечивающий превышение температуры основной выдержки при ГИП и закалки над сольвусом (3-я группа на рис.1), формирует благоприятную микроструктуру материала, без следов дендритного строения исходных гранул, избыточной γ'-фазы и обеспечивает наиболее высокие механические характеристики. При этом данные технологические операции требуется проводить наиболее близко к сольвусу, чтобы не допустить роста зерна или оплавления. Следовательно, для обоснованного назначения режимов ГИП и термической обработки требуется определять температуру полного растворения γ'-фазы на каждой конкретной плавке материала.

В результате вышеизложенного была обоснована необходимость проведения технологических операций горячего изостатического прессования (ГИП) и обработки на твердый раствор в однофазной области при температуре выше сольвуса γ'-фазы для формирования однородной мелкозернистой рекристаллизованной микроструктуры и обеспечения наиболее высокого комплекса механических характеристик [4]. Разработанный гибкий режим ГИП и термообработки обеспечил формирование стабильной структуры материала заготовок дисков из сплава ВВ751П, характеризующейся средним размером зерна 35 мкм, размером кубоидных частиц γ'-фазы около 0,25 мкм и отсутствием сплошных сеток карбидных фаз по границам исходных гранул (рис. 2).



а б в

а – травление на зерно, х100, б – травление на γ'-фазу, РЭМ, х2000,
в – травление на карбиды, х300

Рис. 2 – Микроструктура крупногабаритных заготовок дисков из сплава ВВ751П

С применением усовершенствованных режимов ГИП и термической обработки было изготовлено в ОАО «ВИЛС» и сдано Заказчику (ОАО «Авиадвигатель», г. Пермь) более 120 заготовок дисков из гранул сплава ВВ751П. Подробный анализ результатов всесторонних испытаний заготовок дисков, изготовленных по предложенным технологиям, подтверждает изотропность структуры и высокие механические характеристики материала, что говорит о благоприятном формировании комплекса свойств после термической обработки по предложенным режимам.

Автор выражает благодарность директору Научного Контрактного Комплекса ОАО «ВИЛС» д.т.н., профессору Гарибову Г.С., сотрудникам к.т.н. Вострикову А.В., к.т.н. Гриц Н.М., Федоренко Е.А. за неоценимую помощь в работе и всестороннюю поддержку.

Список литературы:

1.Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М., Федоренко Е.А. Создание нового высокопрочного сплава ВВ751П для перспективных газотурбинных двигателей // Технология легких сплавов. 2009. №1. С.34–39.

2.Патент РФ 2368683. Порошковый жаропрочный никелевый сплав. Гарибов Г.С., Востриков А.В., Гриц Н.М., Федоренко Е.А. и др. Опубликован 27.09.2009.

3.Патент РФ 2453398. Способ получения изделия из сплава типа ВВ751П с высокой прочностью и жаропрочностью. / Гарибов Г.С., Востриков А.В, Гриц Н.М. , Федоренко Е.А. и др. Опубликован 20.06.2012.

4.Гарибов Г.С., Гриц Н.М., Востриков А.В., Федоренко Е.А., Волков А.М. Освоение перспективного высокопрочного гранулируемого никелевого сплава при производстве заготовок турбинных дисков для авиационных двигателей нового поколения // Технология легких сплавов. 2012. №3. С. 64–69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ТЕРМОУЛУЧШЕННОГО СОСТОЯНИЯ В СТАЛИ 09Г2С.

Воркачев К.Г.

Росиия, ФБУН ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Vorkachevk@gmail.com

Наиболее распространенными материалами, применяемыми в сварных конструкциях, являются малоуглеродистые стали. По ГОСТ 19281-89 прокат из таких сталей может поставляться в трех структурных состояниях: горячекатанном, термоулучшенном и после контролируемой прокатки. Лучшими эксплуатационными свойствами в условиях севера будут обладать стали в термоулучшенном состоянии. Данная работа направлена на изучение природы термоулучшенного состояния в стали 09Г2С, применяемой в коммерчески используемых конструкциях.

Основным критерием применимости сталей в условиях севера является их способность сопротивления хрупкому разрушению. С целью определения критического интервала хладноломкости проведены испытания на ударный изгиб. Показано, что рассеяние значений ударной вязкости в стали 09Г2С в термоулучшенном состоянии значительно уже, чем аналогичные испытания для сталей в горячекатанном состоянии, а нижний порог хладноломкости находится в районе температуры -60°С.

Такие показатели хладностойкости достигаются созданием мелкозернистой ферритно-карбидной микроструктуры. По результатам оптической микроскопии видно, что микроструктура однородна, но не возможно надежно определить размер зерна ферритной составляющей. В связи с этим был применен метод диффракции обратно рассеянных электронов. Границы с разориентациями больше 12° принимались за высокоугловые, с разориентациями от 2° до 12° за малоугловые. За зерно обозначалась область, ограниченная высокоугловыми границами. Средний размер зерна составил 3 мкм. Особенностью распределения границ в термоулучшенном состоянии является характерный пик в интервале 58-60°.

Методами аналитической просвечивающей микроскопии были определены форма, размер и химический состав карбидной структурной составляющей. Карбидной составляющей в стали 09Г2С являются частицы цементита равномерно распределенные по микроструктуре.

Заключение. В результате комплексного исследования природы термоулучшенного состояния была показана взаимосвязь механических свойств и микроструктуры. Показано что мелкозернистая равномерно распределенная микроструктура обеспечивает маленькое рассеяние значений ударной вязкости, а также низкую температуру порога хладноломкости, что делает сталь 09Г2С в темоулучшенном состоянии оптимальной для применения в условиях севера.

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

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИНАРНОМ СПЛАВЕ 10 ат.% Si – 90 ат. % Al ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Дедяева Е.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН; sono4ka44@mail.ru

Исходные образцы исследуемого сплава 10 ат.% Si – 90 ат. % Al синтезировали сплавлением порошков Al квалификации «Ч» и Si чистотой 99,99. Для изучения фазовых равновесий в сплаве 10 ат.% Si – 90 ат. % Al при высоких давлениях использовали установку горячего изостатического прессования фирмы “ABRA” (Швейцария) с размещенной в сосуде высокого давления (СВД) ячейкой дифференциального термического анализа [1]. Накопленные массивы данных обрабатывали,

используя программу Origin 5.0. Образцы и шлифы для исследований готовили по стандартным методикам. Для определения массы образцов и эталона использовали электронные весы фирмы “A&D” (Япония) с внутренней калибровкой. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе MeF3 (Австрия), и с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA SBU II (Чехия). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu (Япония) на CuKα излучении с λ = 1,5406 Å. Применяли анализ изображений с помощью программного обеспечения Adobe Photoshop CS6, ImageJ и Origin 5.0.

На баротермограммах нагрева/охлаждения сплава при 100 МПа (рис.1) наблюдали термические эффекты, связанные с плавлением/кристаллизацией эвтектики Al+Si, при 580^0C при плавлении, и 574^0C при кристаллизации. Температура плавления эвтектики Al+Si при обычных условиях имеет величину 577^0C [2], т.е. процесс плавления начинается с превышением в 3^0C, а кристаллизация начиналась с уменьшением этой температуры на 3^0C, что свидетельствовало, с учетом эффекта переохлаждения, о практически неизменной температуре солидуса этого сплава при 100 МПа. Температуру ликвидуса бинарного сплава 10Si-90Al определяли при нагреве равной 605^0C, а при охлаждении 593^0C. Имея в виду, что в соответствии с канонической диаграммой состояния температура ликвидуса для этого состава имеет величину 601^0C, следует, что эта температура также, по-видимому, остается неизменной при использованном давлении. При детальном изучении баротермограмм нагрева/ охлаждения установили, что перед переходом Ж→Т в образце происходит твердофазное превращение, начало которого отмечали при 554^0C (нагрев), а при охлаждении процесс начинался при 551^0C.

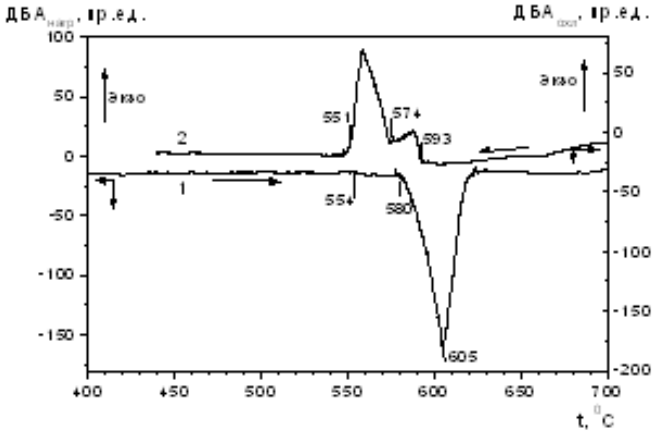


Рис.1 Баротермограммы нагрева (1) и охлаждения (2) сплава 10 ат.% Si-90 ат. % Al, полученные при давлении аргона 100 МПа.

Структура сплава после плавления и кристаллизации при высоком давлении с небольшой скоростью охлаждения, определявшейся условиями термографического эксперимента, существенно огрублялась (рис.2). Дендриты Al приобретали резко увеличенные размеры. Частицы Si, в исходном сплаве имевшие вид мелких, сросшихся полиэдрических частиц (рис.2б), после выделения в процессе кристаллизации при высоком давлении приобретали выраженную двумерную морфологию (рис.2 г).

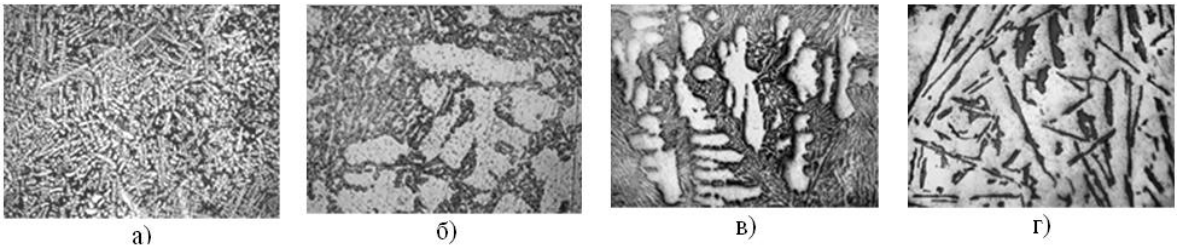


Рис.2 Микроструктуры сплава 10 ат.% Si-90 ат. % Al: исходного а -100^X, б – 1000^X; после цикла дифференциального баротермического анализа при 100 МПа в – 100^X, г – 500^X.

Незначительный тепловой эффект при 554^0C (нагрев) и 551^0C (охлаждение) связывали с с термодинамически выгодным растворением кремния в алюминии, что приводит к уменьшению удельного объема системы. При охлаждении распад твердлого раствора (Al) происходит с образованием ультрадисперсных частиц, вероятно, нанометрового дипазона.

Экспериментальное подтверждение этого предположения получили по изображениям сплава в Si Ka-излучении (рис. 3). На рис.3б фиксировали ореол из малых Si-частиц, появление которых и определяет слабые эффекты при 554^{0}C (нагрев) и 551^{0}C (охлаждение).

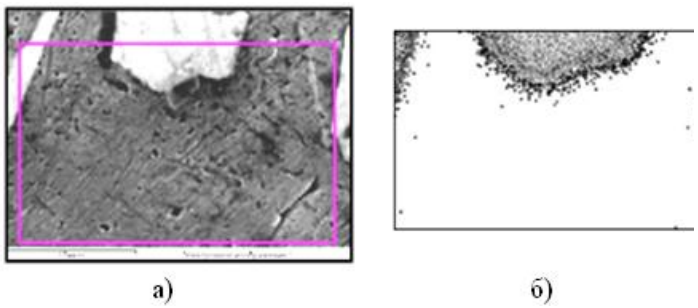


Рис.3 СЭМ изображение кремниевой частицы и алюминиевой матрицы (а), и изображение выделенного фрагмента в излучении Si Kα (б).

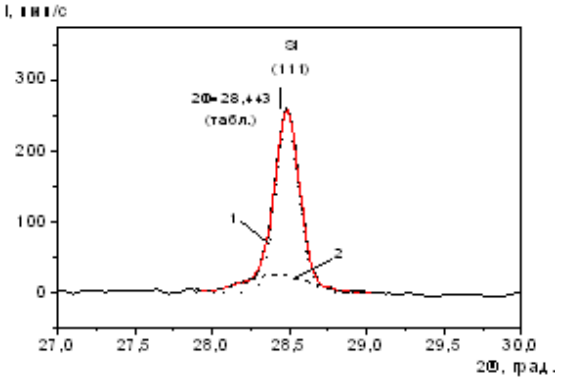


Рис.4 Результаты разложения диффракционного пика (111) Si: 1 – составляющая для мелкокристаллического Si; 2 – составляющая для Si наночастиц.

Также экспериментальным подтверждением наличия наночастиц можно считать проведенное разложение диффракционного пика (111) Si (рис.4), в соответсвии с которым в сплаве, охлажденном при 100 МПа, присутствуют частицы с увеличенной до 5,435 Å постоянной решетки, в то время как в микрочастицах кремния постоянная решетки уменьшена до 5,423 Å, при табличных значениях a_{Si} = 5,431 Å.

Таким образом, основной особенностью фазовых превращений при 100 МПа в сплаве 10Si-90Al следует считать появление твердофазного превращения при 551-554^{0}C с образованием бимодального характера распределения частиц Si по размерам.

Исследования проведены при поддержке РФФИ, проект 11-03-00689-а.

Автор выражает признательность научному руководителю, д.х.н. А.Г.Падалко.

Список литературы:

1.А.Г.Падалко. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов. М., ИКЦ «Академкнига» (2007) 267 с.

2.Диаграммы состояния двойных металлических систем. П/р Н.П.Лякишева, М., Машиностроение, тт.1-3 (1996) 3200 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПАДА АУСТЕНИТА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Дельгадо Рейна С.Ю.

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

Существенное повышение комплекса механических свойств штрипсовых сталей в условиях ограничения значений углеродного эквивалента может быть достигнуто совершенствованием технологии термической и термомеханической обработок Прокат, предназначенный для строительства магистральных трубопроводов, эксплуатирующихся в сложных климатических условиях, должен иметь и высокую прочность, и хорошую хладостойкость. Комплекс механических свойств таких сталей зависит от состояния аустенита перед ускоренным охлаждением, скорости охлаждения, температуры γ→α- превращения и обусловлен формированием той или иной морфологии бейнита. Одновременное повышение прочностных и вязких характеристик сталей данного класса может быть достигнуто за счет создания высокодисперсной фрагментированной структуры.

Целью настоящей работы являлось определение зависимости морфологии бейнитной структуры, формирующейся в низкоуглеродистых низколегированных (так называемых штрипсовых) сталях от температуры изотермического γ→α-превращения. Особое внимание уделялось определению особенностей структуры бейнита в низкоуглеродистой свариваемой стали, связанных с проведением термомеханической обработки.

Материалом для проведения исследований послужила типичная штрипсовая сталь типа 07Г2НДМБТ (класса прочности Х90). Из литературных данных известно, что образование бейнитной структуры в такой стали осуществляется в температурном интервале 600 – 450°С, на основании этого были подобраны режимы обработки для исследования изотермического γ→α-превращения при заданных температурах.

Имитация ТМО осуществлялась в лабораторных условиях на дилатометре с возможностью деформирования сжатием и автоматизированным контролем температуры и степени деформации. Были выбраны два термодеформационных режима, позволяющие оценить влияние размера зерна аустенита на изменение температур фазового превращения и структуру стали. Режим I имитировал ТМО с проведением горячей деформации крупнозернистого аустенита (размер зерна аустенита 70-80 мкм). Режим II имитировал ТМО с проведением горячей деформации мелкозернистого аустенита (размер зерна аустенита 40-60 мкм).

В работе подробно рассмотрены особенности структуры бейнита стали 07Г2НДМБТ, полученного при изотермическом распаде аустенита – величина кристаллов, их взаимная ориентация, наличие выделений цементита. Определен температурный интервал формирования бейнита с субзеренным строением. Установлено, что основным типом структуры, образующейся в стали 07Г2НДМБТ при изотермическом распаде переохлажденного аустенита при температурах 550 и 500ºС является бейнит зернистой морфологии. Электронно-микроскопические исследования показали, что на самом деле зернистый бейнит представляет собой смесь нескольких морфологических составляющих. Так, например, присутствуют участки феррита полиэдрической формы с высокой плотностью дислокаций, на границах которых видны прослойки остаточного аустенита. Образовалась также незначительная доля игольчатого феррита. Однако основным морфологическим типом является бейнит с субзеренным строением. Наличие субзеренной структуры, несомненно, положительно влияет на механические свойства низкоуглеродистых низколегированных сталей.

Определено, что бейнитное превращение при температуре 600ºС, осуществленное в изотермических условиях, не происходит до конца, остаточный аустенит распадается с образованием реечного мартенсита или нижнего бейнита. Распад переохлажденного аустенита при температуре 450ºС приводит к образованию бейнита с грубым строением кристаллов α-фазы и выделениями крупных частиц цементита, что отрицательно сказывается на механических свойствах стали.

В работе также показано, что термомеханическая обработка по оптимальному режиму с ускоренным охлаждением листового проката от температур 684 до 350 ºС вызывает развитие бейнитного превращения преимущественно в области температур 550-500 ºС, что способствует получению структуры зернистого бейнита. В результате ТМО в стали 07Г2НДМБТ сформировалась чрезвычайно дисперсная структура бейнита, состоящая из мелких фрагментов (субзерен) α–фазы, размер которых не превышает 0,3-0,5 мкм. В частности, в приповерхностном слое листа образовался бейнит с высокой плотностью дислокаций, находящихся в скоплениях, что свойственно структуре сильно деформированных металлов.

Аналогичная структура наблюдалась и в центральном по толщине слое листа, на расстоянии 8 мм от его поверхности. Кристаллы α–фазы имеют неравноосную форму, поделены на более мелкие фрагменты (субзерна) размером 0,1 – 0,3 мкм. Важно отметить, что отсутствует реечный характер структуры, она состоит из высоко дислокационной, фрагментированной α–матрицы, в которой имеются дисперсные частицы цементита размером не более 30-50 нм. Разориентация фрагментов структуры значительная и составляет до 3-7 º. Заслуживает быть отмеченным тот факт, что бейнит является бескарбидным, практически без остаточного аустенита. Это значит, что при выбранном оптимальном режиме охлаждения распад переохлажденного аустенита произошел в интервале температур 550-500 ºС, в котором, как показано опытами с изотермическими выдержками, образуется зернистый бейнит, имеющий высокую долю кристаллов с субзеренным строением.

Образующаяся в стали 07Г2НДМБТ конечная бейнитная структура отличается повышенной, по сравнению с недеформированным состоянием, плотностью дислокаций, до 10^{15} $м^{-2}$, а, главное, высокой дисперсностью – наличием мелких, размером не более 0,1-0,5 мкм, фрагментов α–фазы, разориентированных на 3-7 º относительно друг друга. Сформировавшаяся структура, по сути, является субмикрокристаллической.

Формирование подобного рода структуры в исследованной низкоуглеродистой стали в результате термомеханической обработки способствует обеспечению высокого уровня ее механических свойств, в частности, прочности и хладостойкости: временное сопротивление $\sigma_в$ равно 840 $Н/мм^2$, предел текучести $\sigma_{0,2}$ составляет 790 $Н/мм^2$, а ударная вязкость KCV^{-40} = 280 $Дж/см^2$.

В результате проведенного исследования установлено влияние размера аустенитного зерна и степени горячей деформации на происходящее при последующем охлаждении бейнитное превращение и субмикрокристаллическое строение бейнита. Показано, что термомеханическая обработка низкоуглеродистых низколегированных сталей, заключающаяся в горячей деформации аустенита с крупным нерекристаллизованным зерном и последующем ускоренном охлаждении, позволяет увеличить полноту бейнитного превращения и повысить объемную долю бейнита с субзеренным строением.

Методами металлографии и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура листового проката из трубной стали класса Х90, произведенного по технологии двухстадийной термомеханической обработки с ускоренным охлаждением до заданной температуры (ТМО). Структура кристаллов α-фазы бейнита в сталях, подвергнутых ТМО, характеризуется субзеренным строением и повышенной плотностью дислокаций, что связано не только с развитием фазового γ→α–превращения в области температур, обеспечивающих формирование фрагментированной бейнитной структуры (550-500ºС), но и с передачей дислокационной структуры, приобретенной аустенитом при горячей деформации, конечной бейнитной структуре. Эти особенности структуры бейнита определяют высокую прочность и хладостойкость данного класса сталей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ 10-02-96010-р_Урал_а, а также проекта № 12-П-2-1030.

Соавторы работы - **Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Счастливцев В.М.**

ОЦЕНКА НАПРЯЖЕНИЯ РАЗРУШЕНИЯ КОМПРЕССОРНЫХ ЛОПАТОК ПО ПАРАМЕТРАМ ИЗЛОМОВ

Демина Ю. А.

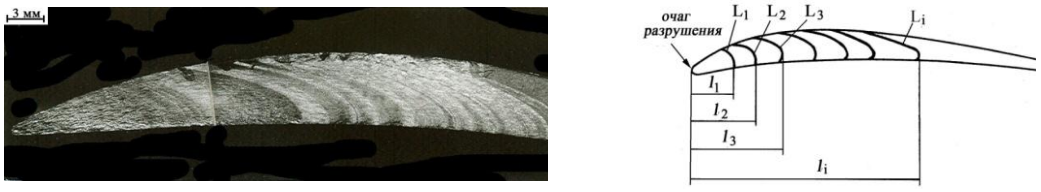
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, deminayulia@mail.ru

Введение. При определении причин усталостного разрушения деталей различных конструкций перед исследователями нередко ставится задача количественно оценить величину разрушающих напряжений, действовавших на деталь в процессе эксплуатации, по фрактографическим (макро- или микро-) характеристикам излома. Ранее, в работах [1-3] были отмечены качественные признаки макрорельефа, отвечающие высоким и низким амплитудам. В более поздних работах [4-6] были получены количественные соотношения, связывающие параметры изломов (ширину макрополос) с амплитудой напряжения и трещиностойкостью материала.

В данной работе показана принципиальная возможность использования фрактографических характеристик изломов для оценки величины разрушающих напряжений.

Материалы и методы исследования. Для разработки методики оценки по параметрам изломов напряжений разрушения, действующих на деталь в процессе эксплуатации, были использованы данные, полученные Лимарем Л.В.[4] при вибростендовых испытаниях рабочих лопаток «0»-ой и IV-й ступеней компрессора авиационного газотурбинного двигателя из титанового сплава ВТ3-1 (% масс.: 5,9 Al; 2,7 Mo; 1,7 Cr; 0,5 Fe; 0,2 Si).

Результаты исследования и их обсуждение. Визуально на изломах лопаток видны чередующиеся светлые и темные макрополосы, (рис. 2 *а*), длина линии фронта которых *L* и соответствующая ей глубина *l* были измерены (рис. 2 *б*). Глубину трещины *l* определяли в направлении максимального удаления линии фронта трещины от очага разрушения. Чередование полос связано со сменой механизма разрушения в процессе роста усталостной трещины - переходом от сдвига с преобладанием вязкого ямочного разрушения (темная полоса) к отрыву (светлая полоса, усталостные бороздки).



а б

Рис.1. Макрорельеф изломов лопаток ”0” ступени компрессора (*а*) и схема измерения глубины трещины *l* и длины ее фронта *L* на изломах лопаток (*б*)

Было обнаружено, что указанные параметры связаны друг с другом степенной зависимостью (рис. 2)

$$L = A \cdot l^{\gamma} \qquad (1)$$

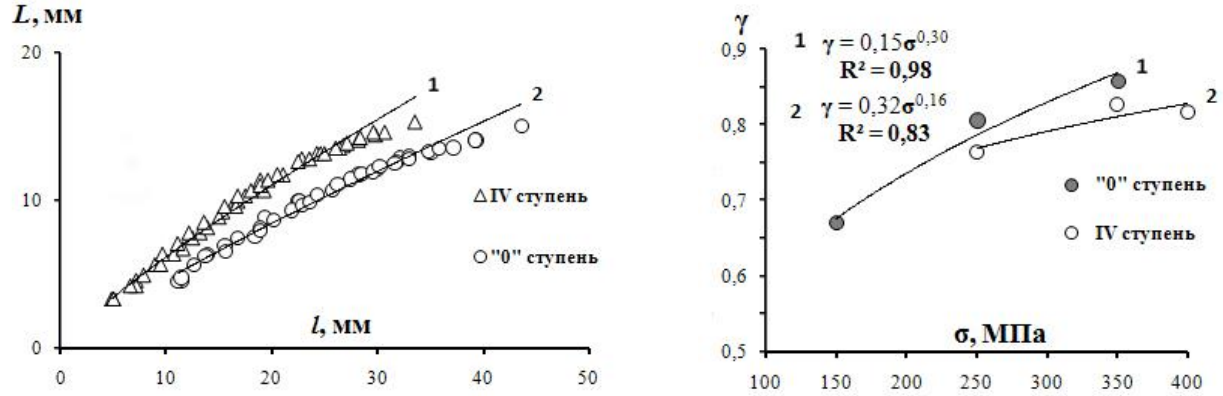
с высоким коэффициентом корреляции (R^2 >0,96) (где A, γ – параметры распределения). Значения γ - показателя в указанном степенном соотношении (1) представлены в табл.1.

На рис. 2 приведены примеры таких зависимостей (сплошные линии), построенные для лопаток «0» и IV ступеней компрессора при напряжении σ=350 МПа (*а*)

Из графиков на рис. 2, *а*, а также из табл. 1 видно, что γ - показатель в уравнении (1) чувствителен к амплитуде напряжения (σ) и повышается с ее увеличением, причем его зависимость от напряжения (рис. 2 ,*б*) также отвечает степенному соотношению

$$\gamma = B \cdot \sigma^{n} \qquad (2)$$

с показателем *n*, снижающимся от 0,3 до 0,16 при уменьшении размера лопаток из титанового сплава ВТ3-1.



а б

Рис. 2. Зависимости длины фронта усталостной трещины от ее глубины при напряжении σ=350 МПа (*а*) и показателя γ (соотношение 1) от амплитуды напряжения σ для лопаток «0» и IV-й ступеней компрессора

Таблица 1

Значения γ - показателя в соотношении (1)

Напряжение σ, МПа	Лопатка ступени 0		Лопатка ступени IV	
	γ	R^2	γ	R^2
150	0,67	0,97		
250	0,81	0,98	0,76	0,99
350	0,86(2)	0,98(2)	0,83(1)	0,99(1)
400	—	—	0,82	0,99
250, надрез 3 мм	0,95	0,98	—	—
250, надрез 5 мм	0,996	0,98	—	—
Примечание: (1)—(2) — номера кривых на рис. 2 ; *R* — коэффициент корреляции.				

Испытания лопаток различных размеров и с надрезами различной длины при одинаковых амплитудах напряжения дало возможность оценить влияние на показатель γ масштабного фактора и концентрации напряжений [7]. Из рисунков 2 *а*, *б*, а также табл. 1 следует, что увеличение размера лопаток, а также нанесение надреза приводят к увеличению γ, причем тем большему, чем больше длина надреза. Это согласуется с идеей Форсайта [3], который связал параметры скачкообразного роста усталостной трещины с трещиностойкостью материала.

Таким образом, установленные зависимости могут быть использованы в практических целях при оценке по параметрам изломов уровня напряжения, приводящего к усталостному разрушению детали.

Для этого необходимо в полученные эмпирические зависимости γ от напряжения σ подставить значения γ – показателя, полученного для *L* - *l* зависимости. Точность определения уровня напряжения ~ 9%.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н. Ботвиной Л.Р.и к.т.н Лимарю Л.В. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Список литературы:

1. Видман Д. А. О строении изломов при аварийных разрушениях от усталости // Вестн. Машиностроения. 1948. №9. С.18-24.
2. Одинг И. А. Структурные признаки усталости металлов как средство установления причин аварий машин. М.-Л.:Изд-во АН СССР. 1949. 80С.
3. Forsyth P.J.E. Fatigue damage and crack growth in aluminium alloys // Acta met. 1963. V.11. N7. P.703-715.
4. Лимарь Л. В. Количественная оценка характеристик усталостного разрушения авиационных деталей из титановых сплавов по данным фрактографии и металлографии. Дисс. на соискание уч. ст. канд.техн. наук. Москва.1984. 199 с.
5. Трощенко В. Т., Покровский В. В., Прокопенко А. В. Трещиностойкость металлов при циклическом нагружении. Киев: Наукова Думка, 1987. 252 С.
6. Ботвина Л. Р., Лимарь Л. В., Логовиков Б. С. Оценка параметров скачкообразного роста усталостной трещины в компрессорных лопатках из титанового сплава ВТ3-1// Физ.-хим. Механика материалов. 1981. №1. С.71-74.
7. Лимарь Л.В., Демина Ю.А., Ботвина Л.Р. О скачкообразном росте усталостной трещины в компрессорных лопатках // Деформация и разрушение материалов №2, 2013. С.36-42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКО-ТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛИТЫ ИЗ СПЛАВА ВТ43

Динмухаметова Д.И.

Россия, ФГУП «ВИАМ», din-diana@yandex.ru

В докладе рассматривается влияние закалки при температурах (800-850) ^{0}С, 1 ч, охлаждение на воздухе и последующего старения при температурах (450-600) ^{0}С в течение 10 ч, охлаждение на воздухе на микроструктуру опытных плит толщиной до 55 мм из высокопрочного титанового сплава ВТ43. После двухступенчатой термообработки материал имеет двухфазную ($\alpha+\beta$)-структуру, причем имеются пластины первичной α-фазы и более мелкие образования вторичной α-фазы в смеси с β-фазой. Установлено, что с повышением температуры закалки до 850 ^{0}С интенсивность распада β-фазы возрастает**,** с повышением температуры старения продукты распада огрубляются. Следует отметить, что структура в основном меняется с изменением температуры закалки, предшествующей старению. Анализ полученных результатов показал, что значения механических свойств образцов, вырезанных из плит толщиной 55 мм сплава ВТ43 и термообработанных по упрочняющему режиму, при 20 ^{0}С составляют: $\sigma_в$ = 1200 – 1250 МПа при характеристиках пластичности $\delta \geq$ 8 %, $\psi \geq$ 14,5 %. С целью исследования возможности сокращения времени выдержки и уменьшения расхода электроэнергии проведена термическая обработка заготовок из плит по оптимальным температурным режимам с различными выдержками при старении (2– 10 ч) и закалке (10–60 мин). Установлена возможность сокращения времени выдержки при закалке (до 30 мин) и старении (до 5 ч) Благодарность д.т.н., профессору Ночовной Н.А. и д.т.н., профессору Хореву А.И.

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ АРМАТУРЫ ПОСЛЕ МЕХАНОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Долгий Д.К.

Россия, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», cold.dima@inbox.ru

В настоящее время стратегия развития железнодорожного транспорта включает в себя ускоренное развитие сети высокоскоростных магистралей. Важной задачей при реализации данной программы является производства современных комплектующих для строительства железных дорог, в том числе высокопрочной арматуры для армирования железобетонных шпал.

Одним из важнейших свойств высокопрочной арматуры, работающей в условиях циклических нагрузок, является устойчивость к релаксации напряжений, в ходе которой доля упругой деформации переходит в пластическую. Эффективным способом для снятия остаточных напряжений в арматурной стали после проведения операций волочения и нанесения периодического профиля является

механотермическая обработка (МТО), которая, в сущности, представляет собой отпуск под натяжением. Данная стабилизация напряженного состояния в стали обеспечивает повышение релаксационной стойкости материала. Поиск оптимальных режимов МТО является важнейшей задачей, решение которой позволит получать высокопрочную арматуры с высокой релаксационной стойкостью и повышенным уровнем механических свойств.

Для определения влияния температуры нагрева и усилия натяжения на динамику изменения остаточных напряжений в высокопрочной арматуре после МТО было проведено рентгеноструктурное исследование образцов опытно-промышленной партии высокопрочной арматуры диаметром 9,6 мм из стали марки 80Р, произведенной на ОАО «Магнитогорский метизно-калибровочный завод «ММК-МЕТИЗ», с применением МТО по различным режимам (температура отпуска находилась на уровне 320 – 400 ^{O}С, усилие тяги 19600 – 58800 Н).

В ходе рентгеноструктурного анализа были установлены величины рентгеновских максимумов феррита исследуемых образцов и исходя из смещений центров тяжести линий (200) феррита рассчитывался уровень остаточных напряжений после различных режимов обработки. Уровень остаточных напряжений в образце после волочения составлял $\sigma_{\perp}$ = 1540 Н/мм^2, в то время как после МТО величина остаточных напряжений находилась в диапазоне от + 760 Н/мм^2 до - 250 Н/мм^2. Снижению уровня остаточных напряжений способствуют как повышение температуры, так и увеличение натяжения. В ходе исследования было установлено, что оптимальной температурой нагрева является температура не ниже 360 °С. Интервал оптимальных усилий находится в пределах от 34000 Н до 46500 Н. Усилие 19600 Н не достаточно для эффективного снятия напряжений, величина $\sigma_{\perp}$ = 760 Н/мм^2, в то время как усилие в 58800 Н чрезмерно и создает дополнительную упругую деформацию, $\sigma_{\perp} < 0$.

Влияние МТО на изменение структуры стали марки 80Р исследовалось при помощи проведения электронномикроскопичского исследования, в ходе которого было определено, что с повышение температуры нагрева до 360 ^{O}С, 400 ^{O}С и усилий натяжения до 34000 Н и выше происходят существенные изменения в микроструктуре стали. Обеспечивается перераспределение дислокаций, снижение их плотности и выстраивание в стенки ячеек, такое формирование ячеистой дислокационной субструктуры приводит к появлению областей, свободных от дислокаций.

Такие изменения микроструктуры и уровня остаточных напряжений в материале после МТО существенным образом определяют уровень релаксационной стойкости. В ходе проведения испытаний на релаксацию напряжений было подтверждено положительное влияния снижения уровня остаточных напряжений и изменения дислокационной структуры на релаксационную стойкость стали марки 80Р. Релаксация напряжений образов, выполненных по рекомендуемым режимам МТО полностью соответствует требованиям потребителя и не превышает 4 % за 1000 часов испытаний (рис. 1).

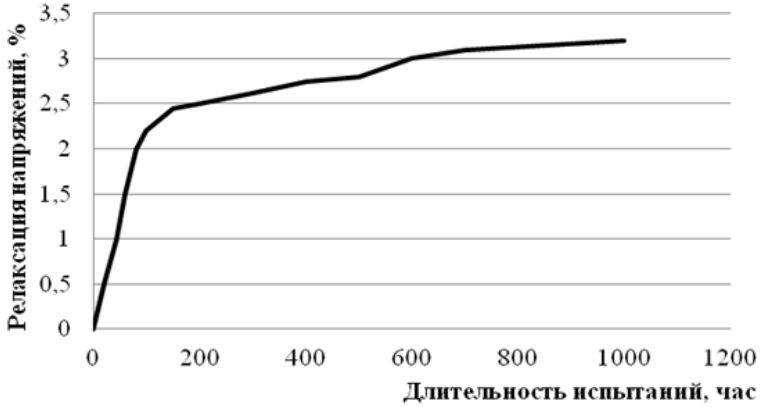


Рис. 1 График зависимости релаксации напряжений от длительности испытаний высокопрочной из стали марки 80Р после МТО (температура нагрева 380 ^{O}С; усилие натяжения 44100 Н)

Результаты исследований были использованы для проектирования режимов МТО на ОАО «Магнитогорский метизно-калибровочный завод «ММК-МЕТИЗ».

Автор выражает благодарность научному руководителю – доктору технических наук, доценту, Корчунову Алексею Георгиевичу.

*Работа проведена в рамках реализации программы стратегического развития университета на 2012 – 2016 гг. (конкурсная поддержка Минобразования РФ программ стратегического развития ГОУ ВПО), а также при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение

№ 14.B37.21.0068 «Разработка фундаментальных принципов проектирования многостадийных процессов термодеформационного наноструктурирования стальных заготовок большого диаметра».

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ Al–Mg

Когтенкова О.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, koololga@issp.ac.ru

Подавляющее большинство материалов в промышленности используется в поликристаллическом состоянии, поэтому границы зёрен (ГЗ) являются неизбежным структурным элементом большинства твёрдых тел. Ещё в начале прошлого века ГЗ, как структурный параметр поликристаллических материалов, привлекали внимание материаловедов и специалистов в области физики твёрдого тела. Но, несмотря на это, подробное исследование процессов, происходящих на границах раздела в поликристаллах, было начато сравнительно недавно. К таким процессам можно отнести зернограничный фазовый переход смачивания. В результате такого фазового перехода ГЗ заменяется прослойкой зернограничной фазы. Условием реализации фазового перехода смачивания жидкой фазой является то, что при повышении температуры энергия границы зерен Σ_{GB} оказывается выше энергии двух границ раздела твердой и жидкой фаз. В этом случае ГЗ в равновесном контакте с жидкой фазой становится неустойчивой и заменяется слоем жидкой фазы, который проникает между зернами, разделяя их. Такие фазовые переходы смачивания наблюдали в системах Al–Sn, Zn–Sn, Cu–In, Al–Zn, Al–Mg и Al–Zn–Mg [1–4]. Образование зернограничных прослоек может происходить и в случае двух твердых фаз. При этом переход от неполного смачивания твердой фазой к полному может происходить как с повышением, так и с понижением температуры [5].

Формирование тонких прослоек другой фазы на ГЗ и в тройных стыках в поликристаллических материалах может привести к кардинальным изменениям свойств сплавов, особенно нанокристаллических. Поскольку свойства наноструктурных материалов критически зависят от поведения и параметров внутренних границ раздела, объемная доля которых существенно выше, чем в крупнозеренных поликристаллах. Поэтому объектами наших исследований были выбраны сплавы Al–Mg с крупно- и ультрамелкозернистой структурой, полученной одним из методов интенсивной пластической деформации – кручением под высоким давлением (КВД).

На первом этапе исследовались крупнозеренные недеформированные сплавы Al_{100-x}–Mg_x (x = 10, 15, 18 и 25 масс. %), которые отжигались в течение 4000 часов в двухфазной области фазовой диаграммы. Температура начала зернограничного фазового перехода соответствует T_{wsmin} = 220 ± 5 ºС (рис. 1). Выше этой температуры частицы фазы Al_3Mg_2 образуют цепочки вдоль границ зерен Al/Al, и не все границы зерен Al/Al полностью смочены слоем фазы Al_3Mg_2. Контактный угол между частицами Al_3Mg_2 и границами зерен Al/Al мал, но не равен нулю. Ниже T_{wsmin} ГЗ, смоченных второй фазой, не наблюдается. С ростом температуры количество границ Al/Al, полностью смоченных фазой Al_3Mg_2 увеличивается. Выше максимальной температуры зернограничного фазового перехода смачивания T_{wsmax} = 410 ± 5 ºС все границы Al/Al полностью смочены фазой Al_3Mg_2 и отделены друг от друга непрерывным слоем Al_3Mg_2. Толщина смачивающего слоя Al_3Mg_2 зависит от количества фазы и возрастает с увеличением содержания магния в сплаве. Таким образом, между T_{wsmin} и T_{wsmax} доля смоченных границ зерен постепенно увеличивается с ростом температуры от 0 до 100 %.

На втором этапе крупно- и ультрамелкозеренные сплавы Al_{100-x}–Mg_x (x = 5 и 10 масс. %) исследовались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В образцах сплава Al–5 масс.% Mg, нагретых после деформации в ДСК от 20 до 400°С, на кривых ДСК при 275 °С наблюдается минимум (рис. 2). Температура 275 °С лежит на 25 °С выше линии объемного сольвуса фазовой диаграммы (рис. 1). Данный факт может свидетельствовать о том, что выше линии объемного сольвуса происходит растворение частиц второй фазы Al_3Mg_2, расположенных на границах зерен. В объеме этот процесс уже завершился при 241 °С, согласно фазовой диаграмме. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии при 400 °С прослоек второй фазы на ГЗ в алюминии уже не наблюдается.

В деформированных и недеформированных сплавах Al–10 масс.%Mg, по данным просвечивающей электронной микроскопии, выше объемного сольвуса при 400 °С на ГЗ также наблюдались прослойки второй фазы Al_3Mg_2.

Таким образом, на фазовой диаграмме Al–Mg были построены коноды фазового перехода смачивания твердой фазой, и с помощью ДСК впервые удалось определить положение линии зернограничного сольвуса.

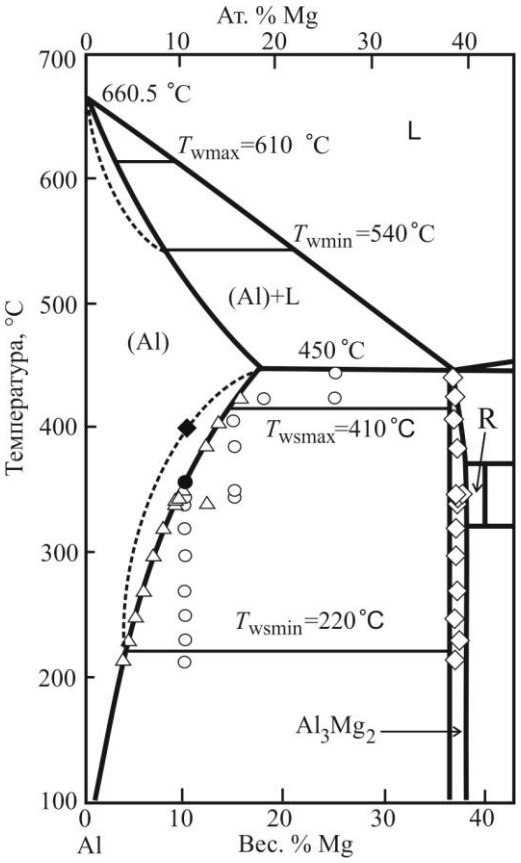


Рис. 1 (слева). Фазовая диаграмма Al–Mg с конодами фазовых переходов смачивания. Толстыми линиями показаны фазовые превращения в объеме. Тонкие и пунктирные линии обозначают зернограничные фазовые превращения. Пустые символы соответствуют экспериментальным точкам для литых сплавов, залитые – для деформированных сплавов, нагретых в ДСК.

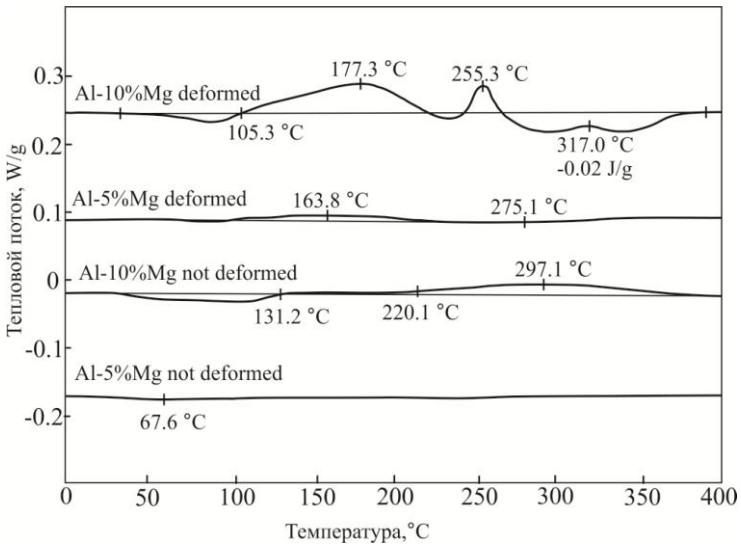


Рис. 2 ДСК-кривые для сплава Al–5 масс.% Mg и Al–10 масс.% Mg до и после деформации.

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

Список литературы:

1. Straumal, O. Kogtenkova, P. Zieba. Acta. Mater. 56 (2008) 925–933

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

3. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, O.A. Kogtenkova, S.G. Protasova, B. Baretzky. Phil. Mag. Lett. 87 (2007) 423–430

4. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. – М.: Наука. (2003) 170, 181.

5. A. Basu, J.D. Majumdar, S.M. Shariff, G.Sundararajan, J, Chakraborty, I. Manna, Scripta Mater. 56 (2007) 887–890.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПТ-3В

Козлова Н.А.

Россия, НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, nakozlova@nifti.unn.ru

Целью работы является поиск путей формирования в титановых сплавах однородной термически стабильной субмикрокристаллической (СМК) структуры с одновременно повышенной прочностью и коррозионной стойкостью, а также исследование влияния равноканального углового прессования (РКУП) на механические и коррозионные свойства промышленного титанового сплава ПТ-3В (Ti-4Al-2V).

СМК структура в сплаве ПТ-3В была сформирована методом РКУП при скорости 0.4 мм/с и температуре 450-475 ^{o}C. Средний размер зерна после N=4 циклов РКУП составляет 0.5 мкм. (В состоянии до РКУП – 25-30 мкм).

Зависимость предела макроупругости (σ_o) и предела текучести ($\sigma_т$) от числа циклов РКУП (N) имеет монотонный характер – при увеличении N от 0 до 4 наблюдается повышение σ_o и $\sigma_т$ от 450 до 750 МПа и от 600 до 1100 МПа, соответственно. Микротвердость СМК сплава существенно превосходит микротвердость для данного сплава в исходном крупнокристаллическом состоянии и составляет 3.1-3.3 ГПа после 4 циклов РКУП. Для сравнения микротвердость сплава ПТ-3В в исходном крупнокристаллическом состоянии 2.7 ГПа. Важно отметить, что одновременно с высокой прочностью СМК сплав при комнатной температуре имеет и высокую пластичность - удлинение до разрыва составляет δ=47.5-50%, что более чем в 1.5 раза превосходит удлинение до разрушения для крупнокристаллического сплава (δ=28%). На изломах образцов СМК сплава после растяжения при комнатной температуре видны волокнистая зона, радиальная зона и зона среза. Характер излома - преимущественно вязкий.

Полученный СМК сплав имеет повышенную термическую стабильность - процесс роста зерен и в крупнокристаллическом, и в СМК сплаве начинается после отжига при температуре от 773 К.

Зависимости $\sigma(\varepsilon)$ имеют вид, характерный для сверхпластической деформации СМК материалов – интенсивное деформационное упрочнение на первой стадии растяжения и медленное разупрочнение на второй стадии. С повышением температуры деформации от 873 К до 1073 К, при скорости 10^{-2} $с^{-1}$, в СМК сплаве наблюдается уменьшение напряжения течения от 165 МПа до 70 МПа с одновременным повышением пластичности от 225% до 475%. В крупнокристаллическом сплаве аналогичное повышение температуры деформации приводит к уменьшению напряжения течения от 355 МПа до 120 МПа и повышению пластичности от 85% до 220%. На изломе образца СМК сплава ПТ-3В после испытаний на сверхпластичность видны волокнистая зона и зона среза, а также отчетливо видны ямки, характеризующее вязкое разрушение.

Испытание на горячую солевую коррозию показывают, что глубина прокорродировавшего слоя в СМК сплаве в 4-5 раз меньше, чем в исходном крупнокристаллическом материале. При этом сплав ПТ-3В после РКУП обладает повышенной (не менее чем в 9 раз) стойкостью к зарождению коррозионно-усталостной трещины по сравнению с крупнозернистым титановым сплавом ПТ-3В.

В работе предложена качественная модель влияния эволюции структуры титановых сплавов при РКУП, позволяющая, в частности, объяснить причины одновременного повышения прочности, термической стабильности и коррозионной стойкости в СМК титановых сплавах. Установлено, что повышение стойкости к межкристаллитной коррозии и повышенное значение температуры начала рекристаллизации в титановом сплаве ПТ-3В связано с диффузионным перераспределением коррозионно-активных легирующих элементов на границах зерен.

Работа выполнена при поддержке со стороны РФФИ (грант №12-08-90003-Бел_а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы». Автор выражает благодарность научному руководителю Чувильдееву В.Н и научному консультанту Нохрину А.В., а также В.И Копылову (ФТИ НАН Беларуси) и сотрудникам ОАО ОКБМ Африкантов (Бахметьеву А.М., Сандлеру Н.Г., Тряеву П.В.).

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХУПРУГОГО МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti И Nb МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Конопацкий А. С.

Россия, НИТУ МИСиС, ankonopatsky@gmail.com

Для успешного применения материала в эндопротезировании или стоматологии необходимо, чтобы он отвечал требованиям биосовместимости с костной тканью. В современной костной имплантологии широко распространен титан и его сплавы. Титан безопасен для организма, но он не обладает необходимым комплексом функциональных свойств. Активно исследуется сплав титана с никелем ввиду того, что он обладает требуемыми механическими свойствами, однако аллергические реакции организма на никель ограничивают применение этого сплава. Таким образом на сегодняшний день нет материала, способного ответить всем требованиям биосовместимости, предъявляемым к костным имплантам, что оставляет проблему биосовместимого сплава нерешенной.

Целью работы является отработка технологии получения новых сплавов на основе Ti и Nb методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым электродом.

Титан, ниобий, тантал и цирконий являются безопасными компонентами и не вызывают воспалительных реакций в организме. Низкий модуль Юнга и эффект псевдоупругости обеспечивают сплаву механические свойства схожие со свойствами костной ткани. Таким образом сплавы на основе Ti и Nb, легированные танталом и цирконием, отвечает основным требованиям, предъявляемым медицинским сплавам.

Были получены и всесторонне исследованы сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr. Результаты исследований показали, что сплаву Ti-Nb-Ta характерны меньшие значения модуля упругости, в то время как сплав Ti-Nb-Zr более полно проявляет эффект псевдоупругости. В связи с этим ведутся работы по разработке сплавов, проявляющих более совершенные функциональные свойства. В качестве такого материала предложен сплав Ti-Nb-Ta-Zr.

Методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым электродом был получен образец сплава Ti-Nb-Ta-Zr. Полученный слиток был разрезан методом электроэрозионной резки. Из полученных таким образом образцов были подготовлены шлифы, на поверхности которых наблюдались две области с четкой границей раздела. По результатам анализа на рентгенофлоуресцентном спектрометре было установлено, что нижняя часть слитка обогащена ниобием и танталом, в то время как верхняя часть слитка обогащена титаном и цирконием, что свидетельствует о значительной концентрационной неоднородности. В связи с этим требуется совершенствование технологии плавки, в качестве способа устранения полученного непроплава рекомендуется проведение дополнительных переплавов.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке доклада научному руководителю Филонову М.Р. и консультанту Жуковой Ю.С.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХАРАКТЕР РАЗРУШЕНИЯ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 04Х20Н6Г11М2АФБ

Костин С.К.

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

Известно, что азот в качестве легирующего элемента положительно влияет на прочностные характеристики аустенитных хромомарганцевоникелевых сталей и способствует стабилизации аустенита. При этом высокое содержание азота может ухудшать горячую деформируемость и пластичность. В то же время, при недостаточном содержании азота в стали возможно наличие δ-феррита, способствующего появлению трещин при горячей пластической деформации.

В данной работе исследовано влияние содержания азота на механические свойства, структуру, ударную вязкость, характер разрушения и вид изломов аустенитной нержавеющей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ.

Для проведения исследований в научно-экспериментальном опытном производстве ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» были изготовлены 4 лабораторных плавки (весом 40 кг каждая), с переменным содержанием азота от 0,17% до 0,50%. Выплавка проводилась в индукционной печи, с применением азотированных ферроматериалов. Выплавленные слитки в дальнейшем подвергли горячей деформации (ковке и прокатке). Прокатка осуществлялась с последующим охлаждением в воду (закалка с прокатного нагрева). В ходе процесса ковки было обнаружено, что слиток с содержанием азота 0,17% плохо поддается обработке, образуя горячие трещины.

По результатам механических испытаний образцов, вырезанных из листовых горячекатаных заготовок показано, что с увеличением содержания азота предел текучести стали возрастает с 430 до 700 МПа, а величина относительного сужения снижается с 72 до 60%.

Исследования микроструктуры показали, что в стали с содержанием азота менее 0,43% присутствует δ-феррит (объемная доля 2-5%). Увеличение содержания азота измельчает аустенитное зерно, а сталь с содержанием азота 0,43% и более имеет чистую аустенитную структуру.

Исследования температурной зависимости ударной вязкости (KCV) в интервале температур от -180 до +96^{o}C показало снижение значения величины KCV для всех составов по мере снижения температуры испытаний. Наибольшие значения ударной вязкости, особенно при пониженных температурах, имеет сталь с содержанием азота 0,43%. Данные фрактографических исследований азотсодержащей стали, свидетельствуют о влиянии содержания азота на характер разрушения и вид изломов.

Проведение дополнительной высокотемпературной термической обработки (аустенитизации) приводило к снижению прочностных свойств, повышению пластичности стали, росту аустенитного зерна и увеличению объемной доли δ-феррита (при нагреве до 1200°С и более).

Автор выражает благодарность Мушниковой С. Ю., Мотовилиной Г.Д., Калинину Г. Ю.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЯ, СФОРМИРОВАННОЙ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗВРАТА

Краснoперова Ю. Г.

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

Формирование субмикрокристаллической (СМК) структуры в никеле при деформации в наковальнях Бриджмена сопровождается выходом твердости и размеров элементов структуры на насыщение. Это может быть связано с установившейся стадией динамического возврата. Динамический возврат приводит к дислокационной неоднородности образующихся элементов структуры, кроме того, известно, что при пластической деформации ГЦК-металлов, в частности никеля, происходит формирование границ как наклона, так и кручения, имеющих различную подвижность. Поэтому целью настоящей работы было исследование низкотемпературной рекристаллизации в никеле с СМК-структурой, сформированной в условиях динамического возврата.

Образцы диаметром 5 мм и толщиной 0.3 монокристаллического никеля чистотой 99,98%, деформировали сдвигом под давлением 6 ГПа в наковальнях Бриджмена при Т=300К с углами поворота 0.5, 2, 5, 7 и 10 оборотов. Поверхность образцов была параллельна плоскости {111}. Расчет истинной логарифмической деформации проводили с учетом осадки, угла поворота наковальни (φ) и расстояния от оси вращения.

После деформации образцы нагревали при 100°С в кипящей воде и 150, 200°С в печи, с выдержкой от 5 до 64 часов. Твердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н по радиусу образцов как после деформации, так и после отжига. Структуру исследовали методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии на расстоянии 1.5 мм от центра образца. Размеры элементов структуры определяли по результатам более 150 измерений, что обеспечивало погрешность менее 10%.

На рисунке 1 приведено стадийное изменение твердости монокристаллического никеля при деформации. С увеличением степени деформации до e=3 твердость никеля возрастает от 1.4 ГПа в исходном состоянии до 2.5 ГПа, затем интенсивность упрочнения уменьшается, а свыше e=5.3 изменение твердость не превышает экспериментальную погрешность.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, каждому из этих выделенных интервалов соответствует определенный тип структуры: ячеистая (1), смешанного типа (2) и СМК (3). Для изучения влияния структуры на рекристаллизацию были выбраны степени деформации, которые обеспечивают образование СМК-структуры: e=6.7 (2 оборота наковальни) e=8.2 (5 оборотов), e=9.1 (7 оборотов). Приведенные степени деформации соответствует области исследования структуры вблизи радиуса 1.5мм.

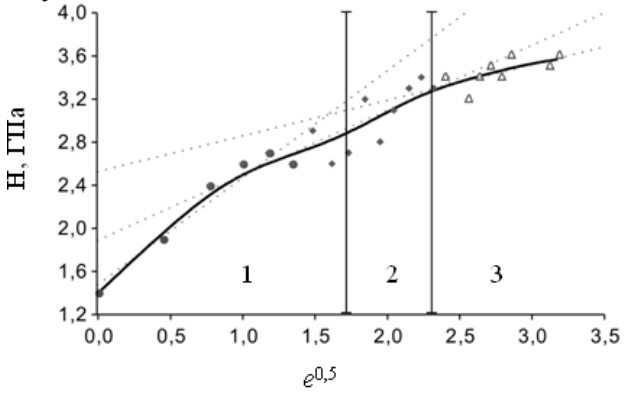


Рис 1. Стадийное изменение твердости монокристаллического никеля при деформации

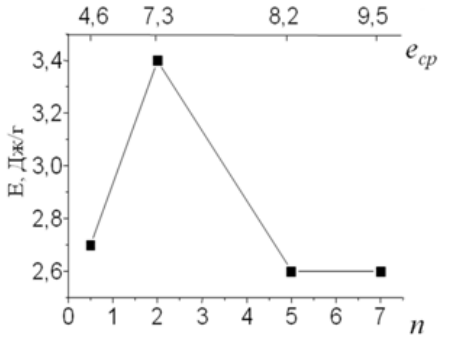


Рис. 2 Зависимость запасенной энергии деформации от степени деформации

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии определили величину запасенной энергии деформации (рис. 2). С увеличением степени деформации происходит накопление

деформационных дефектов, поэтому значение запасенной энергии возрастает, но при переходе к СМК-структуре наблюдается спад запасенной энергии, свидетельствующий о действии динамического возврата.

Температура образования термически активируемых зародышей рекристаллизации в исследованном никеле близка к 200°С. Рекристаллизация ниже этой температуры является низкотемпературной и связана с ростом зародышей, образованных при деформации (микрокристаллитов).

После отжига при 100, 150, 200°С никеля с СМК-структурой обнаружено отличие от поведения СМК-структуры железа, сформированной при непрерывном деформационном упрочнении. По данным электронно-микроскопических исследований в СМК-структуре никеля наблюдается опережающий рост отдельных центров рекристаллизации (Рис. 3).

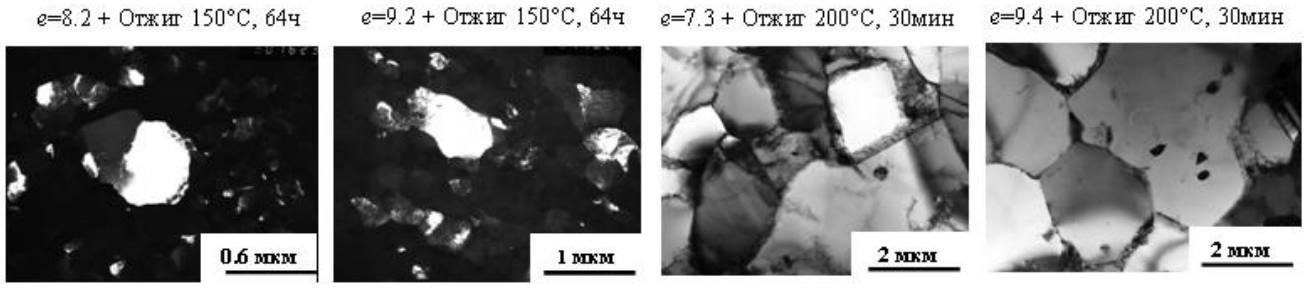


Рис 3. Микроструктура никеля после деформации и отжига

Кинетическая зависимость размера зерна от времени выдержки после отжига при 200°С показывает, что первичная рекристаллизация СМК-структуры Ni завершается за 30 мин, с увеличением времени выдержки размер зерна остается практически неизменным. Средний размер зерна после отжига СМК-структуры при 200°С, 30 мин составляет около 5 мкм и уменьшается с увеличением степени деформации. Отжиг смешанной структуры приводит к формированию значительно более крупного рекристаллизованного зерна.

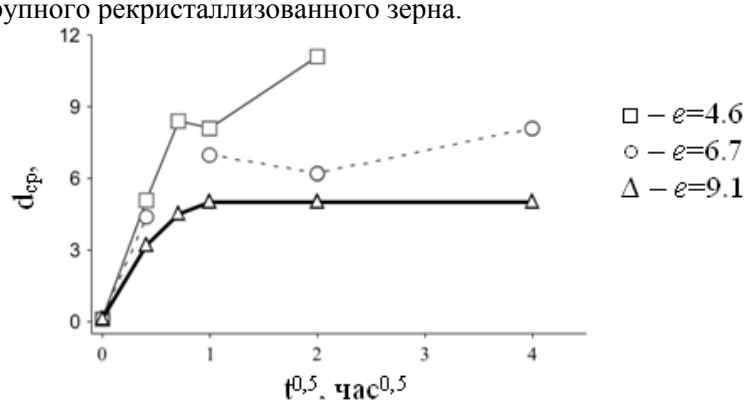


Рис. 4 Кинетические зависимости размера зерна от времени выдержки после отжига 200°С.

Таким образом, в никеле низкотемпературная рекристаллизация СМК-структуры развивается не однородно по всему объема материала и не удается получить субмикрозернистую рекристаллизованную структуру.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 11-03-00401 и молодежного проекта УрО РАН М-1.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. М.В. Дегтяреву.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНОГО МИКРОПРОВОДА СПЛАВА FINEMET МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА

Крутилин А.В.

Россия, Москва, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, molokano@imet.ac.ru

Высокий уровень магнитных свойств сплава Finemet $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$, получаемого обычно в виде протяженных аморфных лент, достигается в результате сложной высотемпературной магнито-термической обработки, приводящей к охрупчиванию ленты. Альтернативой ленте может служить

быстрозакаленный микропровод в стеклянной оболочке, получаемый методом Улитовского-Тейлора. Известно, что ферромагнитный аморфный провод обладает способностью изменять свои магнитные свойства при приложении деформационных воздействий без потери пластичности [1]. К сожалению, максимальный диаметр аморфной жилы для сплава типа Finemet не превышает 10 - 15 мкм [2], а наличие стеклянной оболочки приводит к сильной неоднородности магнитных свойств по длине провода [3]. Можно полагать, что решение проблем увеличения диаметра аморфной жилы и удаления стеклянной оболочки позволят реализовать потенциально высокие механические и магнитные свойства микропровода и использовать его при разработке новых функциональных и конструкционных материалов.

Цель настоящей работы: получить быстрозакаленные микропровода сплава Finemet методом Улитовского-Тейлора с различными диаметрами металлической жилы. Определить интервал диаметров, при которых микропровод сохраняет высокие упругие и пластические свойства. Определить возможность использования технологии непрерывного удаления стеклянной оболочки с пластичного микропровода сплава Finemet методом упругого изгиба.

Для подготовки литых стержней прекурсора использовали промышленную аморфную ленту состава Finemet коммерческой чистоты. Ленту переплавляли в вакуумной печи сопротивления в керамическом тигле по технологии комплексной металлургической очистки [4]. Полученный прекурсор использовали для получения микропровода методом Улитовского-Тейлора на оригинальной установке, разработанной совместно НПП «ВИЧЕЛ» и ИМЕТ РАН, рис.1, Отличительными чертами установки являются: непрерывный контроль и поддержание основных параметров процесса – температуры расплава, температуры закалочной струи, скоростей перемещения стеклотрубки и стержня прекурсора, скоростей вытяжки и раскладки, диаметра провода. Использование широкого барабана большого диаметра 250 мм позволяет осуществлять различные варианты градиентной раскладки.

Параметры процесса вытяжки микропровода выбраны на основе результатов проведенных ранее экспериментов [5]. При проведении процесса поддерживали постоянную температуру расплава T=1140°C, положение и температуру закалочной струи. Для получения образцов микропроводов различных диаметров ступенчато снижали скорость вращения барабана от 6 до 0.2 м/с и использовали методику градиентной раскладки, рис.2.



Рис 1 Общий вид установки по получению микропровода методом Улитовского-Тейлора



Рис. 2 Пример градиентной раскладки микропровода на барабане

Получены образцы микропроводов в стеклянной оболочке с диаметром металлической жилы 15 – 60 мкм. Характерный вид образца показан на рис. 3а. Для проведения исследований структуры и механических свойств стеклянную оболочку с образцов удаляли вручную. Исследования проводили методами ОМ, РЭМ, РСА, ДСК. Для оценки упругости и пластичности использовали технологическую пробу на способность к формированию узла.

По данным РСА и ДСК все образцы имеют, в основном, аморфную структуру. Образцы микропроводов всех диаметров могут быть подвергнуты упругому изгибу без разрушения, рис. 3б. Микропровода диаметром от 15 до 30 мкм проявляют способность к пластической деформации. Однако, этот процесс происходит неравномерно и сопровождается образованием т.н. шеек, рис.3в. Аналогичный эффект отмечен также в работе [6] для пластичного микропровода сплава на основе Fe.

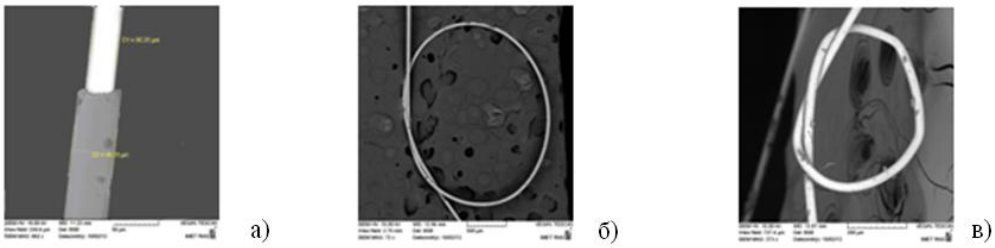


Рис. 3 РЭМ аморфных микропроводов Finemet: а) вид провода с $d_ж$ = 30 мкм, б) упругий изгиб, в) узел после пластической деформации.

Анализ изломов показал, что аморфные провода, проявляющие пластичность, имеют т.н. вязкий ямочный излом. Образцы диаметром более 30 мкм разрушаются хрупко – характерный блестящий скол проходит перпендикулярно к продольной оси образца.

Для опробования методики непрерывного удаления стеклянной оболочки способом царапания и упругого изгиба[7]. с использованием определенных ранее параметров изготовлен пластичный аморфный микропровод длиной около 200 м с диаметром жилы 19 мкм. Впервые получены протяженные образцы микропровода сплава Finemet длиной несколько десятков метров без стеклянной оболочки. Планируется проведение исследований магнитных свойств микропровода при приложении различных деформационных и термических воздействий.

Список литературы:

1.Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials. Progress in Materials Science. 2013, v.58, pp.183–259.

2.B. Hernando, M.L. Sanchez, V.M. Prida, J.D. Santos, J. Olivera, F.J. Belzunce, G. Badini, M. Vazquez; Magnetic domain structure of amorphous Fe73.5Si13.5B9Nb3Cu1 wires under torsional stress

3.П.П.Умнов, В.В. Молоканов, Н.В. Куракова, А.Н. Шалыгин, В.Н. Гришин, А.Г. Колмаков, Ю.К. Ковнеристый. Дефекты и их влияние на физико-механические свойства композиционного микропровода аморфная металлическая жила - стеклянная оболочка, ж. «Деформация и разрушение», 2007 г. №10 с. 40-46.

4.В.В.Молоканов, А.Н.Шалыгин, М.И.Петржик, Т.Н.Михайлова, К.С.Филиппов, В.И.Кашин, Т.А.Свиридова, Н.П.Дьяконова. Влияние состояния расплава на стеклообразующую способность, структуру и свойства быстрозакаленных литых стержней объемного аморфного сплава на основе железа. Перспективные материалы, №3 2003, стр.10-16.

5.П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Ю.С. Шалимов, Н.В. Умнова, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91

6.A.V. Sergueeva, J. Walleser, J.Zhou, B.E. Meacham, D.J.Branagan, Ductile high strength microwires from glassy nanosteel alloys, Material Science and engineering A 534 (2012) 603-608

7.Способ изготовления проволоки из аморфного сплава. Умнов П.П., Шалимов Ю.С., Шалыгин А.Н., Филиппов А.В., патент RU 2430443, 2009г.

Автор выражает благодарность с.н.с. к.т.н. Умнову П.П. за руководство и помощь в проведении работы.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ХРОМА — Х65НВФТ

Кубаткин В.С.

Россия, ФГБОУ ВПО МГТУ СТАНКИН, vavilon0008@gmail.com

Условия эксплуатации машин, агрегатов, установок в ряде промышленных отрасли характеризуются повышенными или высокими температурами. Это энергетика, транспорт нефтехимическое производство, авиация, ракетостроение и космическая промышленность. При высоких температурах работают детали котлов, газовых турбин, реактивных двигателей, атомных реакторов и др. Их эксплуатация не возможна без применения специальных материалов, сохраняющих необходимую прочность при нагреве — жаропрочных. Жаропрочный материал должен обладать высоким уровнем межатомных связей, они тем сильнее, чем выше температура плавления: таким образом, наиболее высокой жаропрочностью обладают тугоплавкие металлы — Cr, V, Nb, MO, Ta, W с температурами плавления 1890...3380°C, и сплавы на их основе.

Условия эксплуатации ряда деталей авиационной и космической техники требуют от материалов не только высокой жаропрочности, но и жаростойкости.

Хром является уникальным тугоплавким металлом — единственным, обладающим жаростойкостью. При взаимодействии хрома с окислительной средой образуются плотные оксиды Cr_2O_3, отвечающие, в наибольшей степени, требованиям к защитным пленкам — хорошая адгезия с металлом-основой, малая дефектность кристаллической решетки и др. Жаростойкостью обладают и сплавы на основе хрома. Они устойчивы также против газовой коррозии в продуктах сгорания топлива, содержащего серу.

Объект исследования настоящей работы — сплав Х65НВФТ на основе хрома (состав, % масс : Cr – основа; Ni – 32; Ti –0,5, V– 0,25; W– 1,5; примеси — O; N; Si; Al; Fe, суммарное количеств :которых не более 0,85). В настоящее время этот сплав используется в качестве жаростойкого материала.

Однако используют этот сплав в отожженном состоянии, структура в таком состоянии двухфазная (табл. 1). Исследования влияния термической обработки на жаростойкость проведено не было. В настоящей работе было выдвинуто предположение, что жаростойкость, по аналогии с коррозионной стойкостью, выше для однофазной крупнозернистой структуры. В такой структуре уменьшается площадь поверхности и объем границ зерен - ослабленных зон (в ряде работ указывается, что жаростойкость является функцией только химического состава и не зависит от структуры).

Для оценки возможности использования диаграммы состояния «Ni–Cr» для прогнозирования и обсуждения превращений, происходящих в реальном сплаве Х65НВФТ, исходно (перед термической обработкой) находящемся в состоянии поставки и содержащем, помимо основных компонентов - хрома и никеля, небольшие количества других легирующих элементов (см. состав сплава), используя разные методы, провели сравнение количественных соотношений α- и γ– фаз. Экспериментально — РФА для сплава Х65НВФТ и теоретически — расчетом с помощью конод для сплава «Cr — 32%Ni» (рис. 1). Достаточно хорошее совпадение результатов (табл.1) позволило дать положительный ответ о возможности использования диаграммы состояния для оценки структурных превращений.

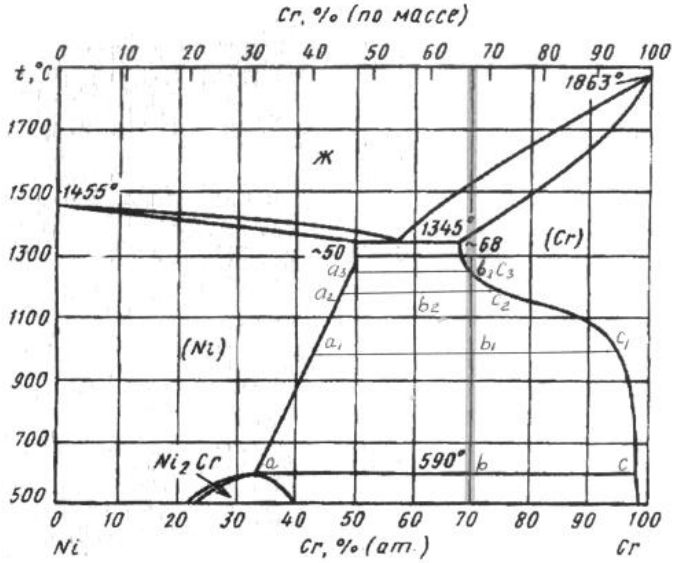


Рис. 1 Диаграмма состояния Ni-Cr

Для реализации концепции уменьшения объема ослабленных зон, проводили закалку исследуемого сплава. Согласно диаграмме состояния «Ni – Cr»,закалка от 1250°С обеспечивает получение однофазной струтуры. Это было подтверждено экспериментально РФА. При этом получили однофазную ОЦК структуру (твердый раствор никеля в хроме) с весьма крупным зерном – (0...–1 балл).

Жаростойкость определяли по величине удельного прироста массы. Нагрев выполняли в печи электросопротивления в окислительной атмосфере при температуре 1100°С в течении 10 часов после прогрева. Образцы устанавливали в тигель ∅внутр.=10мм так, чтобы их ось была горизонтальна. Тигли помещали в холодную печь. Охлаждение образцов после выдержки выполняли до 500...600°С в печи (~1час), далее на воздухе. После полного охлаждения образцы и, если таковые имелись,

«чешуйки» окалины в тигле взвешивали ещё раз. Эксперимент повторяли дважды, было получено хорошее совпадение результатов, в табл. 2 приведены средние значения.

Результаты определения жаростойкости (табл. 2) подтвердили нашу гипотезу о влиянии структуры на жаростойкость. Она заметно выше у образцов, закаленных с 1250°С–по сравнению с с отожженными

Таблица 1.

Сравнение фазового состава теоретического и реального сплавов.

Термообработка	Относительное количество γ–фазы, % об.	
	РФА	Диаграмма состояния
Отжиг 900°С 16 ч. Охлаждение на воздухе до 20°С	47	–
Закалка от температуры, °С		
590	–	49 (конода «a-b-c»)
1000	47	49 (конода «a_1-b_1-c_1»)
1100	40	45(конода «a_2-b_2-c_2»)
1150	33	33
1180	8	9
1200	5	8(конода «a_3-b_3-c_3»)
1250	0	0
Примечания: 1. Приняли, что суммарное количество α– и γ–фаз составляет 100%; долю неметаллических включений не учитывали из-за их малого количества. 2. Коноды при температурах 1150 и 1180 °С на рис. 1 не показаны, чтобы не перегружать рисунок.		

Таблица 2.

Жаростойкость сплава Х65НВФТ

Образец	Термообработка	Площадь образца, $см^2$	Удельный прирост массы, $мг/см^2$
Х65НВФТ	состояние поставки	11,1	0,99
Х65НВФТ	закалка 1250°С	11,1	0,81

Выражение благодарности:

Автор благодарит за помощь Адаскина А.М., к.т.н., проф. ФГБОУ ВПО МГТУ СТАНКИН, Сапронова И.Ю, к.т.н., с.н.с. ИМЕТ РАН

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ АЛЮМИНИИ

Кузьмин М.П.

Российская Федерация, г. Иркутск, Иркутский государственный технически университет, mike12008@yandex.ru

Поведение примесей железа, кремния, никеля, а также таких тугоплавкий металлов как титан, ванадий и цирконий мало исследовано и представляет значительный интерес в задачах совершенствования процессов рафинирования технического алюминия. При концентрации железа 1330 ppm концентрация ванадия может составлять 104 ppm, а титана 66 ppm [1]. При содержании примесей всего лишь 100 ppm и менее, образование интерметаллических соединений (ИМС) с алюминием может существенно сказываться на механических и прочностных характеристиках получаемого металла и изделий на его основе.

Для изучения свойств образующихся интерметаллических соединений основным направлением исследований выбрано изучение характеристик их термодинамической устойчивости – энтальпии и энергии Гиббса в широком температурном диапазоне (298 K до 2000 K).

Количество образующихся ИМС велико и только для точно идентифицированных соединений составляет от двух до пяти. Всего в шести рассматриваемых системах идентифицировано 17

интерметаллических соединений конгруэнтного и, частично, инконгруэнтного плавления. Ещё большее количество ИМС в этих системах может быть не окончательно идентифицировано [3].

Для рассматриваемых систем расчёты выполнены с использованием классических расчётов по уравнению изотермы Вант-Гоффа, справочным данных по стандартным энтальпии образования, энтропии, температурным рядам теплоёмкости, а также температурам и теплотам фазовых переходов [4,5]. Также расчёты производились при помощи программных продуктов “CHS Chemistry 5” и “СЕЛЕКТОР” и разработанных адаптированных методов расчёта термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия [2].

Результаты расчётов свидетельствуют о том, что все рассматриваемые соединения являются устойчивыми в исследуемом интервале температур (таблица).

Таблица

Значения ΔH и ΔG при стандартной температуре, температурах плавления алюминия и интерметаллического соединения (ИМС)

№ п.п.	Система	ИМС	298 K		933 K		При $T_{пл.}$		$T_{пл.}$ ИМС, K
			ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	
1	Al-Ti	AlTi	-75,3	-73,4	-73,7	-70,3	-75,7	-67,1	1720
		Al_3Ti	-146,4	-139,9	-141,3	-129,5	-142,0	-120,4	1668
2	Al-Ni	AlNi	-118,4	-117,4	-119,8	-105,2	-154,3	-90,4	1911
		$AlNi_3$	-153,1	56,6	-168,5	-199,4	-142,9	-170,2	1115
		Al_3Ni	-150,6	-149,4	-140,7	-154,1	-138,7	-156,9	1115
		Al_3Ni_2	-282,4	-279,9	-298,1	-266,6	-320,3	-246,1	1406
3	Al-Zr	$AlZr_2$	-108,9	-119,6	-95,2	-150,1	-72,1	-190,5	1623
4	Al-Cr	$CrAl_3$	-67	-76,4	-55,6	-102,7	-49,7	-113,9	1143
		$CrAl_4$	-85,8	-96,8	-70,9	-134,8	-57,0	-154,1	1303
		$CrAl_7$	-106,8	-121,1	-80,9	-165,5	-73,5	-182,8	1063
5	Al-Fe	FeAl	-215,5	-56,5	-33,2	-80,1	-4,0	-120,2	1583
		$FeAl_2$	-78,2	-85,9	-58,4	-113,9	-37,2	-144,5	1365
		$FeAl_3$	-111,7	-120,9	-89,8	-153,4	-61,2	-193,1	1430
		Fe_2Al_5	-200,8	-174,8	-159,9	-142,9	-106,0	-145,1	1444
		Fe_3Al	-61,9	-75,7	-8,6	-137,0	-17,9	-117,5	825
6	Al-V	VAl_3	-108,9	-116,4	-100,6	-136,7	-82,2	-167,4	1633
		V_5Al_8	-293,1	-323,1	-269,1	-397,9	-179,4	-572,1	1943

Выявлено, что химическое сродство алюминия и титана мало зависит от температуры, а в системе алюминий – никель данная зависимость наблюдается, особенно вблизи температур плавления химических соединений. Энтальпия образования ИМС в системах Al-Zr, Al-Cr, Al-Fe и Al-V в рассматриваемом интервале с повышением температуры смещается в положительную сторону. Энергия Гиббса значительно (в 3-4 раза) смещается в более отрицательную сторону, т.е. сродство элементов в этих соединениях и термодинамическая устойчивость ИМС возрастает. В системе Al-Ti термодинамически наиболее устойчивым является соединение Al_3Ti, в системе Al-Ni – Al_3Ni_2. В системах Al-Zr, Al-Cr, Al-Fe и Al-V в первую очередь будут образовываться соединения $AlZr_2$, $CrAl_7$, Fe_3Al и V_5Al_8 соответственно.

Выводы:

1. В ходе исследований было изучено влияние температуры на значения энтальпии образования и энергии Гиббса для каждого интерметаллида. В литературе пока мало данных, позволяющих проследить влияние температуры на исследуемые параметры. Такие данные представляют большой интерес в связи с возможностью на их основе определять теплоемкость жидких сплавов;
2. Тугоплавкие, термостойкие и механически прочные инородные кристаллы ИМС в алюминии и сплавах на его основе являются нежелательными. Поэтому целесообразна разработка эффективных методов рафинирования алюминия от тугоплавких интерметаллических соединений. Также целесообразно проводить рафинирование с целью последующего использования металлов-примесей,

особенно таких, как цирконий, титан и ванадий. Данные металлы обладают высокой стоимостью на мировым рынке, поэтому их извлечение из технического алюминия носит не только научное и практическое значение, но и может принести значимый экономический эффект;

3.Полученные результаты по термодинамической устойчивости и сродству соединений к алюминию также могут быть полезны для решения инженерных задач механической прочности, электропроводности и других свойств изделий из технического алюминия.

Список литературы:

1. Агеев Н.В. Справочник двойных металлических систем: Справочник: Т.1 / Под общей редакцией Н.В. Агеева. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959 – 670 с.
2. Кузьмин М.П. Приближённые расчёты термодинамических характеристик интерметаллических соединений на основе алюминия / М.П. Кузьмин, А.И. Бегунов // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 1 (72). – С. 98–102.
3. Морачевский А.Г. Термодинамические расчёты в металлургии / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
4. Gurvich L.V. Thermodynamic properties of individual substances: Handbook.: Vol. 3, Elements B, Al Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and their compounds. Part two / Editor and senior author prof. L.V. Gurvich. – Florida: CRC Press, Inc., 1994. – 380 p.
5. Stanley I. Sandler. Chemical and engineering thermodynamics / Stanley I. Sandler. 3rd. ed. – NY.: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 183 p.

Выражаю искреннею благодарность научному руководителю – д.т.н., профессору Бегунову А.И.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОЦК-МЕТАЛЛОВ

Лидыч В.В.

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, Украина; lidychv@gmail.com.

В последнее время значительное внимание уделяется исследованию особенностей деформации и разрушения нанокристаллов в интервале характерных размеров 1-10 нм. Однако данная область размеров образцов не является достижимой для экспериментальных методов исследования.

Цель работы состоит в установлении закономерностей влияния размеров нанокристаллов с ОЦК-решеткой на уровень их прочности и разработка физической модели размерного эффекта.

На основе результатов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) одноосного растяжения образцов ОЦК-металлов цилиндрической формы (кристаллическая огранка поперечного сечения) были установлены закономерности влияния размеров нанокристаллов на уровень их прочности в интервале значений диаметров образцов от 1 до 25,1 нм (рис. 1).

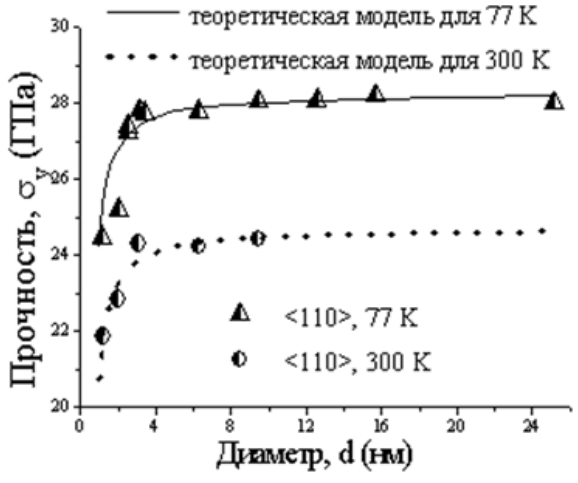


Рис. 1 Зависимость прочности нанокристив Mo от его диаметра в условиях одноосного растяжения в направлении <110>.

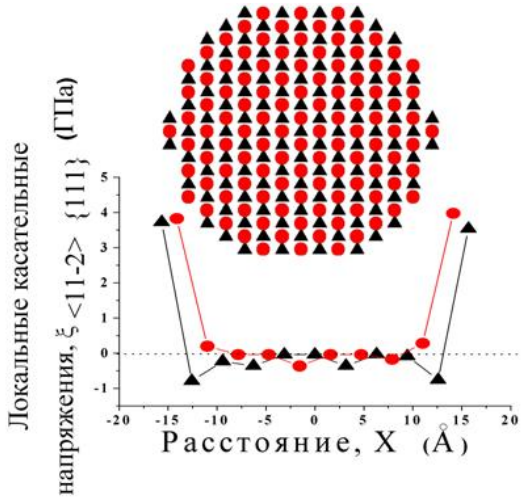


Рис. 2 Поперечное сечение образца Mo <110> d = 3,14 нм при T = 77K и распределение локальных касательных напряжений в системах <11-2> {111} при отсутствии нагрузки.

Установлено, что этот эффект обусловлен действием сил поверхностного натяжения (рис. 2). Предложенный локальный подход к анализу деформации и разрушения наноразмерных кристаллов. В рамках разработанной авторами концепции локальной нестабильности решетки, как механизма, контролирующего уровень прочности нанокристалла, показано, что причиной размерного эффекта является увеличение, в результате действия сил поверхностного натяжения, величины касательных напряжений в локальной области, где кристалл теряет стабильность.

Разработана аналитическая зависимость для прогнозирования влияния размеров нанокристалла и величины сил поверхностного натяжения на уровень его прочности, которая в частном случае растяжения в направлении <110> имеет вид:

$$\sigma_Y = \frac{1}{m}(\tau_c - t\sqrt{D_{\xi_{ns}}}) - \frac{\alpha \cdot f_{xx} d}{h(d-h)}$$

При расчетах использовались следующие значения параметров: m = 0,47; f_{xx} = 2,2 н/м; $\tau_c - t\sqrt{D_{\xi_{ns}}}$ = 15,8 ГПа і 13,9 ГПа при Т=77 К і 300 К, відповідно; $\alpha \approx 1$; h = 0,45 нм.

Впервые показано, что в отличие от нанокристаллов с ГЦК решеткой, при уменьшении размеров ОЦК-нанокристаллов их прочность не только не растет, а наоборот уменьшается.

Выражение благодарности

Выражаю благодарность за помощь в проведении моделирования, обработки полученных результатов д.ф.-м.н. Котречку С.А. и к.ф.-м.н. Овсянникову А.В.

ОСОБЕННОСТИ СВАРКИ ВЗРЫВОМ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ С ЭРОЗИОННОСТОЙКИМИ ЖАРОПРОЧНЫМИ СПЛАВАМИ

Малахов А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения, Россия, г. Черноголовка, Malahov-aspirant@yandex.ru

Одним из способов защиты изделий, работающих в контакте с энергетическими конденсированными системами, от газовой коррозии и эрозионного износа является нанесение жаропрочных эрозионностойких сплавов на поверхность основного материала. С этой целью перспективно использовать ниобиевые и никель-кобальтовые сплавы, такие как Н65В2МЦ и ЭК102. Однако получение качественных соединений таких сплавов с высокопрочными сталями всеми видами сварки затруднено. Поэтому, исключительно важным является изучение особенностей сварки взрывом высокопрочной стали с эрозионностойкими жаропрочными сплавами и разработка технологии плакирования ими плоских и цилиндрических поверхностей.

Из опубликованных ранее работ известно, что при сварке взрывом металлических пластин на качество сварки оказывает влияние газ, находящийся в зазоре между пластинами. После столкновения последних точка контакта движется вдоль свариваемых листов, образуя перед собой область ударно-сжатого газа (далее УСГ), выполняющую тем самым роль «поршня», размер которого с пройденным расстоянием увеличивается. Воздействие этого потока приводит к прогреву металла вплоть до расплавления его поверхности, что может оказывать существенное влияние на качество соединения[1,2].

С целью получения плоских и цилиндрических образцов биметалла ОХН3М+Н65В2МЦ и ОХН3М + ЭК102 был проведен ряд экспериментов. В качестве ВВ использовался аммонит , а также смесь аммонита с микропористой аммиачной селитрой в соотношении 1:3.

На расчетных режимах сварки соединение ОХН3М+ЭК102 (плоский образец) получить не удалось. Это связано, в первую очередь, с тем, что в составе ЭК102 есть тугоплавкий элемент вольфрам (13-16%), который затрудняет ионизацию УСГ в пограничном слое (металл-воздух). Оценочная степень ионизации УСГ в пограничном слое, рассчитанная согласно методике, указанной в работе [2] составила примерно 1,5%, чего не достаточно для создания необходимых термодинамических условий впереди точки контакта. При увеличении мощности и высоты заряда была достигнута температура УСГ в пограничном слое порядка 8000 К, что позволило получить степень ионизации в пределах 70%. Данная температура обеспечила появление плазмы в пограничном слое, что гарантировало очистку и активацию поверхностей свариваемых пластин.

Для того чтобы была возможность проведения механических испытаний, на полученные ранее образцы биметалла был нанесен технологический слой из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Из

изготовленного биметалла были получены гостированные образцы для проведения испытаний на отрыв. Предел прочности на отрыв биметалла со средним слоем из сплава Н65В2МЦ составил 300 МПа, а для биметалла со средним слоем из сплава ЭК102 порядка 1000 МПа.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что решающий вклад в качество сварного соединения оказывает температура УСГ и, соответственно, степень его ионизации в пограничном слое. Для того чтобы активировать поверхности свариваемых металлов, обладающих большой жаропрочностью, таких как ЭК102, сварку необходимо вести на значительно более жестких режимах. Произведенные расчеты параметров УСГ позволили определить требуемые режимы для конкретного сплава, что в дальнейшем может быть использовано для определения возможности сварки других сплавов и металлов.

Автор выражает благодарность д.т.н., профессору Первухину Л.Б., к.т.н. Сайкову И.В. и к.т.н. Вихману В.Б.

1. Бондаренко, С. Ю. Определение параметров ударно-сжатого газа в сварочном зазоре впереди точки контакта при плакировании взрывом / С. Ю. Бондаренко, Д.В.Рихтер, О. Л. Первухина, Л. Б. Первухин // Автоматическая сварка. – 2009. – № 11. – с.46 – 48.

2. Л.Б.Первухин, О.Л. Первухина, С.Ю. Бондаренко Очистка свариваемых поверхностей от окислов и загрязнений и их активация в процессе сварки взрывом/ «Автоматическая сварка». – 2010. – №7. – с. 46-49.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА СИСТЕМЫ Ni-Al ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Матвеев М.С.

Россия, Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского, m.s.matweyew@gmail.com

Конструкционная прочность материалов играет важную роль в обеспечении надежной и долговечной работы деталей, используемых в области машиностроения. Создание таких прочных и износостойких материалов требует применения высокоэффективных способов, направленных на формирование нанокристаллической структуры промышленных сплавов. Исходя из вышеизложенного, была поставлена следующая задача: установить особенности формирования нанокристаллической структуры сплава системы Ni-Al, выявить возможность повышения комплекса характеристик прочности материала.

Для реализации поставленной задачи, взят метод сдвиговой деформации под квазигидростатическим давлением на наковальнях Бриджмена. Данный метод позволяет нам проводить наблюдения за изменением структуры материала в ходе увеличения его деформации.

Исходные образцы упорядоченного сплава системы Ni-Al помещали между верхней неподвижной и нижней вращающейся наковальнями Бриджмена (рис.1), которые при кручении под давлением обеспечивают сдвиговую деформацию. Степень сдвиговой деформации y:

$$y = r\varphi/d,$$

где r радиус образца, d – его толщина и φ угол поворота наковальни.

Электронно-микроскопические исследования показали, что на начальной стадии деформации в структуре накапливается высокая плотность дислокаций, которая при y=31,2 достигает порядка $\rho = 10^{12}$ см$^{-2}$. При этих же степенях деформации в объеме исходных крупнокристаллических зерен на участках с повышенной плотностью дислокаций появляются отдельные полосы шириной 170 нм и длиной, ограниченной размером крупнокристаллического зерна.

Обычно микрополосы не образуются в металлах и сплавах, по-видимому, их происхождение связано с развитием поперечного скольжения. В интерметаллидных сплавах, поперечное скольжение сверхдислокаций (скопление дислокаций) ограничено образованием барьеров при этом с повышением деформации происходит очень быстрое накопление высокой плотности дислокаций [4]. Вследствие их низкой подвижности ячеистая субструктура не образуется, разрушения материала не происходит, и в работу включаются коллективные моды деформации – образуются микрополосы. Из литературы [1,5] известно, что, появившись однажды, каждая конкретная микрополоса больше не принимает участия в деформации, которая продолжается образованием все новых микрополос.

Рассмотрев, деформацию до y=46,7 (рис. 2), наблюдаем уже три системы микрополос, две из которых на этой стадии деформации встречаются чаще. Они имеют размытые границы, ширина колеблется от 50 до 400 нм.

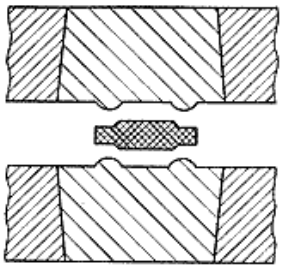


Рис. 1 Наковальни Бриджмена

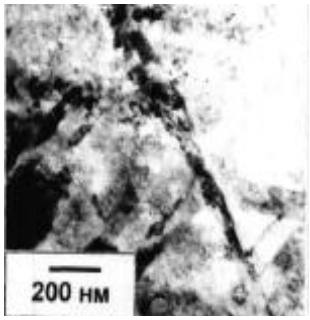


Рис. 2 Микроструктура сплава системы Ni-Al после сдвиговой деформации y=46,7

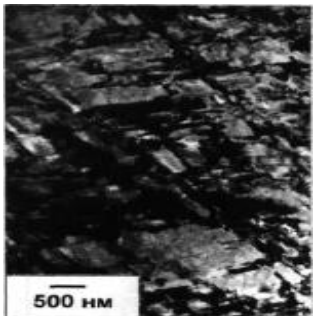


Рис. 3 Микроструктура сплава системы Ni-Al после сдвиговой деформации y=62,1

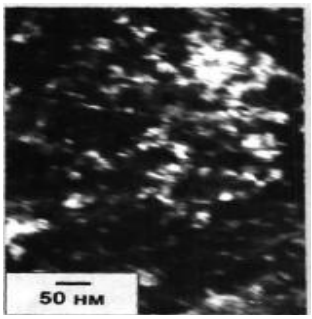


Рис. 4. Микроструктура сплава системы Ni-Al после сдвиговой деформации y=93,3

При деформации на y= 62,1 все три системы микрополос встречаются одинаково часто (рис. 3). Деформация протекает образованием новых микрополос, которые перерезают ранее образовавшиеся, что не только приводит к увеличению их плотности, но и фрагментирует структуру.

При повышении деформации до y=93,3 наблюдаем участки с нанокристаллической структурой (рис. 4). Границы кристаллитов сильно размыты, присутствуют отдельные короткие двойники.

Увеличение степени деформации до y=309,3 привело к формированию гомогенной нанокристаллической структуры. При деформациях y>309,3 никаких заметных изменений микроструктуры не наблюдается.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что интенсивная пластическая деформация сплава системы Ni-Al приводит к формированию полностью разупорядоченной нанокристаллической структуры с высоким значением среднеквадратичной микродеформации $\varepsilon = \Delta d / d_0$ (где d_0 — среднее межплоскостное расстояние, а Δd — его изменение), повышая при этом прочность материала.

Выражение благодарности

Автор выражает свою благодарность доктору физико-математических наук, профессору Степовичу М.А., за осуществление научного руководства и оказание помощи при проведении исследований.

Список используемой литературы:

1. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения, Москва 2007

2. Бриджмен П.У. Исследования больших пластических деформаций и разрыва. Влияние высокого гидростатического давления на механические свойства. — Либроком, 2010.

3. Валиев Р. З., Александров И. В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000

4. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. УрО РАН, Екатеринбург 2002

5. Лякишев Н.П., Алымов М.И., Добаткин С.В. Наноматериалы конструкционного назначения // Конверсии в машиностроении. 2002. № 6

6. Alexandrov, I.V. Continuous SPD techniques, and post-SPD processing. / I.V. Alexandrov. - In: Bulk Nanostructured Materials (edited by M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu), Wiley-VCH, 2009

ВЛИНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОГО ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ni – Al.

Моисеева Н.С.

Россия, Москва, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, admin@viam.ru

Сплавы на основе интерметаллида Ni_3Al типа ВКНА, содержащие до 8,5 масс. % Al и до 90 % γ’ – фазы обладают малым удельным весом и высокой жаропрочностью, но низкой пластичностью.

В качестве нового технологического решения, приводящего к изменению кристаллической структуры и механических свойств возможно применение метода электромагнитной обработки (ЭМО) в процессе кристаллизации. Такой метод обладает рядом технологических достоинств: прост в исполнении и применении, низко энергозатратный, применим как к низкотемпературным, так и к высокотемпературным сплавам; позволяет получить литые заготовки весом от 1 до 50 кг.

Целью исследования является определение возможности применения метода ЭМО к интерметаллидным литым сплавам системы Ni_3Al – NiAl для повышения пластичности.

Методами рентгеноструктурного, металлографического, микрорентгеноспектрального анализа изучено влияние обработки электромагнитным полем на структуру интерметаллидного литого сплава Ni – 18 %, масс. Al. Определена твердость и жаропрочность исследуемых материалов, проведены испытания на жаростойкость.

Установлено, что ЭМО сплава Ni – 18 % Al в процессе кристаллизации приводит к измельчению зерна, изменению количественного фазового состава (увеличивается объемная доля пластичной γ’ – фазы и уменьшается количество твердой β - фазы); повышается твердость и ударная вязкость материала; появляется преимущественная кристаллографическая ориентация

Исследованный сплав проверяли на жаростойкость. Образцы нагревали при температуре 1250 ^{0}C в течение 96 часов. Испытания на жаростойкость показали, что при длительных выдержках жаростойкость повышается в 2 раза; происходит значительный рост зерна, сплав приобретает однородную термостабильную структуру с упорядоченным расположением пластин β – фазы. Длительный нагрев приводит к уменьшению количества β – фазы и увеличению γ’ – фазы. Также происходит изменение механических свойств сплава, особенно в образцах с ЭМО, так повышается твердость и ударная вязкость.

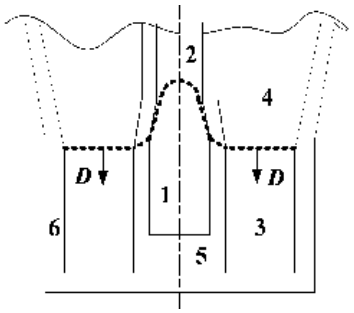
Автор выражает благодарность Конокотину С.П. за предоставленные сплавы и научное руководство, Самойлову А.И. за ценные методические рекомендации.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ NiAl ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ

Морозов А.Е.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, ae_morozov@list.ru

Схема реализации динамического инициирования химического синтеза при высоких давлениях в цилиндрических ампулах основана на осевой детонации внешнего цилиндрического заряда ВВ [1]. Ампула располагается на оси заряда ВВ. Скользящая вдоль поверхности ампулы детонационная волна вызывает радиальное сжатие ее цилиндрической стенки и волну сжатия в исследуемом материале (рис. 1).



1.2 – компактируемый материал,
3 –заряд ВВ,
4 –продукты детонации,
5 – ампула,
6 – корпус взрывной сборки.
Пунктирной линией отмечен поперечный профиль волны сжатия во взрывной сборке.
D – направление распространения детонационного фронта.

Рис. 1 Схема цилиндрического обжатия стальной цилиндрической ампулы с исходной смесью порошков Ni-Al

Дальнейшее компактирование исходного пористого материала может происходить несколькими путями. Реализация того или иного пути зависит от параметров заряда ВВ, ампулы и исследуемого материала. Простая модель ударно-волнового компактирования порошка предложена в [2]. Модель учитывает прочности цилиндрического контейнера и спрессованной части исходно пористого материала.

Исходный порошок алюминия представляет собой изолированные гранулы округлой формы линейным размером 1-10 мкм, покрытые тонкой плотной пленкой Al_2O_3. Преобладают частицы размером 2-4 мкм. Порошок карбонильного никеля представляет собой рыхлые конгломераты размером до 6 мкм с сильно развитой поверхностью, состоящие из частиц субмикронных размеров.

Порошки в массовой пропорции 0,7Ni+0,3Al были смешаны в шаровой мельнице с шаровой нагрузкой 1:5. Скорость вращения составляла 76 оборотов в минуту. Продолжительность перемешивания составляла 1 час. Расчетная плотность такой смеси равна ρ_{max}=5,27 г/см^3. Затем полученную смесь утрамбовывали внутрь цилиндрической ампулы до плотности $\rho_{pr}=(0,55\text{-}0,70)\rho_{max}$. Пористость утрамбованного порошка составляла $\varepsilon_{pr}= 1 -\rho_{pr}/\rho_{max}$=0,31-0,42.

Исследование микроструктуры сечений образцов после взрывного компактирования на оптическом микроскопе Olympus GX-51 показало, что размер и морфология пор компактированных порошков различаются на оси и на периферии образцов (рис. 2).

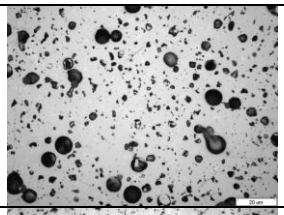
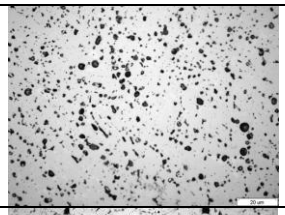
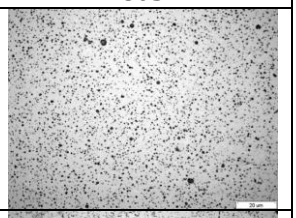
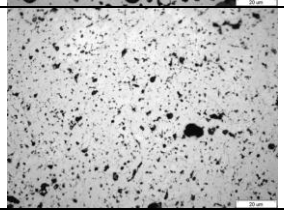
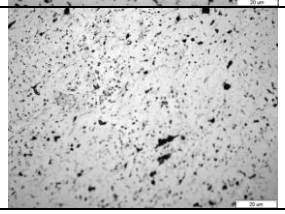
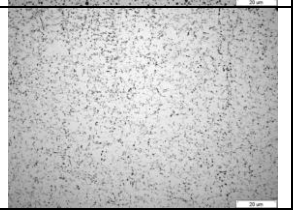
№ образца/ место	801	802	803
середина			
край			

Рис. 2. Микроструктуры образцов NiAl в среднем сечении после взрывного компактирования

На оси образца 801 поры имеют преимущественно правильную круглую форму диаметром 6-13 мкм. Присутствуют также более мелкие поры неправильной формы, а также наблюдается микропористость (<1 мкм).

На оси большей части образца 802 поры также имеет круглую форму диаметром 2-6 мкм. Но по всему объему встречаются скопления больших пор круглой формы диаметром 100-200 мкм, а также макропоры и макротрещины. В образце 803 поры распределены равномерно и имеют круглую форму диаметром 0,5-3 мкм. Во всех трех образцах пористость периферийной части имеет неправильную вытянутую форму с отношением длины к ширине пор ~ 1-6. Размер пор уменьшается от 801-го к 803-му образцу. Исследование микроструктуры образца 802а показало, что ее условно можно разделить на две области: срединную и краевую. Толщина срединной области ~ 3 мм, краевой ~ 2 мм с каждого края образца. При увеличении х50 хорошо видна четкая граница между областями. Микроструктура краевой области образуют прерывистую сетку и изобилует микроскопическими порами, которые имеют вид трещин и располагаются по границам зерен. Так же в это области встречаются одиночные поры, преимущественно округлой формы, размер которых, в основном, колеблется в пределах 10-30 мкм. Однако размер некоторых достигает 300 мкм. В срединной области поры неправильной формы образуют изолированные друг от друга скопления. Размер этих скоплений не превышает 100 мкм в диаметре. Внутри скоплений размер единичных пор не превышает 10 мкм. Так же как и в краевой области встречаются одиночные поры размером до 500 мкм.

С помощью программы Tescan SEM VEGA-9 TS определена объемная доля пористости в компактированных образцов и построено ее распределение по длине образца ε (рис. 3). Это позволило рассчитать плотность образцов: $\rho_{comp}=(1-\varepsilon/\rho_{max})$. Распределение пористости по длине образца имеет корреляцию с давлением на поверхности ампулы и временем его действия: меньшая пористость проявляется при большем значении импульса: $i=\int Pdt$ (рис. 3).

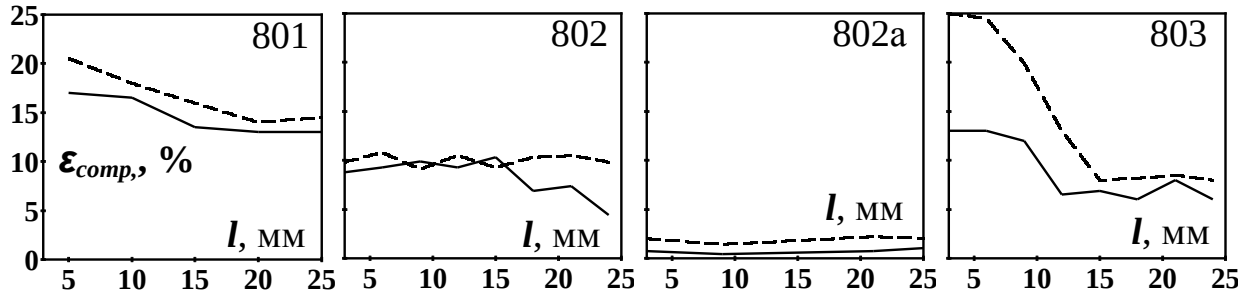


Рис. 3. Распределение пористости в компактированных образцах вдоль полости ампул. Длина ампул измеряется в направлении распространения детонации. Сплошная линия относится к пористости вблизи поверхности образцов. Прерывистая линия относится к пористости на оси образцов.

С учетом погрешности пористость середины 801-го образца примерно одинакова по всей длине и составляет 16-20%. Пористость края образца по всей длине ниже и составляет 14-16%.

Пористость образца 802 у его края и в середине примерно одинакова и составляет 9-11%, но при этом существуют участки с макропористостью, превышающей 30%.

Пористость середины верхней части образца 803 достигает 30%, при этом пористость края образца не превышает 15%. В остальной массе пористость наименьшая из всех образцов и не превышает 7-9%.

В итоге компактированние образцов в среднем сечении полости ампулы составило $\varepsilon_{rel}=(1-\rho_{comp})/(1-\rho_{max})=0{,}22\text{-}0{,}35$ относительно относительно начальной пористости. Конечная относительная плотность компактированного материала ρ_{comp}/ρ_{max} составила 0,87-0,93.

Рентгенофазовый анализ на дифрактометре Ultima IV в в Cu - Kα излучении показал образование интерметаллида NiAl во всех компактированных образцах.

Образцы для исследованя фазового состава методом РФА брались из разных частей полученных компактов: №801 – средняя часть комакта, №802 – верхняя часть комакта, №803 – нижняя часть комакта. По данным РФА во всех трех компактах произошло образование интерметаллида NiAl. В образцах 801 и 802 также присутствует Ni в колличестве не превышающем 2 об.%. В образце 803 помимо интерметаллида NiAl присутствует интерметаллид Al_3Ni_5 колличестве ~5 об.%, Ni не обнаружен.

Автор выражает благодарность за всестороннюю помощь в работе своему научному руководителю д.т.н. профессору Поваровой К.Б., а также А.А. Дерибасу, Б.Д. Янковскому и А.А. Дроздову.

Литература:

1. Физика взрыва. Ред. Орленко Л.П. в двух томах. Том 2. М.: Физматлит. 2002. 656 стр.

2. Матицын А.И. Анализ процесса компактирования порошка в цилиндрическом контейнере на основе простой модели. – ПМТФ, - 1988, №1. 61-70.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЛИТЕЙНОЙ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБТКИ

Мурадян С.О.

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

Изучена сравнительная износостойкость при абразивном изнашивании двух плавок с различным содержанием азота литой азотсодержащей стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ в различных структурных состояниях. Эксперименты проводились в ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по методикам профессора М.А. Филиппова

Оценка износостойкости изученных сталей производилась по методике изнашивания по закрепленному абразиву, реализованной на специальной установке на базе строгального станка. Абразивная износостойкость определялась по результатам двух параллельных испытаний (эталон – закалённые от 1100 ^{o}C в воду образцы стали 110Г13Л), сравнение результатов производили через относительные единицы:

$$\varepsilon = \Delta M_э/\Delta M_o,$$

где J – относительная износостойкость,

ΔМэ – потеря массы стали Гадфильда,

ΔМо – потеря массы испытуемого образца.

Результаты испытаний на абразивное изнашивание для стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ с N-0,47 и для стали 05Х22АГ15Н8МФЛ с N-0,62 приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1.

Результаты испытаний на абразивное изнашивание стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ с N-0,47%.

Сталь	Режим обработки	ΔМ, г	ε	Н50изн.
05Х22АГ15Н8М2ФЛ	Литой, без т/о	0,4977	1,09	4800
05Х22АГ15Н8М2ФЛ	1200оС, 1 час, охлаждение в воде	0,5725	0,94	4100
05Х22АГ15Н8М2ФЛ	1200оС, 8 час, охлаждение в воде	0,5583	0,97	4170
110Г13Л	Закалка от 1100 оС в воду	0,5407	1,0	5200

Таблица 2.

Результаты испытаний на абразивное изнашивание стали 05Х22АГ15Н8МФЛ с N-0,62

Сталь	Режим обработки	ΔМ, г	ε	Н50изн.
05Х22АГ15Н8МФЛ	Литой, без т/о	0,5611	0,97	4110
05Х22АГ15Н8МФЛ	1100оС, 1 час, охлаждение в воде	0,5000	1,08	5130
05Х22АГ15Н8М2ФЛ	1150оС, 1 час, охлаждение в воде	0,5407	1,0	4780
110Г13Л	Закалка от 1100 оС в воду	0,5407	1,0	5200

Анализ результатов испытаний относительной износостойкости показывает, что износостойкость испытанных материалов находится на одном уровне, и в некоторых случаях превышает таковую для стали 110Г13Л. Максимальную износостойкость, превышающую таковую для стали 110Г13Л на 9 %, имеет сталь 05Х22АГ15Н8М2ФЛ с N-0,47 в литом состоянии.

Из данных таблицы 1 и 2 следует также, что, как следует из работы Л.Г. Коршунова [1], износостойкость сталей определяется не столько их исходной твёрдостью, сколько уровнем эффективной прочности поверхностного слоя, который достигается у данных материалов в процессе абразивного изнашивания. Он зависит от исходной твёрдости материалов и прироста твёрдости их активных слоев за счет наклёпа и фазовых превращений, происходящих в зоне фрикционного контакта.

Несмотря на то, что аустенит стали 05Х22АГ15Н8М2ФЛ с низкой исходной твёрдостью не претерпевает мартенситного превращения при изнашивании, он обладает относительно высокой способностью к фрикционному упрочнению вследствие низкой энергии дефектов упаковки азотистого аустенита и на рабочей поверхности формируется вторичная структура с достаточно высокой микротвёрдостью.

Исследуемая сталь обладает максимальной износостойкостью в литом немагнитном состоянии вследствие формирования несколько более высокого уровня эффективной прочности поверхностного слоя по сравнению с образцами после закалки (таблица 1 и 2). Ферромагнитность всех образцов сталей сохраняется на одном уровне до и после испытаний, т.е. в процессе изнашивания не образуется α-мартенсит деформации. По всей видимости, образование δ-феррита на месте σ-фазы немного снижает относительную износостойкость металла. Так же снижение количества σ-фазы (в литом образце стали с N0,47 σ-фазы~6%, а в образце с N-0,62 ~0,5%), понижает относительную износостойкость с 1,09 до 0,97%. В целом относительная износостойкость стали с повышенным содержанием азота немного выше, по-видимому за счет большего упрочнения поверхностного слоя аустенита. Величина «эффективной микротвёрдости», характеризующая сопротивление абразивному изнашиванию аустенитных сталей коррелирует с их износостойкостью, однако различия в износостойкости в разном структурном состоянии и микротвёрдости невелики, что связано, с жёстким режимом испытаний в условиях микрорезания твёрдыми абразивными частицами.

Ссылки:

1. Л.Г. Коршунов. Испытание металлов на износостойкость при трении // В кн. Металловедение и термическая обработка стали // Под ред. М.Л. Бернштейна и А.Г. Рахштадта, М., Металлургия, 1991, Т.1, кн. 2, с. 387-413

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

ВЛИЯНИЕ КАРБИДНОЙ ФАЗЫ α- NbC НА ВЕЛИЧИНУ МИСФИТА γ/γ′ФАЗ ЛИТЕЙНОГО НИКЕЛЕВОГО ЖАРОПОРЧНОГО СПЛАВА

Назаркин Р.М.

Российская Федерация, 105005, Москва ,ул. Радио, 17, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, nazarkinrm@viam.ru

Современные монокристаллические никелевые жаропрочные сплавы обеспечивают высокий уровень механических свойств при рабочих температурах до 1100 – 1200 °С, однако разработка новых композиций с еще более высокими характеристиками жаропрочности сталкивается с существенными трудностями. Пределы легирования никелевых жаропрочных сплавов физически ограничены требованиями к фазовой стабильности сплава и вероятностью образования ТПУ-фаз в процессе эксплуатации изделий в горячем тракте ГТД. В настоящее время для легирования никелевых жаропрочных сплавов используются, такие элементы, как рений и рутений, однако они отличаются дефицитностью и высокой стоимостью, кроме того проблема образования ТПУ-фаз также остается актуальной.

Упрочнение матрицы никелевого жаропрочного сплава параллельно растущими нитевидными карбидами типа MeC, растущими параллельно оси роста кристалла, дает возможность существенно улучшить прочностные характеристики жаропрочных сплавов, поднять рабочие температуры изделий на 50-60 °, по сравнению с направленно кристаллизованными жаропрочными сплавами без упрочнения нитевидными карбидами. Эвтектические композиты типа Ni-NbC (Ni-TaC), активно исследуются в России и за рубежом, однако основной сложностью при получении сплавов остается необходимость обеспечения плоского фронта кристаллизации в узком интервале градиента температур, небольшая скорость роста эвтектического композита.

Во ФГУП «ВИАМ» были проведены сравнительные исследования субструктуры монокристаллического жаропрочного сплава, использовавшегося в качестве матрицы для получения эвтектического композита; и эвтектического композита γ/γ′ + NbC на основе композиции матричного жаропрочного сплава. Монокристалл матричного сплава выращивался методом Бриджмена с ориентировкой <001>, далее подвергался полной термической обработке и исследовался. Направленно кристаллизованный эвтектический композит γ/γ′ + NbC также выращивался в ориентировке <001>, исследовался в литом состоянии. Волокна карбидной фазы росли параллельно кристаллам никелевого жаропрочного сплава. Образцы для исследования вырезались из слитков перпендикулярно оси роста, поверхности сечений были подготовлены для рентгеновского структурного анализа. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3. Для определения несоответствия параметров решеток γ/γ′-фаз (мисфита) использовался рефлекс (222) в монохроматизированном FeKα излучении. Результаты исследования приведены на рис. 1.

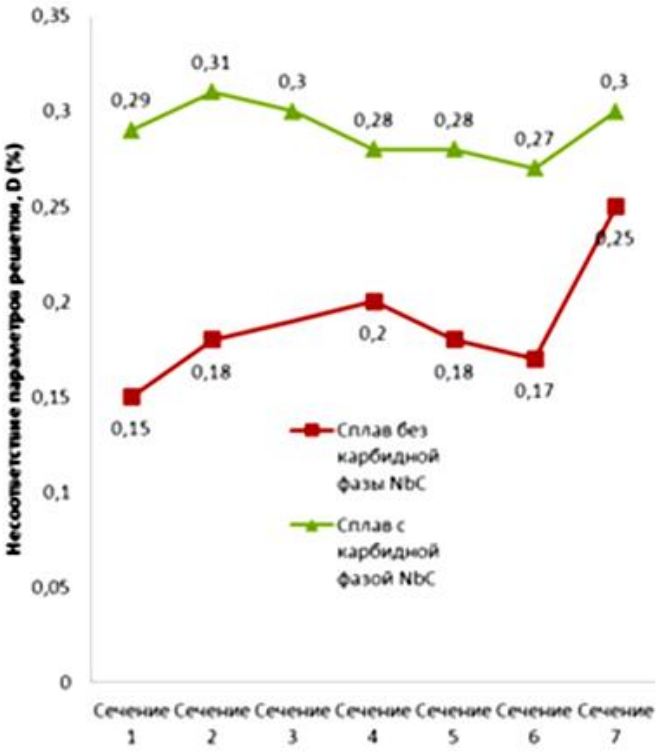


Рис. 1 Несоответствие параметров решеток γ/γ′-фаз (мисфит) по оси роста слитка в сплаве с упрочнением нитевидными волокнами карбидной фазы α-NbC по сравнению со сплавом без волокон.

Типичные дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис.2 и 3.

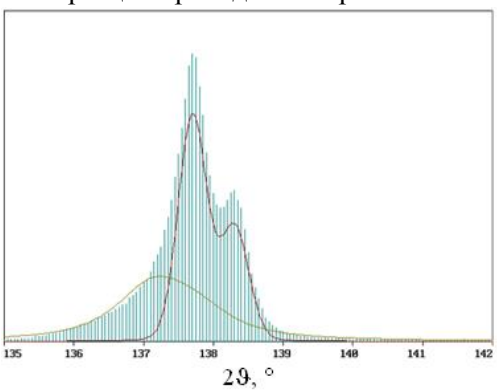


Рис. 2 Дифрактограмма γ/γ′-фаз жаропрочного сплава без карбидной фазы α-NbC (сечение 4)

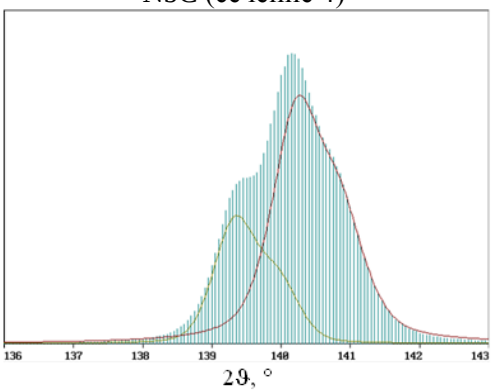


Рис. 3 Дифрактограмма γ/γ′-фаз жаропрочного сплава с карбидной фазой α-NbC (сечение 4)

Из проведенного исследования очевидно, что мисфит γ/γ′-фаз значительно выше в сплаве, упрочненном карбидными волокнами α-NbC, что должно , вероятно, положительно сказаться на механических свойствах материала при повышенных температурах. Увеличение несоответствия параметров кристаллических решеток γ/γ′-фаз (мисфита) в сплаве с карбидной фазой α-NbC, по сравнению с матричным сплавом без карбидной фазы объясняется, прежде всего, уменьшением

содержания Nb и Ta в γ′-фазе на основе интерметаллического соединения Ni_3Al из-за взаимодействия Nb и Ta с углеродом при образовании карбидной фазы MeC в процессе кристаллизации сплава. Параметр кристаллической решетки γ′-фазы при снижении содержания Nb и Ta в матрице сплава снижается, что и приводит к возрастанию величины мисфита γ/γ′-фаз.

Таким образом, можно сделать выводы о возможности управления субструктурой никелевых жаропрочных сплавов путем внедрения карбидной фазы типа α-MeC в γ/γ′матрицу сплава. Возрастание величины мисфита γ/γ′-фаз также должно положительно сказаться на механических свойствах жаропрочного материала при повышенных температурах наряду с армированием матрицы сплава направленно выращенными высокопрочными волокнами на основе карбидной фазы α-NbC.

Выражение благодарности. Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта НШ-5054.2012.8. Автор выражает благодарность руководителю Научной Школы академику РАН, проф., д.т.н. Е.Н. Каблову и научному консультанту д.т.н. Н.В. Петрушину.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ВТ1-0

Нарыкова М.В.

Россия, ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Maria.Narykova@mail.ioffe.ru.

В данной работе приводятся результаты исследования двух партий (601 и 801) субмикрокристаллического (СМК) технического титана ВТ1-0, полученных с использованием метода интенсивной пластической деформации (ИПД), сочетающего поперечно-винтовую и продольную прокатки в [1]; исходным перед ИПД для партии 801 являлось горячекатаное радиально-сдвиговой прокаткой состояние, а для партии 601 – волочение.

Структурные исследования показали, что в прутках партий 801 и 601 было сформировано СМК состояние со средним размером элементов зеренно-субзеренной структуры 0.18±0.01 и 0.19±0.06 мкм соответственно. При этом размеры элеменов структуры меняются в пределах от 0.07 до 0.36 мкм и от 0.07 до 0.47 мкм для партий 801 и 601 соответственно. Результаты изучения структурных и механических свойств партий 601 и 801 ВТ1-0 представлены в таблице 1. Применение анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) показало, что количество большеугловых границ зерен (θ>15°) в двух партиях отличается незначительно и составляет 64% для партии 601 и 68% для партии 801.

Партия	d, мкм	$V_{гр}$, %	ρ, г/см³	Hv	$\sigma_в$, МПа	σ_S, МПа	E, ГПа	δ, %	$\sigma_{о.в}, 10^7$, МПа
Исх. сост.	~20	-	-	-	490	376	-	29	-
801	0,18	68	4,5026	270	850	670	106,55	12,5	252
601	0,19	64	4,4930	270	905	722	107,45	10	214

Формирование СМК структуры в ВТ1-0 с использованием указанного метода приводит к значительному (почти в два раза) повышению предела прочности и текучести по сравнению с исходным состоянием. При этом указанные механические характеристики для партий 601 и 801 отличаются менее чем на 10%, а размер зерен (d) практически одинаков. В то же время предел ограниченной выносливости ($\sigma_{о.в}$) партии 801 заметно больше, чем для партии 601.

При изучении механических свойств ультрамелкозернистых материалов основное внимание в большинстве случаев уделяется характеристикам «кратковременной» прочности, таким как предел прочности и текучести, которые действительно могут быть значительно повышены за счет уменьшения размера зерна. Большое значение в субмикрокристаллических металлах имеют и границы зерен, находящиеся в неравновесном, аморфоподобном состоянии и имеющих пониженную плотность. На фоне этого свободного объема, относительно равномерно распределенного по границам зерен возможно образование областей избыточного свободного объема (ИСО) и в предельном случае - нанопор. Поэтому существенное различие по плотности партий 801 и 601 ($\Delta\rho/\rho$=0.2%) связано, очевидно, с тем, что для партии 601 характерна более высокая концентрация ИСО, которые образуются в СМК металлах при ИПД [2, 3]. Действительно, исследования, проведенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, свидетельствуют о повышенном количестве неоднородностей электронной плотности партии 601 в сравнении с 801, характерный размер которых составляет около 20 нм. Как было показано в [2], на характеристики «кратковременной» прочности

нанопористость практически не влияет, но существенно понижает долговечность микрокристаллических материалов. С этой точки зрения более низкое значение $\sigma_{о.в}$ для партии 601 относительно 801 связано именно с более высокой концентрацией нанопор, развитие которых при длительных испытаниях и ведет к существенному снижению работоспособности.

Уменьшая объемную долю нанопор либо в процессе получения, либо после (например, за счет термобарических воздействий) можно существенно повысить ресурс работоспособности субмикрокристаллических металлов.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Бетехтину В.И. и д.ф.-м.н., зав. лаб. физики прочности ФТИ им. А.Ф. Иоффе Кадомцеву А.Г. за научные консультации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-02-31575 «мол_а».

Литература.

1. Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р. и др.// Деформация и разрушение материалов. 2010. №9. С. 13-18.

2. Бетехтин В.И., Sklenicka V., Кадомцев А.Г. и др. // ФТТ. 2010. Т.52. В.8. С.1517-1523.

3. Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В. и др. // ЖТФ. 2011.Т.81. В. 11. С. 58-63.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

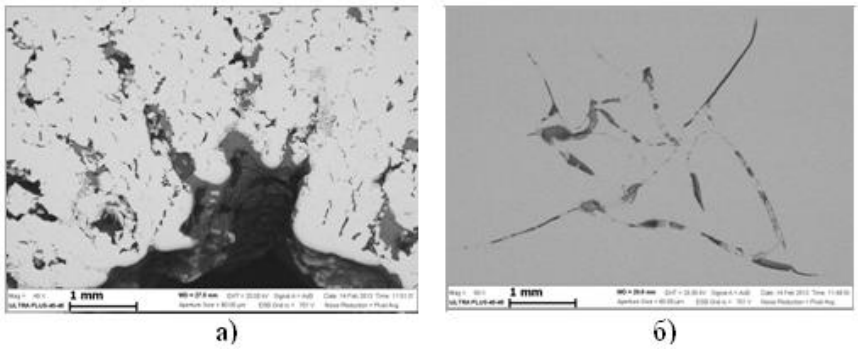
Петров Е.В.

Россия, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН; petrow-ewgeni@mail.ru

Адиабатические полосы сдвига, по общепринятым представлениям, являются результатом потери устойчивости пластического течения, которое возникает за счет перехода механической работы пластической деформации в тепло с последующим разупрочнением. Необходимым условием локализации согласно термопластической модели является наличие деформированного состояния материала, внутри которого зарождаются полосы сдвига. Исследования полос сдвига показали, что толщина полос не превышает 5–20 мкм. и они имеют мелкозернистую структуру с размером зерна 0,1–0,5 мкм. [1]. Тонкополосчатая структура по краям полос сдвига, переходящая в полигональную структуру в центре, с ростом деформации переходит в рекристаллизацию.

Исследование структуры полос сдвига в данной работе проводилось по двум схемам экспериментов на образцах меди и алюминия. Первая схема эксперимента заключается во всестороннем обжатии цилиндрических образцов высотой 70 мм, внешним диаметром 20 мм и внутренней полостью диаметром 6 мм зарядом взрывчатого вещества, второй вид экспериментов заключается в плоском ударе пластины по образцам высотой 10 мм и диаметром 40 мм, разогнанной взрывчатым веществом. При данном виде эксперимента образцы изготовлялись в виде стакана, который позволяет сохранить откольную тарелочку на образце после нагружения, которая является результатом тыльного откола.

На рисунке 1 представлены фотографии образцов из меди и алюминия в форме толстостенного цилиндра после всестороннего обжатия зарядом взрывчатого вещества. Как видно на образце из алюминия (рис. 1б) внутренняя полость полностью захлопнулась, как результат центрального ударного отражения, что привело к образованию трещин и полос сдвига. На образце из меди после обжатия внутренняя полость сократилась в диаметре до 3 мм. Поврежденность в медном образце представляет собой систему пор, соединенных полосами сдвига.

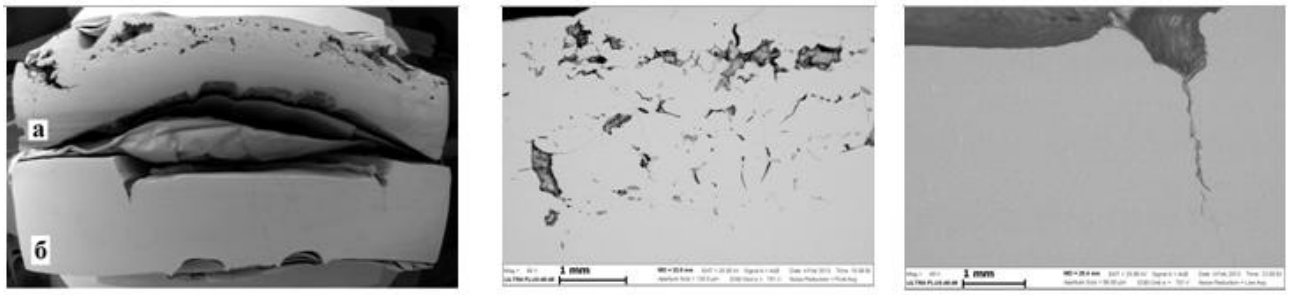


а) б)

Рис. 1 Фотографии образцов после всестороннего обжатия зарядом ВВ: а) Cu, б) Al.

Характерно, что трещины локализуется между выступами рельефа внутренней поверхности полости и переходят в полосу локализованной деформации внутри образца. С позиции волновой механики [2], деформированное состояние материала создает ударная волна. Потеря устойчивости ударной волны проявляется в нарушении кольцевой формы, на фронте волны появляются возмущения в виде выступов, перемещающихся по фронту волны. Волнистый рельеф внутренней полости медного образца отражает форму фронта ударной волны в момент выхода ее на свободную поверхность. Когда волнистый фронт ударной волны выходит на свободную внутреннюю поверхность образца, выступы становятся источниками волн разгрузки. Интерференция волн разгрузки с двух ближайших выступов рельефа создает области растягивающих напряжений в промежутке между выступами. По мере углубления откольной трещины, интенсивность растягивающих напряжений снижается, и трещины перерастают в полосы адиабатического сдвига. Таким образом, повреждаемость в процессе всестороннего обжатия образцов возникает на стадии разгрузки, когда деформированное состояние материала уже создано сходящейся ударной волной.

На рисунке 2 представлены фотографии образцов меди и алюминия после удара плоской алюминиевой пластины толщиной 1,5 мм, разогнанной взрывчатым веществом до скорости 1 км/с. Как видно из рисунка 2, на котором представлены продольные шлифы образцов. Тыльный откол в медном образце характеризуется системой пор, соединенных полосами сдвига. В алюминиевом образце возникает продольная откольная трещина. С тыльной стороны вглубь материала распространяется трещина (рис. 2б), ориентированная приблизительно перпендикулярно к лицевой поверхности. Интенсивность растяжения в зоне интерференции волн разгрузки снижается и трещина перерождается в полосу сдвига.



а) б)

Рис. 2. Фотографии образцов после плоского удара пластиной, разогнанной ВВ: а) Cu, б) Al.

Таким образом в работе рассматривается микроструктура перехода откольной трещины в полосу сдвига с позиции откольного механизма локализации. Полосы сдвига в момент отделения от откольной трещины представляет собой сильно деформированный материал, содержащий огромное количество дислокаций.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Буравовой С.Н. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы механики и смежных наук в изучении многомасштабных процессов в природе и технике».

Литература:

1. Lins J.F.C., Sandim H.R.Z., Kestenbach H.-J., Raabe D., Vecchio K.S. A microstructural investigation of adiabatic shear bands in an interstitial free steel // Materials Science and Engineering. 2007. A457. pp. 205–218.

2. Беликова А.Ф., Буравова С.Н., Гордополов Ю.А. Локализация деформации и связь ее с деформированным состоянием материала / ЖТФ. 2013. Т.83. вып.2. С. 153-156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТОЙ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ AISI ТИПА 316 (10Х17Н14М2)

Полишко А.А.

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, Украина, polanna@ukr.net

Одним из важных критериев качества литого металла, наряду с микроструктурой, является степень загрязненности неметаллическими включениями и их размер. В результате электрошлакового переплава (ЭШП) существенно уменьшается количество и размеры НВ, а также имеет место более благоприятное их распределение в металле литой электрошлаковой заготовки. Целью настоящей

работы является исследование и сравнение химического состава, размеров и характера распределения НВ при электрошлаковом переплаве расходуемого электрода (ЭШП) и электрошлаковом наплавлении жидким металлом (ЭШН ЖМ), а также оценка влияния термических циклов ЭШП и ЭШН ЖМ на размер, химический состав и характер распределения НВ в процессе их трансформации из исходного металла (электрода, жидкого металла) в готовый слиток. В качестве расходуемого электрода ЭШП использовали пакет прутков сортового проката из высоколегированной стали AISI типа 316 (10Х17Н14М2). Для получения жидкого металла при ЭШН ЖМ использовали тигель-ковш ЭШП. Исследование трансформации НВ при ЭШН ЖМ проводили на пробах типа "чашечка" – металлический гарнисаж, который образовался после зачерпывания и заливки холодным ковшиком Ø75 мм порции жидкого металла стали AISI типа 316 в кристаллизатор. Исследования проводили на литом металле слитков сразу после выплавки без какой-либо термической обработки. Слитки были выплавлены способом ЭШН ЖМ диаметром 180 мм и ЭШП диаметром 350 мм. Оценивали НВ согласно методу А международного стандарта ASTM E45 и ГОСТ Р ИСО 4967-2009. Кроме того, определили уровень физико-механических свойств металла слитков, поскольку НВ оказывают существенное влияние на уровень служебных свойств эксплуатируемых изделий, а также на химическую и структурную однородность литого металла. Установлена связь между НВ и характером разрушения на фрактограммах поверхностей разрушений образцов после статической и динамической нагрузки.

Показано, что литой электрошлаковый металл слитков из высоколегированной нержавеющей стали AISI типа 316, полученные с применением способов ЭШП и ЭШН ЖМ содержит включения меньших размеров, которые равномерно распределены в поперечном сечении слитков. При этом установлено, что НВ в слитках ЭШП и ЭШН ЖМ идентичны по своему химическому составу. В результате фрактографических исследований на всех исследуемых образцах установлен вязкий характер разрушений, что свидетельствует о высоком качестве литого металла слитков ЭШП и ЭШН ЖМ нержавеющей стали AISI типа 316.

Автор выражает благодарность за участие в проведении работы сотрудникам Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины: ведущему научному сотруднику, докт.техн.наук Саенко В.Я., старшему научному сотруднику, канд.техн.наук Степанюку С.Н., старшему научному сотруднику, канд.техн.наук Туник А.Ю., научному сотруднику Клочкову И.Н.

МЕХАНИЗМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В ТИТАНЕ ПРИ ЦИКЛИЧЕКОМ НАГРУЖЕНИИ

Попкова Ю.Ф.

Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, yusik_p@mail.ru

Традиционно проблема усталостного разрушения рассматривается в рамках линейных приближений механики сплошной среды и физики деформационных дефектов в нагруженном твердом теле. Однако такие исследования базируются на одноуровневом анализе усталостных явлений без учета самосогласования пластически деформируемого поверхностного слоя и упруго нагруженного объема материала.

Многоуровневый подход физической мезомеханики рассматривает деформируемое твердое тело как нелинейную иерархически организованную систему, в которой поверхностные слои являются важной функциональной подсистемой [1]. В условиях знакопеременного изгиба ниже предела текучести материала основная пластическая деформация развивается в поверхностных слоях в сопряжении с упруго нагруженной подложкой. Пластические сдвиги в поверхностном слое развиваются в сопряженных направлениях τ_{max}. Возникающие при этом в поверхностном слое поворотные моды деформации и формирование зон сильной кривизны приводят к зарождению и развитию поверхностных усталостных трещин. Микроскопия высокого разрешения позволяет исследовать кинетику этого процесса как структурно-фазового распада [2].

Для решения этой задачи очень информативны исследования механизма усталостного разрушения при знакопеременном изгибе технического титана с наводороженным поверхностным слоем. При знакопеременном изгибе сильно выражены стесненность поворотных мод деформации в поверхностных слоях материала и возникновение в них зон локальной кривизны. Полиморфизм титана и наводороживание его поверхностного слоя должны способствовать выявлению при знакопеременном изгибе Ti-H_2 зон предразрушения на интерфейсах в иерархии поворотных мод деформации. Выполненное в настоящей работе исследование полностью это подтвердило.

В качестве материала исследования использовали титан ВТ1-0 в исходном и наводороженном состоянии. Плоские образцы с головками нагружали при комнатной температуре знакопеременным изгибом, обеспечивающим преимущественную пластическую деформацию только поверхностных слоев. В процессе нагружения изучали трехмерную картину формирующейся поверхностной мезосубструктуры.

Выполненные исследования показали наличие сильной многоуровневой кривизны поверхностного слоя вблизи магистральной усталостной трещины (рис.1). Раскрытие трещины происходило зигзагообразно с периодическим изменением знака поворота в соответствии с законом сохранения момента импульса. На участке АКВС происходил поворот трещины против часовой стрелки (рис.1,а), который обусловил такой же поворот конгломерата зерен О. В соответствии с законом сохранения момента импульса на границе KL формируется аккомодационная трещина обратного знака поворота (по часовой стрелке). Методом интерференционной профилометрии на границе KL выявлено развитие микропористости (рис.1,б). Сложный профиль кривизны в зоне этой границы обусловил прерывистый характер распространения аккомодационной трещины KL, сохранив на участке MN локально экструдированного материала большое количество микропор. Установлено, что поры формируются в зонах глубокой интрузии с сильной кривизной.

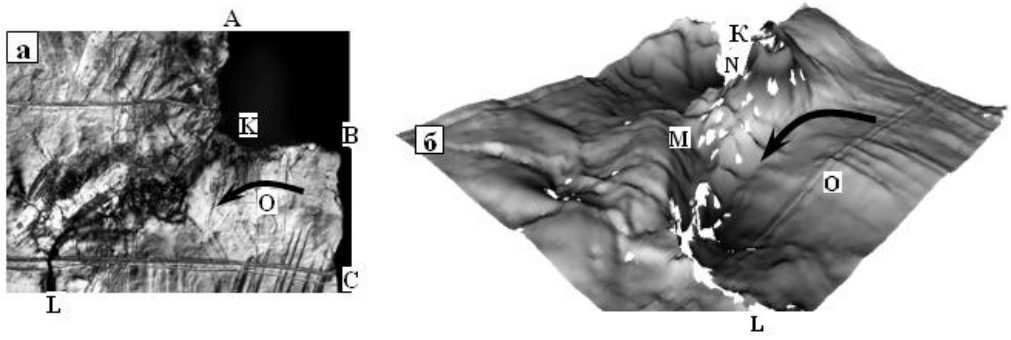


Рис.1. Ti-H_2. Оптическое изображение фрагмента поверхностного слоя вблизи магистральной усталостной трещины АКВС и аккомодационной трещины KL, ×100 (а); интерференционная 3D картина распространения трещины KL путем формирования и коагуляции микропор, ×180 (б).

На рис.2 представлено расслоение зерна С, расположенного также в близи магистральной трещины, на полосы сдвига-поворота. Смежные с ним зёрна D и E вызывают сильную стеснённость поворота зерна С. Это приводит к развитию в нём многоуровневой кривизны и его послойному расслоению. При повороте зерна С в каждой полосе формируется ламельная структура, в которой отдельные ламели смещаются относительно друг друга. А на границах ab, cd, ef смежных полос сдвига-поворота формируется строчечная пористая структура. При небольших взаимных смещениях полос чередование микропор на их границах сохраняет периодичность. При больших смещениях полос микропоры формируют протяженные трещины или сминаются.

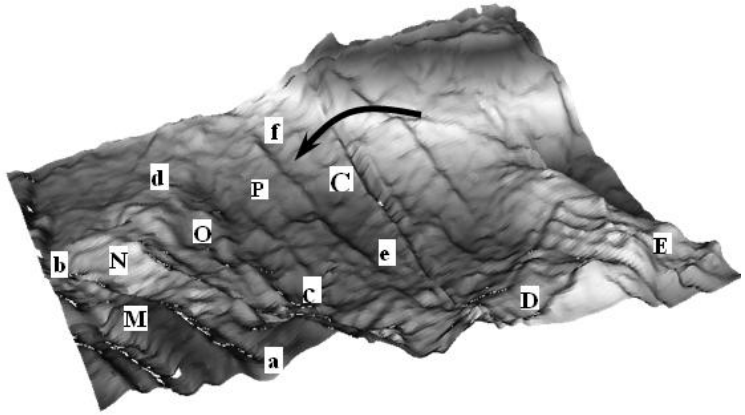


Рис.2. Ti-H_2. Интерференционная 3D картина многоуровневой кривизны и послойного расслоения зерна С на полосы сдвига – поворота вблизи усталостной трещины, ×500

Вопрос о механизме возникновения микропор в зонах сильной кривизны и их определяющей роли в распространении трещин является особенно актуальным в теории усталостного разрушения. В литературе он обсуждался только в проблеме межзеренного разрушения при высокотемпературной ползучести и усталости, когда интенсивно развиваются диффузионные процессы. В настоящем

исследовании усталостное разрушение развивается при $T=0,2T_{пл}$ титана, когда процессы диффузии подавлены. Но при этом сильно выражены эффекты кривизны в наводороженном поверхностном слое титана. Их определяющая роль установлена в настоящей работе: усталостная трещина распространяется не по границам зерен, испытывающих поворот, а через зоны глубокой интрузии в приграничных зонах, в которых сформировалась сильная кривизна. Отсюда следует важное заключение, что в условиях низких температур деформации структурно-фазовый распад материала происходит не в границах зерен, а в границах поворотного типа, где возникают сильная кривизна и растягивающие нормальные напряжения. Данное заключение снимает проблему сингулярности в вершине трещины в линейной механике разрушения.

Литература.

1. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. В 2-х т. Под ред. В.Е. Панина. Новосибирск, Наука, 1995. – Т.1. - 298 с., Т.2. - 320 с.

2. Panin V.E. Fracture Mesomechanics of a Solid as a Nonlinear Hierarchically Organized System // Proc. Eur. Conf. Fracture 19, Kazan, Russia, 2012. – Kazan: Kazan Sci. Center RAS, 2012 (электронный ресурс).

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

АНАЛИЗ РАЗРУШЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПРИ ДЕЙСТВИИ УДАРНЫХ НАГРУЗОК

Саркеева А.А.

Россия, Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, aigul-05@mail.ru

Титановые сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря малому удельному весу, высоким значениям удельной прочности и коррозионной стойкости. Для понимания механического поведения материала весьма ценными представляются результаты анализа процессов, происходящих при разрушении. Более точное представление об изменении характеристик на различных стадиях ударного разрушения дает диаграмма деформирования, записываемая в процессе испытания. К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные по вязкости, работе зарождения и распространения трещины при ударном нагружении титановых сплавов с привязкой к их структурному состоянию. Анализ изломов, проведенный на качественном и количественном уровне, позволяет наиболее полно понять природу разрушения материалов.

В данной работе представлены количественные данные по оценки ударной вязкости, работе зарождения и распространения трещины в титановом сплаве ВТ6 с разным типом микроструктуры, а также приведено комплексное трехмерное описание топографии изломов.

В качестве материала использовали двухфазный титановый сплав ВТ6 с пластинчатой, микрокристаллической (МК) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурами. Исследовали два вида пластинчатых структур: типичная β-превращенная структура с видимыми границами β-зерен со средним размером ~ 500 мкм, а также пластинчатая структура без видимых границ исходных β-зерен с толщиной α-пластин ~ 3 мкм. Микрокристаллическая структура сплава была неоднородной и состояла из областей с равноосными и вытянутыми зернами α-фазы. Размер равноосных зерен α-фазы варьировался от 3 до 16 мкм, средний размер вытянутых зерен α-фазы составлял ~ 40 мкм в продольном и ~ 8 мкм в поперечном направлениях. Средний размер зерен в УМЗ сплаве составлял ~ 0,5 мкм.

Результаты испытаний на ударный изгиб образцов с U-образным надрезом показали, что максимальную ударную вязкость (0,76 МДж/м^2) имеет сплав с пластинчатой структурой без видимых границ исходных β-зерен, что обусловлено максимальной работой зарождения трещины (44 Дж), минимальную – сплав с УМЗ структурой (0,47 МДж/м^2), что обусловлено минимальной работой распространения трещины (9 Дж). Сплав с типичной β-превращенной структурой имеет меньшую работу зарождения трещины и большую работу распространения трещины по сравнению со сплавом с пластинчатой структурой без видимых границ исходных β-зерен. Сплав с МК структурой имеет практически одинаковую работу зарождения и распространения трещины, составляющие 27 и 24 Дж, соответственно.

Влияние микроструктуры материала на механическое поведение при ударном нагружении отражается и на характере излома исследованных образцов. Для сплава ВТ6 с типичной β-

превращенной структурой характерен глубокий рельефный излом с элементами скола и отрыва. Излом образца сплава с пластинчатой структурой без видимых границ исходных β-зерен более ровный, что и обуславливает более низкую работу распространения трещины в данном сплаве, чем в сплаве с типичной β-превращенной структурой. Излом образца сплава с МК структурой имеет вид вязкого отрыва и состоит из относительно равноосных «ямок» различных размеров. Поверхность разрушения УМЗ сплава ВТ6 имеет слабо развитый рельеф, микроволнистый в основной зоне разрушения с переходом в ручьистый в зоне долома. Такой характер излома соответствует низкоэнергетическому процессу разрушения, что проявилось в чрезвычайно низкой работе распространения трещины.

Применение лазерного конфокального сканирующего микроскопа позволило провести количественную оценку топографии изломов с оценкой таких параметров: как среднеарифметическая и среднеквадратическая шероховатости, относительная площадь поверхности излома.

Автор выражает благодарность Круглову А.А., Лутфуллину Р.Я, Астанину В.В. за помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов.

УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЕ СОСТОЯНИЕ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ПРОКАТКИ

Сергеев С.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, semen@imsp.ru

Введение. Одной из актуальных проблем современного машиностроения является повышение прочностных свойств в низкоуглеродистых малолегированных сталях, поскольку методы традиционной термической обработки не позволяют достигнуть высокого уровня механических свойств. Исследуемые стали широко используется при строительстве магистральных нефте- и газопроводов, работающих в сложных климатических условиях и при больших нагрузках [1,2]. Для этих сталей весьма важным является повышение механических свойств и коррозионной стойкости. Одним из путей решения данной проблемы является получение сталей с ультрамелкозернистой структурой [3-6].

В работе рассмотрено влияние интенсивной теплой прокатки на процессы формирования ультрамелкозернистой структуры в малолегированной стали.

Материал и методики эксперимента. В качестве материала исследования была выбрана низкоуглеродистая малолегированная сталь 12ГБА (Fe–1,2%Mn-0,35%Cu-0,25%Si-0,11%C-0,05%Nb-0,012%P-0,005%S), широко применяемая в магистральных трубопроводах, а также для изготовления сварных конструкций в виде листов и фасонного проката [2].

Сталь выплавляли в индукционной печи, разливали в слитки диаметром 60-80 мм и весом 3 кг, затем проводили трехчасовой гомогенизирующий отжиг при температуре 1000 °С. Слитки обрабатывали ковкой в интервале температур 1100 – 950 °С, подвергали аустенизации при 900 °С в течение часа и охлаждали на воздухе.

Известно [2], что для формирования нанокристаллической или субмикрокристаллической структуры необходимо подвергать металл интенсивной пластической деформации. В данной работе для получения больших пластических деформаций использовали методы интенсивной теплой прокатки и всесторонней изотермической ковки.

Прокатку проводили за несколько проходов с сечения 22х22 мм до 10х10 мм и 6х6 мм с относительным сужением ψ = 10-15% в каждом проходе и ступенчатом понижении температуры с 750 °С до 550 °С. Суммарная степень деформации оценивалась по истинному относительному сужению, рассчитанному по формуле: $\varphi = \Sigma \ln(F_{i-1}/F_i)$, где F_{i-1} и F_i – начальная и конечная площади поперечного сечения прутка в каждом проходе прокатки [7]. Прокатка проводилась в ручьевых валках до квадратного сечения 8х8 мм, истинное относительное сужение составило φ=**2.7**

Механические испытания проводили растяжением плоских образцов на универсальном динамометре "INSTRON-1185" при комнатной температуре со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ с$^{-1}$.

Результаты и их обсуждение. Исходная структура стали состояла из зерен феррита и перлитных колоний (объемная доля перлита 13,4%). Средний размер зерна феррита составлял 25 мкм. Подробное исследование исходной структуры стали 12ГБА было проведено в работах [1,3,4,8].

После прокатки структура стали образована вытянутыми в направлении прокатки фрагментами волокнистой формы. Средний поперечный размер фрагментов составил 0,5 мкм, в продольном направлении длина фрагментов составляла 15-20 мкм. Структура по объему образца была однородная, разнозернистости в ней не наблюдалось.

В обоих состояниях в структуре присутствовали в незначительном количестве колонии карбидов сферической формы, расположенные равномерно по объему стали. Размер колоний близок к размеру фрагментов. Диаметр карбидных частиц составлял 20-50 нм.

Структура прокатанной стали после отжига при температуре 550 °С, 1 ч по-прежнему образована сильно вытянутыми в направлении прокатки фрагментами. Средний поперечный размер фрагментов изменился незначительно и равнялся 0,8 мкм. Плотность решеточных дислокаций несколько снижается и границы зерен становятся более тонкими. После отжига при 600 °С на отдельных участках появляются новые зерна размером около 1 мкм, что свидетельствует о начале процессов рекристаллизации при температурах выше температуры прокатки 550 °С.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к интенсивному развитию рекристаллизационных процессов в стали. Структура стали после отжига при 650 °С с 1 ч состоит из относительно равноосных зерен феррита, средний размер которых составляет 5 мкм.

Еще более высокая температура отжига 700°С приводит к дальнейшему росту зерен феррита, средний размер которых составляет 7 мкм. Структура зернистого феррита отличается весьма малой плотностью дислокаций и четкими тонкими границами зерен.

Результаты механических испытаний растяжением стали в ультрамелкозернистом состоянии приведены в таблице 1.

Видно, что формирование ультрамелкозернистой структуры приводит к резкому повышению прочностных характеристик стали 12ГБА более чем в 2 раза по сравнению с исходным крупнозернистым состоянием.

Таблица 1

Механические характеристики стали 12ГБА

Режим обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\delta_{равн}$, %
Исходное состояние	350	495	20	11
Прокатка	805	910	18	3
Прокатка, отжиг 500 °С	740	830	20	7
Прокатка, отжиг 550 °С	710	790	23	7
Прокатка, отжиг 600 °С	410	670	26	13
Прокатка, отжиг 650 °С	480	545	36	18
Прокатка, отжиг 700 °С	470	525	38	19

Формирование рекристаллизованной структуры при отжиге приводит к некоторому снижению прочностных параметров, но при этом увеличивается пластичность стали, что позволяет достигнуть более оптимального сочетания прочности и пластичности. Так, после отжига прокатанного состояния при 600 °С достигается оптимальное сочетание прочности и пластичности.

Таким образом, низкоуглеродистая сталь в ультрамелкозернистом состоянии проявляет высокие прочностные свойства, достигающие 910 МПа, что превышает свойства стали в крупнозернистом состоянии почти в 2 раза, и, в тоже время, обладает достаточно высоким уровнем пластичности. В результате отжига УМЗ стали удается получить структурное состояние, которое обеспечивает оптимальное сочетание высокой прочности и пластичности.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н. Корзникову А.В. и к.т.н. Сафарову И.М. за содействие в работе и обсуждение результатов.

Литература

1. Korznikov A.V., Safarov I.M., Nazarov A.A., Valiev R.Z. High strength in low carbon steel with submicron fibrous structure // Mater. Sci.& Eng. 1996. A206. P. 39-44.

2. Матросов Ю.И., Литвиненко Д.А., Голованенко С.А. Сталь для магистральных трубопроводов. – М.: Металлургия, 1989, 288 с.

3. Сафаров И.М., Корзников А.В., Сергеев С.Н., Гладковский С.В., яБородин Е.М. Влияние субмикрокристаллического состояния на прочность и ударную вязкость низкоуглеродистой стали 12ГБА. ФММ, 2012, Т. 113, № 10, С.1-6.

4. Сафаров И.М., Галеев Р.М., Сергеев С.Н., Корзников А.В.. Особенности субмикрокристаллической структуры и механических свойств низкоуглеродистой стали 12ГБА, подвергнутой теплой пластической деформации. Перспективные материалы, 2011, № 12, С. 423-427.

5. Сергеев С.Н., Сафаров И.М., Корзников А.В. Субмикрокристаллическая структура и свойства низкоуглеродистой стали 05Г2МФБ после интенсивной теплой прокатки. Письма о материалах, 2012, Т. 2, №2, С. 74-77.

6. Сафаров И.М., Корзников А.В., Валиев Р.З., Бронфин Б.М., Емельянов А.А., Лаптенок Д.В. Влияние субмикрокристаллической структуры на механические свойства низкоуглеродистых малолегированных сталей. ФММ, 1992, Т. 73, № 3С. 123-128.

7. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов.– М.: Металлургия, 1983, 351 с.

8. Сергеев С.Н., Сафаров И.М., Корзников А.В., Галлеев Р.М., Гладковский С.В., Бородин Е.М. Влияние всесторонней изотермической ковки на структуру и свойства низкоуглеродистой стали 12ГБА. Письма о материалах, 2012. Т. 2, №3, С. 117-120.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТОИДНОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ 1,5 % АЛЮМИНИЯ

Степанова Н.В.

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

Одной из актуальных прикладных задач является модернизация антифрикционных материалов на основе железоуглеродистых плавов, имеющих высокие механические свойства. Сталь является материалом с высокими показателями ударной вязкости, но обладает относительно высоким коэффициентом трения скольжения [1]. Для получения результатов в состав стали была добавлена медь в разных концентрациях. В железоуглеродистых сплавах может быть растворено не более 2 % меди при 800 °С. По диаграмме состояния Fe-Cu при комнатной температуре медь в железоуглеродистых сплавах практически не растворяется. По этому с ростом содержания меди в структуре появляются отдельные медьсодержащие включения являющиеся ε-фазой (твердом растворе железа в меди) [2]. Часть включений выделяется в виде наноразмерных включений в зернах феррита и феррите перлита [3]. Авторы называют такой феррит абнормальным [4]. Из-за разницы температур кристаллизации ε-фазы и γ-железа медьсодержащие включения макроразмера имеют глобулярную форму, и располагаются в горячих зонах отливки. Введение алюминия в сталь способствует измельчению таких включений и равномерному их распределению в структуре железоуглеродистых сплавов. Помимо этого, введение алюминия позволяет изменить форму графитовых включений [5] (с пластинчатого на вермикулярную) при низком содержании меди и уменьшает размер медьсодержащих включений.

Для изучения влияния меди на структуру и механические свойства стали, легированной алюминием были отлиты 4 образца стали с различным содержанием меди (0,1, 3, 6, и 9 мас. %).в индукционной печи ОКБ-281 с основной футеровкой и емкостью тигля 750 кг. Химический анализ отливок проведен на оптическом эмиссионном спектрометре «ARL 3460 Quantris». Образцы для микроструктурных исследований подготовлены по стандартной технологии с применением станка для грубой резки металлов и керамик «Discotom-65», пресса для заливки образцов для оптической микроскопии SimpliMet 1000, автоматического полировального станка LaboPol-5. Микроструктурные исследования проводились на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m после травление образцов в 4 % спиртовом растворе HNO_3. Дюраметрические испытания по Бринеллю определялись по ГОСТ 9012 на приборе ТШ-2 с нагрузкой 3000 кг стальным шариком диаметром 10 мм, микротвердость по Виккерсу измерялась на микротвердомере Model 402MVD с нагрузкой 100 г алмазной пирамидкой.

По результатам химического анализа в составе образцов было по массе: 2 % углерода, 0,36 % марганца, 0,29 % кремния, 0,01 % серы, 0,01 % фосфора, 0,03 % никеля, 0,04 % хрома, 1,5 % алюминия. Содержание меди варьировалось от 0,1 до 9 %.

При добавлении 3 % меди твердость увеличилась с 340 до 390 НВ, при дальнейшем повышении концентрации меди в заэвтектоидной стали, легированной 1,5 % алюминия изменение твердости не наблюдается (рис. 1). В образцах стали, легированной 1,5 % алюминия и 9 % меди присутствуют глобулярные медьсодержащие включения, микротвердость которых ~130 HV. Зависимости микротвердости медьсодержащих включений от наличия модифицирования выявлено не было.

Основной вклад в изменение твердости образцов внесен перлитом. Внешний вид кривых зависимости твердости и микротвердости перлита от концентрации меди принципиально не отличается (рис. 1, 2).

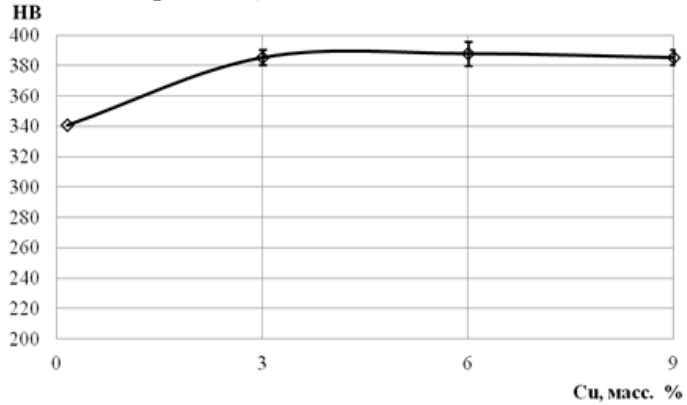


Рис. 1 Влияние меди на твердость по Бринеллю заэвтектоидной стали, легированной 1,5 % алюминия

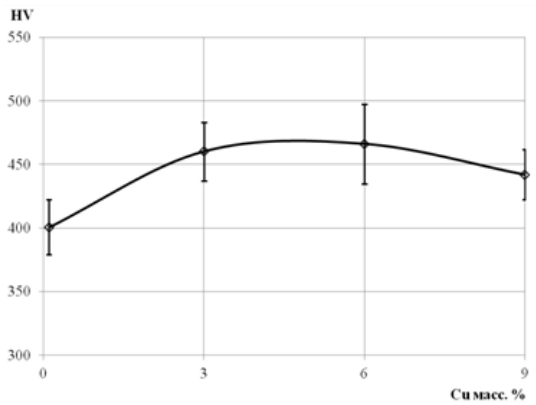


Рис. 2 Влияние меди на твердость перлита заэвтектоидной стали, легированной 1,5 % алюминия

При проведении оптической металлографии было выявлено, что структура образцов представляет собой заэвтектоидную сталь, в которой присутствуют перлит и цементит вторичный. Расположение цементита напоминает сетку, расположенную по границам бывших аустенитных зерен.

При содержании меди 0,1 и 3 % медьсодержащие включения в структуре методами оптической металлографии выявлены не были. При повышении содержания меди, в образцах с 6 % меди присутствуют медьсодержащие глобулярные включения. Обнаруживаются включения в скоплениях цементита вторичного, размер включений не превышает 1 мкм. При 9 % меди включения также имеют глобулярную форму, максимальный размер отдельных медьсодержащих включений составляет 50 мкм, основная масса частиц имеет диаметр 2 – 10 мкм. Подавляющее большинство включений располагается в связи или рядом с цементитом вторичным, возможно по границам бывших аустенитных зерен.

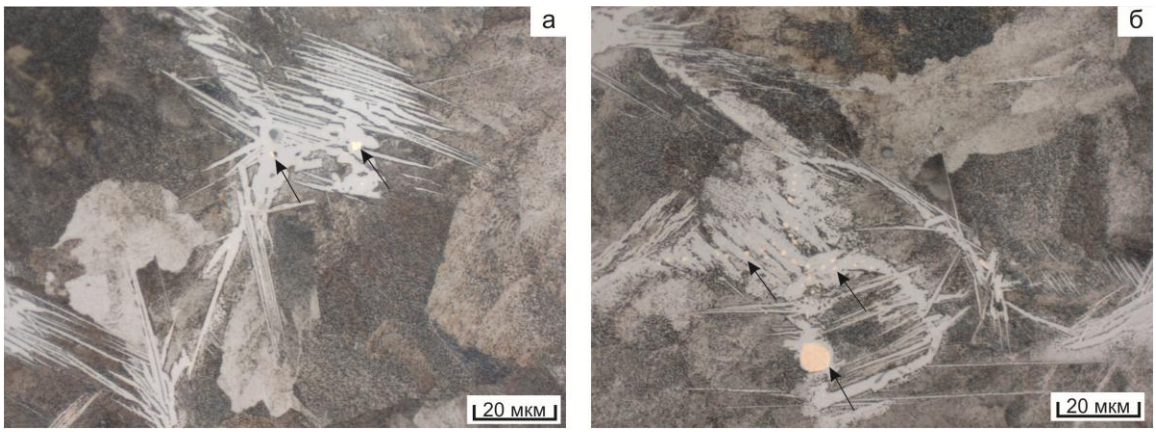


Рис. 3. Микроструктура заэвтектоидной стали, легированной 1,5 % алюминия, стрелками показаны медьсодержащие включения (а – 6 % меди, б – 9 % меди)

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору А.А. Батаеву за оказанную помощь в постановке и проведении экспериментов.

Литература

1. Марочник сталей и сплавов – Под ред. В.Г. Сорокина – М.: Машиностроение, 1989. – 634 с.

2. Медь в черных металлах/ Под ред. И. Ле. Мэя, Л. М. –Д. Шётки: Пер. с англ. Под ред. О. А. Банных. М.: Металлургия, 1988.

3. Acta mater. 48 (2000) 3931–3949

4. Chairuangsri, T., Edmonds, D. V., *Acta Metall. Mater*., 2000, 48, 1581.

5. Кузнецов Б. Л. Получение чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом без сфероидизирующих модификаторов// Литейное производство № 8. - 1985. – С. 18-19.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ

Суходаев П. О.

Россия, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский федеральный университет, suhodaev7@mail.ru

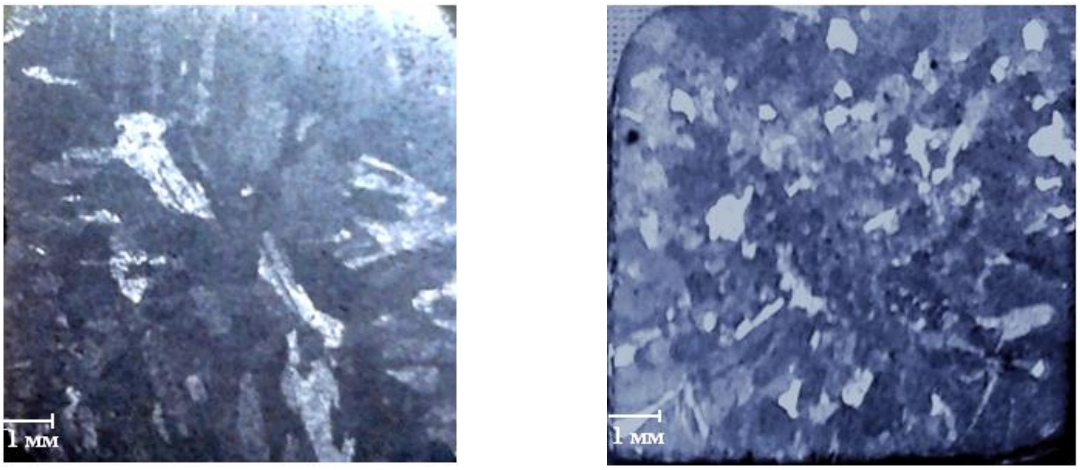
Наночастицы тугоплавких химических соединений являются перспективными модификаторами алюминиевых сплавов. При затвердевании жидкого металла, частицы являются дополнительными центрами кристаллизации, уменьшая размер зерен. Также они блокируют движение дислокаций в кристаллической решетке матрицы при приложении нагрузки и препятствуют распространению трещин.

В данной работе представлена технология получения композиционных материалов (КМ) на основе алюминия, упрочненных добавками алмазографитового и алмазного порошка детонационного синтеза, а также нанодисперсного порошка оксида алюминия электровзрывного синтеза.

При жидкофазном методе модифицирования прямое введение наночастиц в расплав осложнено рядом причин: частицы агрегируются, образуют в воздухе пылевидную взвесь, задерживаются оксидной пленкой на поверхности расплава.

Для введения нанопорошков использовался метод, основанный на прессовании таблетки из смеси мелко нарубленной алюминиевой проволоки матричного сплава и используемых нанопорошков. Алюминий марки А7 плавили при температуре 800°С в электрической печи сопротивления, после чего тигель с расплавом извлекали и помещали в него спрессованную таблетку, затем тигель снова помещали в печь. После расплавления таблетки расплав интенсивно перемешивали и заливали в кокиль для получения призматических образцов. Содержание нанопорошков в модифицирующей таблетке составляло 5%. Было изготовлено 6 модифицированных образцов (с двумя массовыми содержаниями каждого порошка) и один образец из базового сплава.

Средний размер макрозерна у всех полученных КМ оказался меньше, чем у образца из исходного сплава. На рисунке представлено сравнение макроструктуры, полученной травлением шлифов образца из базового сплава (слева) и образца, с добавкой алмазографитовой шихты (справа).



Было также проведено сравнение микроструктур полученных материалов и измерена их твердость. У всех модифицированных образцов твердость выше, чем у образца, не содержащего наночастицы.

Полученные КМ могут быть рекомендованы для изготовления деталей конструкций с повышенными требованиями по прочности, твердости и износостойкости.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н, профессору Редькину В.Е.

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА ПОСЛЕ СТАНДАРТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Федосеева А.Э.

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, fedoseeva@bsu.edu.ru

В настоящее время мартенситные стали, содержащие 9-12% Cr, рассматриваются как перспективные жаропрочные материалы для тепловых угольных электростанций. По данным литературы [1,2] установлено, что жаропрочность стали зависит от химического состава и температурно-временных режимов термомеханической обработки, включающей закалку и отпуск.

В качестве материала исследования были использованы стали, созданные на основе широко используемой за рубежом стали P92, отличающиеся от нее наличием кобальта и содержанием вольфрама. Химический состав сталей приведен в таблице.

Таблица

Химический состав исследуемых сталей и стали P92

Номер плавки	Массовая доля элементов, %											
	C	Si	Mn	Cr	Co	Mo	W	V	Nb	B	N	Al
10Х9К3В2МФБР	0,1	0,08	0,2	9,4	3,0	0,5	1,8	0,2	0,05	0,005	0,05	0,01
10Х9К3В3МФБР							3,0					
P92 (10Х9В2МФБР)	0,097	0,17	0,54	8,75	-	0,51	1,6	0,23	0,07	0,003	0,04	0,013

Горячекованые прутки, изготовленные из экспериментальных сталей, были подвергнуты стандартной термической обработке, состоящей из закалки и отпуска. Температура нагрева под закалку составляла 1050°C, время выдержки – 0.5 часа, охлаждение на воздухе. Отпуск производился после закалки при 1050°C, согласно методике, при температуре 750°C, время выдержки – 3 часа, охлаждение на воздухе.

Электронно–микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL–2100 (ПЭМ) при ускоряющем напряжении 200 кВ и растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D (РЭМ). Идентификация фазового состава различных частиц в стали проводилась с помощью локального химического анализа и метода микродифракции электронов.

По полученным результатам удалось установить влияние вольфрама на структуру и фазовый состав стали типа Cr-W-Co-NbVB после стандартной термической обработки. Необходимо отметить, что увеличение содержания вольфрама в стали приводит к существенным изменениям в микроструктуре. Так, в стали с 1.8%W наблюдается не совсем типичная структура мартенсита, т.к. можно выделить участки с ярко выраженной реечной структурой и участки с субзеренной структурой, однако в стали с 3%W наблюдается довольно однородная структура троостомартенсита. С другой стороны, размер исходного аустенитного зерна, ширина реек пакетного мартенсита и плотность дислокаций после закалки 1050°C и отпуска 750°C для обеих сталей примерно одинаковые.

Исследование структуры методом ПЭМ и РЭМ показало, что для обеих сталей является характерным расположение по границам пакетов и блоков выделений вторичных фаз, преимущественно, $M_{23}C_6$, со средним размером около 90 нм (содержание Cr~50%, Fe~25% и W~20%). Внутри реек наблюдаются равномерно распределенные частицы V(C,N) пластинчатой формы (V~55–75%) со средним размером 20 и 47 нм, и Nb(C,N) (Nb~80–95%) округлой формы со средним размером 36 и 38 нм для сталей с 1.8%W и 3%W, соответственно.

На рис. 1а и 1б представлены гистограммы распределения частиц $M_{23}C_6$ по размерам для сталей с разным содержанием вольфрама. Видно, что характер распределения для обеих сталей одинаков. Необходимо отметить, что для обеих сталей преимущественная доля частиц находится в одном размерном интервале от 80 до 100 нм. С этим же коррелирует то, что средний размер частиц $M_{23}C_6$ после отпуска 750°C в обеих сталях составляет около 90 нм. С другой стороны, в стали с 1.8%W частиц $M_{23}C_6$ со средним размером в интервале 80 – 100 нм больше, чем в стали с 3%W, а также в стали с 3%W больше мелких частиц с размером от 20 до 80 нм и меньше крупных частиц с размером 150 – 190 нм.

В связи с тем, что в стали с 3%W были обнаружены вольфрам - содержащие частицы, было интересным построить гистограмму распределения размеров и этих частиц. Так, на рис. 1в представлена гистограмма распределения вольфрам–содержащих частиц в стали с 3%W после отпуска при температуре 750°C.

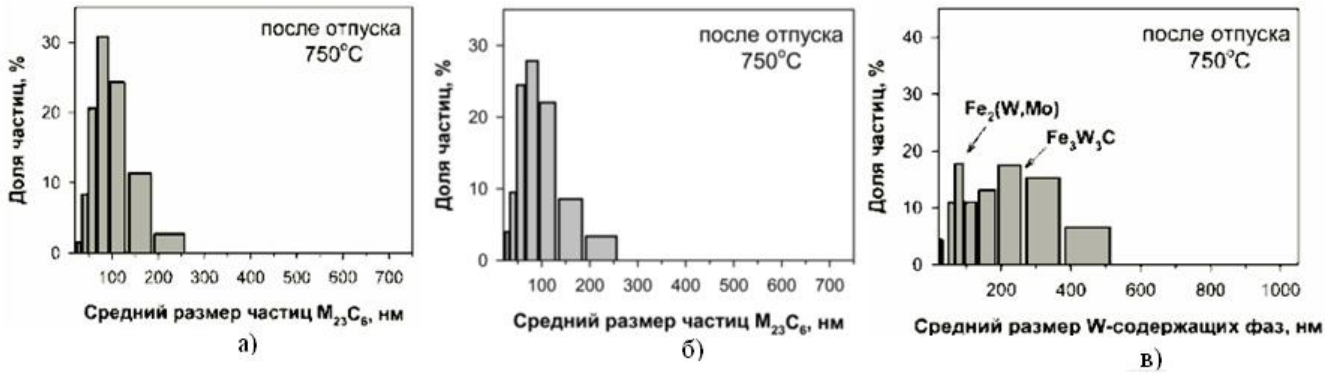


Рис. 1 Распределение частиц вторых фаз, образованных в процессе отпуска при температуре 750°C: (а,б) – частицы $M_{23}C_6$, (в) – W-содержащие фазы в стали (а) с 1.8%W, (б,в) с 3%W

Видно, что распределение на рис. 1в имеет два пика, которые принадлежат различным типам W-содержащих фаз. Первый пик соответствует размерному интервалу 50 – 90 нм, и согласно дифракционным картинам, принадлежит частицам фазы Лавеса. Частицы этой фазы располагаются преимущественно на границах зерен/реек. Объемная доля фазы Лавеса, по расчетам программы Thermo-Calc, составляет 1.15вес%, хотя в действительности ее намного меньше. Второй пик соответствует интервалу 200 – 300 нм, и принадлежит карбидам M_6C. Эта фаза располагается только на границах и ее объемная доля крайне мала, видимо, поэтому столь крупная фаза не оказывает сильного негативного влияния на механические свойства.

Таким образом, можно сделать вывод, что есть параметры структуры, на которые не влияет содержание вольфрама: размер исходного аустенитного зерна, ширина мартенситных реек, плотность дислокаций, размеры частиц вторых фаз $M_{23}C_6$ и Nb(C,N). Между тем повышенное содержание вольфрама влияет на структуру и фазовый состав стали типа Cr-W-Co-NbVB, а именно (а) структура стали с 1.8%W после нормализации и отпуска при T=750°C состоит из смеси троостомартенсита и субзеренной структур, в то время как структура стали с 3%W представляет собой достаточно однородную структуру троостомартенсита, (б) размер частиц V(C.N) почти в 2 раза больше в стали с 3%W, (в) в стали с 3%W присутствуют две дополнительные вольфрам - содержащие фазы. Отметим, что в стали с 1.8%W подобных фаз не обнаружено.

Список литературы

1. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. М.: Металлургия, 1985. 408 с.

2. Гуляев А. П. Металловедение. М.: Металлургия, 1977. 544с.

Автор выражает благодарность научным руководителям д. ф.-м. н. Кайбышеву Р.О. и к. ф.-м. н. Дудовой Н.Р.

ИЗМЕНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ В ХОДЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 875ºC

Шевцов С.В.

Россия, Федеральное государственном бюджетном учреждение науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shevtsov_sv@mail.ru

Применение подхода окислительного конструирования к массивным образцам титана позволяет получать керамические изделия толщиной до 7-10 мм. На поверхности металла основная и единственная оксидная фаза представляет собой рутил, не являющийся запирающим слоем для перемещения компонентов реакции. В тоже время, известно, что титан, имея значительное сродство к кислороду и азоту в указанном температурном интервале, может образовывать твердые растворы как на его поверхности, так и на всю глубину образца. Данная работа посвящена установлению взаимосвязи между кинетикой процесса окисления и изменениями в микроструктуре металла.

В качестве исходного сырья в процессе окисления использовался монокристаллический титан (выращенный по Чахральскому). Образцам придавалась нужная шарообразная форма диаметром 20 мм. Образцы подвергались окислению в печах резистивного нагрева при температуре 875ºC. На поверхности металла образовывался слой рутила, который в дальнейшем не брался в расчет, а объектом для исследования в данной работе послужил металл, оставшийся после окисления. Следует

отметить, что достаточно тонкий слой (несколько микрон), расположенный на поверхности металла обнаруживает в своем составе фазы рутила, TiO и Ti_2O. Данный слой в расчет также не брался.

Кинетика окисления титана представлена на рис. 1. Процесс окисления описывается экспоненциально-линейной закономерностью со сменой механизма при 19 сутках. В результате эксперимента было получено несколько образцов, соответствующих характеристическим точкам на кинетической кривой: образец №1 - 5, образец №2 - 10, образец №3 - 19, образец №4 - 112 суток. А так же был взят контрольный образец неокисленного металла.

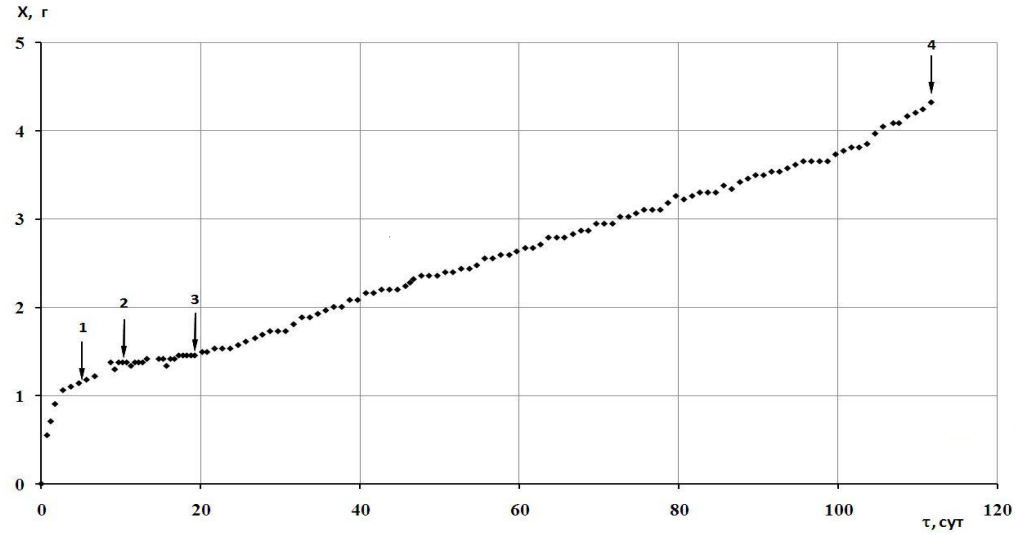


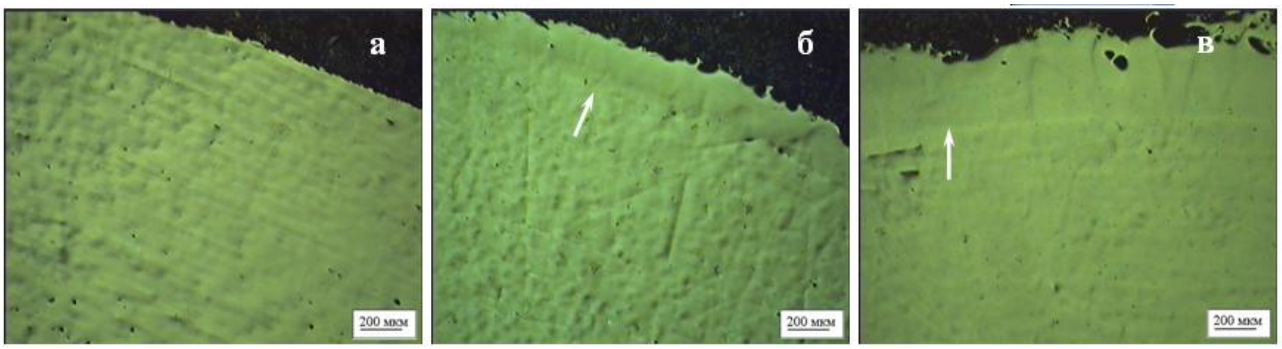
Рис. 1 Кинетика поглощения кислорода титаном при 875 ºС (стрелками 1-4 отмечены моменты окончания окисления образцов №1-4 соответственно).

Для всех образцов был получен и отполирован поперечный срез. С помощью оптического микроскопа (рис. 2) удалось установить наличие слоя с измененными физическими свойствами, а также проследить за динамикой его роста в процессе окисления.

Следует отметить, что пока процесс окисления описывается экспоненциальным законом, толщина поверхностного слоя металла линейно возрастает вплоть до 19 суток. После смены механизма окисления (экспоненциальный рост меняется на линейный) дальнейшее утолщение поверхностного слоя металла значительно замедляется.

Полученные значения микротвердости исследованных образцов представлены на рис. 3. Для неокисленного образца металла (на рисунках значение показано горизонтальной пунктирной линией, относительная ошибка измерения 7%. Вертикальными линиями на рисунках обозначены визуальные границы между слоями, за ноль принята граница металла со стороны оксида.

Так, при первых пяти сутках окисления в структуре металла наблюдается образование приповерхностного слоя толщиной ~ 200 мкм, граница которого четко видна на микрофотографиях оптического микроскопа (рис. 2б). Однако, область с повышенной микротвердостью в образце №1 наблюдается на расстоянии 300 мкм от края металла в глубь образца и превышает толщину визуально различимого внешнего слоя. При этом уже на расстоянии в 900 мкм она идентична исходному металлу. Дальнейшее окисление приводит к практически линейному росту толщины приповерхностного (измененного) слоя. Значения микротвердости при этом также возрастают и носят более сложный характер (образцы №2-4 рис.3).



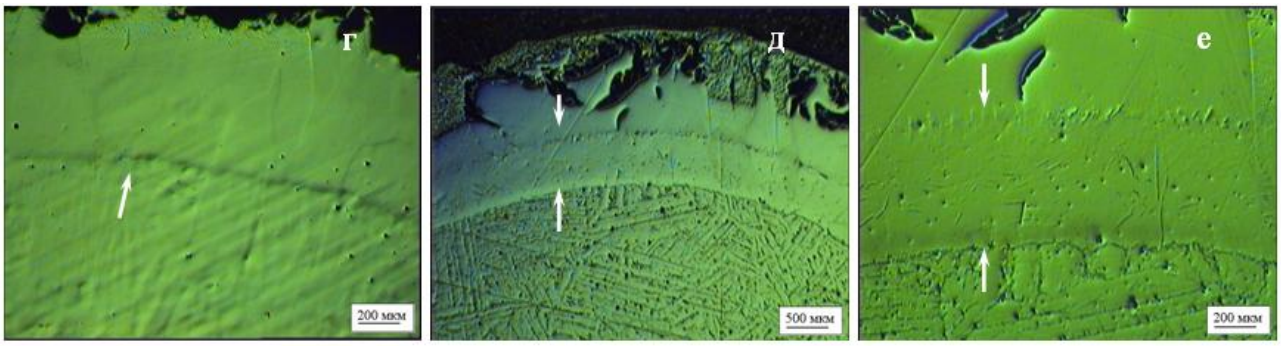


Рис. 2 Микрофотографии титана при различном увеличении: а - неокисленный, б - №1, в - №2, г - №3, д и е - №4 (стрелками на рисунке указаны границы слоя металла).

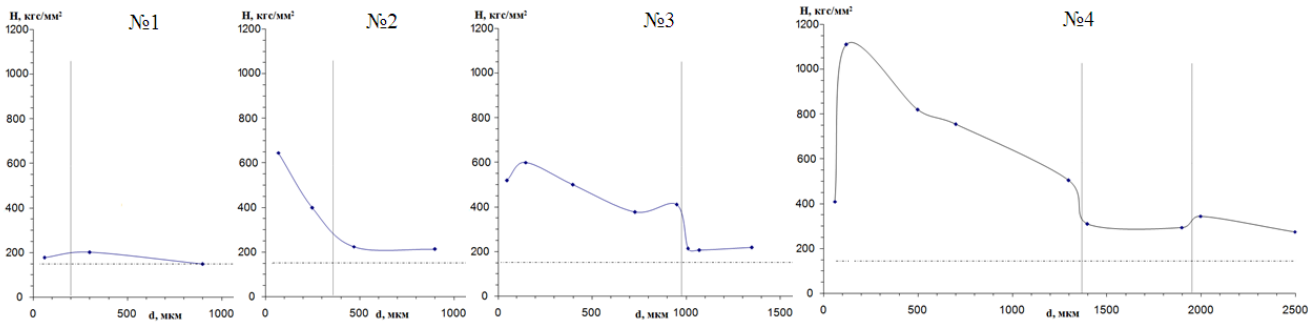


Рис. 3 Значения микротвердости образцов.

Следует отметить, что уже после 10 суток окисления металл претерпевает изменения на всю глубину, что отражается в значениях микротвердости для сердцевины материала, которые превышают таковые для исходного металла на 50 кгс/мм^2. По-видимому, что данный рост значения микротвердости для внутренней части металла является следствием процесса рекристаллизации совпадающего с окончанием периода активного окисления (экспонента выходит на плато, точка 2 рис. 1). Для более поздних времен окисления образцы №3 и №4 характеризуются появлением промежуточного слоя с пониженным значением микротвердости.

Таким образом, в процессе окислительного конструирования монокристаллического титана наряду с формированием оксидного слоя металл претерпевает существенные изменения. Внешний слой металла насыщается компонентами газовой среды, при этом можно проследить зависимость толщины данного слоя от кинетики процесса окисления. Смена механизма окисления сопровождается появлением в металле новой области, располагающейся в глубине образца и характеризующейся пониженной микротвердостью.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А. и к.х.н. Таллановой Г.В.

СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЛАСТИЧНОСТИ ТРУДНОДЕФОРМИРУЕМЫХ СТАЛЕЙ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Аверьянов Р.В.

Россия, «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», rail130@mail.ru

С использованием методов оптимального планирования, математического моделирования и высокотемпературных механических испытаний исследованы изменения критериев сверхпластичности и характеристик механических свойств типичного представителя труднодеформируемых высоколегированных сталей – стали Р6М5.

Построены адекватные термомеханические модели изменения пластичности при различных термомеханических условиях деформирования. [1]. Разработаны термоскоростные карты характеристик пластичности (рисунок 1, 2) [2].

Изменение пластичности при растяжении стали Р6М5 может быть связано со следующими причинами. При нагреве в интервале температур 730…800°С в стали происходит интенсивное поглощение энергии, а при температуре 775°С находится максимум первого эндотермического пика. Поглощение тепловой энергии объясняется развитием процессов растворения в феррите углерода и карбидов цементитного типа, способствующих упрочнению феррита. Процесс завершается при температуре 800°С. При этом температуры максимума первого эндотермического пика и первого максимума относительного удлинения совпадают, что указывает на их взаимосвязь[1].

Вероятно, при достижении определенной степени насыщения углеродом пластичность феррита снижается, что на рис. 1 отражено в интервале температур 770…800°С.

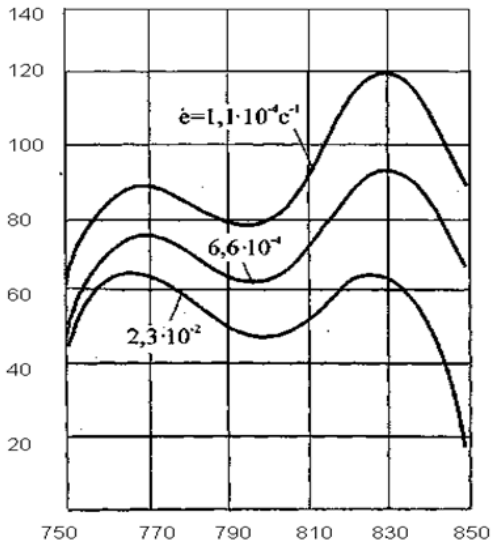


Рис. 1 Зависимость относительного удлинения *δ (%)* стали Р6М5 от температуры *t (*°С) при растяжении с различными скоростями деформации ė ($с^{-1}$).

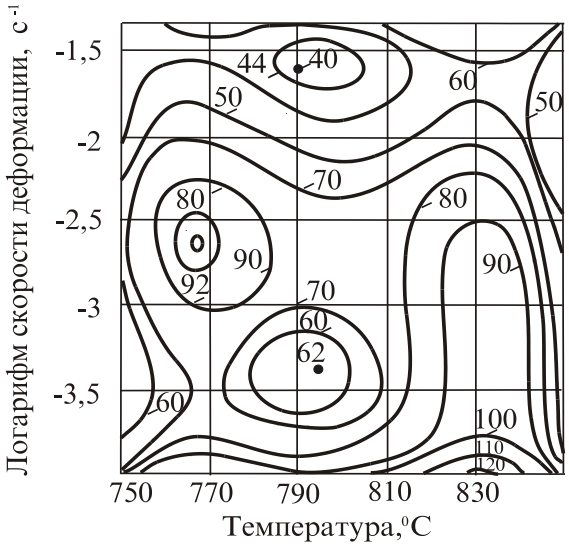


Рис. 2 Линии равных значений относительного удлинения δ (%)при растяжении Р6М5 в зависимости от температуры t (°С) и скорости деформации ė ($с^{-1}$).

Здесь может также отрицательно сказаться наличие в структуре достаточно крупных сложнолегированных карбидов, а также рост ферритного зерна. Возможно также, что эффект повышения пластичности в стали Р6М5 при 775°С есть проявление сверхпластичности, связанной с развитием полигонизации и рекристаллизационных диффузионных процессов, развивающихся в температурно-механических полях. Второй максимум относительного удлинения в этой стали наблюдается при температурах, соответствующих проявлению сверхпластичности, обусловленной диффузионными фазовыми α→γ-переходами.

Температурно-скоростные области равных значений относительного удлинения при растяжении стали Р6М5 приведены на рисунке 3.7 (максимальное значение пластичности равно 120 % при температуре 835°С и скорости деформации 0,00011 $с^{-1}$).

Результаты исследований использованы на практике для разработки ресурсосберегающих способов обработки сталей типа Р6М5 в температурно-механических полях[3, 4].

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой технологии и сервиса ТГПУ им. Л.Н. Толстого д.т.н проф. Сергееву Н.Н. и своему научному руководителю д.т.н проф кафедры технологии и сервиса ТГПУ им. Л.Н. Толстого Гвоздеву А.Е.

Список литературы

1. Комплексный подход к исследованию экстремальных эффектов и сверхпластичности в металлических системах: монография / А.Е. Гвоздев, И.В. Тихонова, О.В. Кузовлева и [др.]. – Тула: Издательство ТулГУ, 2011. – 114 с. ISBN 978–5–7679–1904–8

2. Макаров Э.С. Сопряженные поля в упругих, пластических и сыпучих средах/ Э.С. Макаров, В.Э. Ульченкова, А.Е. Гвоздев; ТулГУ; Тула 2002. – 360 с.

3. Пат. 2005117663/02 (2287593) Российская Федерация, РСТ. / Способ обработки быстрорежущей стали / М.Х. Шоршоров, А.Е. Гвоздев, О.В. Кузовлева, Р.В. Аверьянов [и др.]; – № 2005117663/02; заявл. 07.06.2005; опубл. 20.11.2006, Бюл. № 32 – 5 с.: ил.

4. Пат. 2007107236/02 (2337977) Российская Федерация, РСТ. / Способ обработки быстрорежущей стали / М.Х. Шоршоров, А.Е. Гвоздев, О.В. Кузовлева, Р.В. Аверьянов [и др.]; – № 2007107236/02; заявл. 26.02.07; опубл. 16.05.08, Бюл. № 31 – 5 с.: ил.

РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Алпатов А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория № 17, Alpat72@mail.ru

Жидкие металлические растворы практически всегда имеют отклонения от идеального поведения. Они описываются разными термодинамическими моделями, отличающимися видом функциональной зависимости избыточной мольной энергии Гиббса смешения от состава раствора.

В работе проанализированы основные термодинамические модели жидких металлических растворов: модели регулярного, псевдорегулярного, субрегулярного и псевдосубрегулярного растворов, а также разложение избыточной мольной энергии Гиббса в ряд Тейлора (параметры взаимодействия). При практически одинаковом количестве энергетических параметров, модели металлических растворов, наиболее общей из которых является модель псевдосубрегулярного раствора, применимы на всем интервале концентраций, а параметры взаимодействия – только для разбавленных растворов. Модель псевдосубрегулярного раствора пока не нашла широкого применения из-за затруднений при переходе на многокомпонентные системы и из-за недостаточного количества численных значений энергий смешения в бинарных системах.

В работе рассмотрен переход на многокомпонентные системы в рамках модели псевдосубрегулярного раствора. Получены формулы для расчетов коэффициентов активности компонентов:

$$RT\ln\gamma_n = \sum_{i=1}^{n-1} x_i Q^*_{ni} + \sum_{j=n+1}^{k} x_j Q^*_{nj} - \Delta H_{см}$$

$$\Delta H_{см} = \sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=i+1}^{k} x_i x_j Q_{ij}$$

$$Q_{ij} = a_{ij} y_i^{(i-j)} + b_{ij} y_j^{(i-j)}$$

$$Q^*_{ij} = a_{ij} y_i^{(i-j)} + b_{ij} y_j^{(i-j)} + y_i^{(i-j)} y_j^{(i-j)} (a_{ij} - b_{ij})$$

$$y_i^{(i-j)} = \frac{x_i}{x_i + x_j}$$

$$a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)} \cdot T \;\text{ и }\; b_{ij} = b_{ij}^{(0)} + b_{ij}^{(1)} \cdot T$$

В работе сделана попытка определить и систематизировать численные значения параметров модели псевдосубрегулярного раствора по экспериментальным данным, опубликованным за последние полвека. Применительно к жидкой стали рассмотрена металлическая восьмикомпонентная система Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S. Эта система состоит из 28 бинарных подсистем, каждая из которых описана некоторым количеством энергетических параметров (минимум – одним, максимум – четырьмя). Значения энергетических параметров определены методом статистической обработки опубликованных за последние полвека экспериментальных данных по термодинамике двойных систем, и в некоторых случаях по термодинамике тройных систем. В таблице 1 представлены

результаты расчетов энергий смешения по модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой металлической системы Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S, рассчитанных с использованием экспериментальных данных. Для нахождения 24 значений энергий смешения использовано 1697 экспериментальных определений коэффициентов активности компонентов из 76 разных исследований.

Таблица 1 – Параметры модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой восьмикомпонентной системы Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S.

Энергия смешения Q_{ij}, кДж/моль							
	Cr	Ni	Si	Mn	C	O	S
Fe	+2,2	$-7{,}5\cdot x_{Fe}$ $-16\cdot x_{Ni}$	$-112\cdot x_{Fe}$ $-61\cdot x_{Si}$	+5	$-5\cdot x_{Fe}$ $+103\cdot x_{C}$	-71	$(-159+0{,}072\cdot T)\cdot x_{Fe}$ $+(-580+0{,}258\cdot T)\cdot x_{S}$
	Cr	-12	-88	-12,5 +0,0105·T**	-32	-238	-81
		Ni	$-162\cdot x_{Ni}$ $-107\cdot x_{Si}$	$(-77+0{,}0109\cdot T)\cdot x_{Ni}+$ $(-64{,}5+0{,}0109\cdot T)\cdot x_{Mn}$**	+35	-17,5	-40
			Si	$-63\cdot x_{Si}-134\cdot x_{Mn}$	+81	-285	+42,5
				Mn	$-35\cdot x_{Mn}$ $+71\cdot x_{C}$	-84	-186
					C	-391*	+75
						O	-361*

* – оценка с использованием параметров взаимодействия ε_O^S и ε_O^C

** – по данным Л. Кауфмана (L. Kaufman, Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems // CALPHAD, v. 2, № 2, 1978, p. 117-146)

Полученные в работе величины энергетических параметров (табл. 1) позволяют рассчитывать активности компонентов жидкой легированной стали, а также сплавов на основе хрома, никеля, марганца и кремния, в рамках модели псевдосубрегулярного раствора.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н, профессору Падерину Сергею Никитовичу.

МЕТОД МАТРИЦЫ ПОТОКОВ ПРИ РЕШЕНИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ

Афанасенкова Ю.А.

Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, dvoryanchikova_y@mail.ru

Пусть задан геометрический граф G с N вершинами, среди которых S-закрытых и ∂G открытых. Граф реализован как система стержней, в которых происходит процесс переноса (теплопроводность, электропроводность или диффузия).

Процесс переноса на каждом из ребер определен уравнением параболического типа вида

$$D_2 D_1 \varphi - \mu^2 \varphi = \alpha^2 \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

Здесь φ - потенциал процесса переноса, а D_2, D_1 дифференциальные операторы вида

$$D_1 = a_1(x)\frac{d}{dx},\ D_2 = a_2(x)\frac{d}{dx}.$$

Функции $a_1(x), a_2(x)$ определяют геометрию графа и его физические параметры, μ^2 определяет внешний обмен, а α^2 - свойства среды. Параметризация графа проведена из единой декартовой системы координат, причем за основу выбрана ось *x*.

Поставим задачу, найти потенциал, если значения на открытых вершинах ∂G равны нулю. На закрытых вершинах заданы обычные условия непрерывности φ и суммарной непрерывности производной D_1. На ребрах графа за номером *I* заданы начальные значения температуры

$$\varphi^{(i)}_{(x)}\Big|_{t=0} = f_i(x).$$

Совершим предварительно преобразование искомой функции $\varphi(x,t)$ на графе вида $\varphi^{(i)} = \psi^{(i)} e^{-x^2 t}$.

Тогда имеем для уравнения

$$D_{2i} D_{1i} \psi^{(i)} + (x^2 - \mu^2)\psi^{(i)} = \alpha_i^2 \frac{\partial \psi^{(i)}}{\partial t}.$$

Частное решение на каждом ребре ищем в обычной форме

$$\psi^{(i)} = u^{(i)} e^{-\lambda^2 t}. \quad (1)$$

Для определений функций $u^{(i)}$ имеем систему

$$D_{2i} D_{1i} u^{(i)} + (x^2 - \mu^2 - \alpha_i \lambda^2)u^{(i)} = 0.$$

Далее обозначим $l_i^2 = x^2 - \mu^2 - \lambda^2$.

И запишем

$$D_{2i} D_{1i} u^{(i)} + l_i^2 u^{(i)} = 0, \ \ i = 1, 2... \quad (2)$$

Уравнения (1) только знаком отличается от соответствующего уравнения для стационарного процесса

$$D_{2i} D_{1i} v^{(i)} + m_i^2 v^{(i)} = 0. \quad (3)$$

Поэтому заменой параметра $m = il$ оно переходит в (1).

При такой замене все граничные условия и условия согласования остаются неизменными. Поэтому матрица потоков P для уравнения (3) легко получить заменив $m = il$. При такой замене для элементов матрицы легко найдем

$$P_{11}^{(i)} = \frac{il \operatorname{ch} ilx}{\operatorname{sh} ilx} = \frac{il_i \cos l_i x_i}{i \sin l_i x_i}, \quad P_{12}^{(i)} = -\frac{il_i}{\operatorname{sh} l_i x_i},$$

$$P_{21}^{(i)} = \frac{il_i}{\operatorname{sh} l_i x_i}, \qquad P_{22}^{(i)} = -\frac{il_i \operatorname{ch} l_i x_i}{\operatorname{sh} l_i x_i}.$$

Аналогичным образом для любой системы, если матрица P_{ik} получена для стационарной задачи он путем замены (2) может быть найдена для нестационарной задачи. Тогда решение задачи D следует потребовать обращения ее составляющих в бесконечность. Это достигается путем обращения определителя возникающего при ее нахождении по схеме [1] в ноль.

Автор благодарит Гладышева Ю.А. кандидата физико-математических наук, доцент КГУ им. К.Э. Циолковского за помощь при работе над данной темой.

Список литературы

1. Афанасенкова Ю.В., Гладышев Ю.А. об одной форме метода Р матрицы при изучении процесса теплопроводности в системах стержней // Материалы V Международной конференции, Воронеж, 2012 . – С. 9-11.

КАНОНИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Бадалян А.Ю.

Украина, Сумы Сумский государственный университет, badalyananna@bk.ru

В последнее время неорганические материалы достаточно широко используются в нанотехнологиях. Особый интерес при этом вызывает поведение золотых (или покрытых золотом) наночастиц. Последние экспериментальные исследования [1] показали, что такие частицы, взвешенные в жидкой среде, кроме обычного броуновского движения могут совершать и направленное движение под действием сфокусированного **лазерного** излучения. В результате возникает так называемое активное броуновское движение, описание которого становится все более актуальным в наше время.

В случае такого движения частицы наряду со случайным блужданием преобразовывают свою внутреннюю энергию в кинетическую энергию движения. Однако, поведение наночастиц золота, напоминает движение некоторых биологических объектов (бактерии, клетки, микробактерии). Таким образом, активное броуновское движение может быть представлено как модель самопропеллирующего движения в биологии.

В данной работе мы рассмотрели движение неорганических наночастиц, используя канонический подход Гамильтона, основанный на двух степенях свободы (обобщенной координате q и импульса p)

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q}. \end{aligned} \tag{1}$$

На основе системы (1) активное броуновское движение неорганических наночастиц было рассмотрено в среде с жидким трением. Для этой цели, во втором уравнении было учтено дополнительное слагаемое $\dot{p} \propto -\gamma p$, представляющее формулу Стокса, которая определяет силу трения твердой сферы в жидкой (газообразной) среде при низких числах Рейнольдса. Кроме того, для описания такого движения необходимо учесть дополнительную степень свободы - внутреннюю энергию системы ε. В результате движение неорганических наночастиц может быть описано системой трех дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + \lambda \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu\varepsilon K(p). \end{aligned} \tag{2}$$

В последнем уравнении системы (2) учтено релаксационное слагаемое, описывающее уменьшение внутренней энергии в автономном режиме до значения ε_e, которое определяется внешними условиями (τ - соответствующее время релаксации); и диссипативное слагаемое, которое описывает уменьшение внутренней энергии за счет ее преобразования в кинетическую энергию. В тоже время, рассмотренное преобразование приносит положительный вклад во второе уравнение системы (2) (λ и μ - положительные константы).

В случае гармонического движения частицы, соответствующий гамильтониан может быть записан в виде

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}, \tag{3}$$

где m - масса частицы, ω - собственная частота.

Для другого случая, ангармонического осциллятора, гамильтониан принимает вид

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} + \alpha q^3 + \beta q^4, \tag{4}$$

где коэффициенты α и β задают поправки третей и четвертой степени к гамильтониану.

В рамках адиабатического приближения система трех дифференциальных уравнений (2) сводится к системе двух дифференциальных уравнений, анализ которых методом фазовой плоскости позволяет описать кинетику исследуемого движения.

В результате, было исследовано поведение активных броуновских наночастиц в рамках канонической системы Гамильтона. На основе фазовых портретов (рис. 1) было изучено поведение системы для случая гармонического и негармонического осцилляторов.

Таким образом, основываясь на каноническом подходе Гамильтона, можно описать кинетику движения неорганических наночастиц, взвешенных в жидкой среде. Данные результаты могут иметь практическое применение при описании и прогнозировании каталитических реакций, адресной доставки лекарственных средств, и т. д.

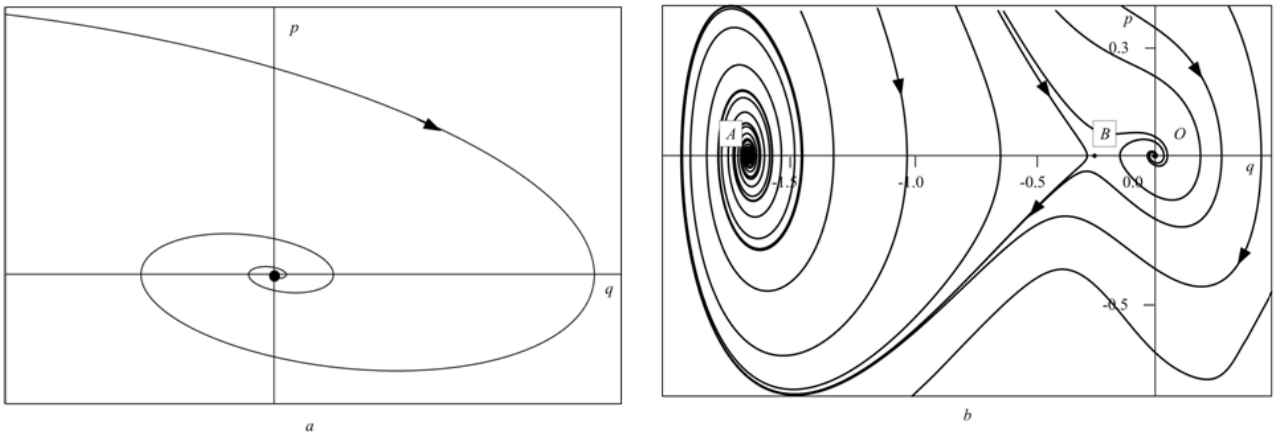


Рис. 1 Фазовые портреты системы: a) в случае гармонического и b) ангармонического движения

Выражаю благодарность научному руководителю, кандидату физико-математических наук, доценту. Ющенко Ольге Владимировне.

1. D. Rings et al., Phys. Rev. Lett. 105, 090604 (2010).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ КМ.

Быков П.А.

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

Замена традиционных антифрикционных материалов композитами позволяет значительно повысить несущую способность подшипников и расширить температурные интервалы работы. Изучение структуры и свойств новых КМ представляет собой сложную актуальную задачу. Целью данной работы являлось установление аналитической зависимости интенсивности изнашивания от осевой нагрузки и объёмной доли армирующего наполнителя с использованием регрессионных уравнений.

КМ для исследования получали путем механического замешивания тугоплавких дискретных наполнителей в матричный расплав. Состав образцов представлен в табл. 1. В качестве матрицы использовали литейный сплав АК12М2МгН, керамические наполнители – частицы карбида кремния зеленого (SiC) со средним размером 14 мкм. Частицы вводили в расплав АК12М2МгН, нагретый до 750^{o}C, и перемешивали в течение 1 мин.

Таблица 1.

№ образцов	Состав по шихте
1	АК12М2МгН
2	АК12М2МгН+3,8%SiC
3	АК12М2МгН+7,7%SiC
4	АК12М2МгН+15%SiC

Испытания на износостойкость проводили на многофункциональной испытательной установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме торцевого нагружения «палец (контртело из закаленной стали, 63HRC) по диску (КМ)» с записью диаграмм нагрузок и коэффициента трения. Испытания проводили при пяти последовательных этапах нагружения 0,21, 0,33, 0,46, 0,59 и 0,7 МПа. Длительность испытания при каждой нагрузке составляла 10 мин. Скорость скольжения равнялась 0,37 м/с. Интенсивность изнашивания определяли взвешиванием образца до и после цикла трибоиспытания при каждой нагрузке и рассчитывали по формуле $Im=\Delta m/L$, где Δm – потеря массы, L – путь трения.

Для составления аналитической зависимости использовали результаты Pn экспериментов на трение, где P соответствует количеству уровней (в данной работе нижний и верхний), n – количеству факторов (осевая нагрузка и объёмная доля армирующего наполнителя). Необходимое количество экспериментов для каждой композиции составляло 4. Полученные данные позволили установить область эксперимента для физических (осевая нагрузка, скорость) и кодовых (xi) факторов. Кодовые

xi и Xi физические переменные связаны между собой следующим соотношением: xi=(Xi-Xi0)/Ii, где: Ii - интервал варьирования; Xi0 - физическое значение основного уровня; Xi - нижний или верхний уровень физической переменной.

Все кодовые факторы безразмерные и нормированные величины. В процессе эксперимента они принимают значения -1, 0, +1. Для расчета коэффициентов составляли матрицу эксперимента. Математическая модель описывается уравнением вида: y = b0 + b1x1 + b2x2 + b3x1x2

Последний член уравнения учитывает нелинейность зависимости. Таким образом, для каждого конкретного эксперимента получаем уравнение регрессии, в котором x1 и x2 кодовые величины, отвечающие физическим факторам, искомое неизвестное y - величинам интенсивности изнашивания.

В данной работе x1 соответствует объёмной доле наполнителя, x2 - осевой нагрузке. Основной уровень для объемной доли наполнителя составляет 3,8 об.%, интервал варьирования - 3,8 об.%. Основной уровень для осевой нагрузки составляет 0,46 МПа, интервал варьирования - 0,46 МПа.

Для расчета коэффициентов регрессионного уравнения составляют матрицу эксперимента, используя результаты испытаний материалов АК12М2МгН и АК12М2МгН+7,7%SiC. Данные физических факторов приведены в табл.2, кодировочная матрица – табл.3.

Таблица 2

Интенсивность изнашивания, мг/м	Объемная доля наполнителя, %	Осевая нагрузка, МПа
0,0347	7,7	0,59
0,0322	7,7	0,33
0,0541	0	0,59
0,032	0	0,33

Таблица 3

Y (интенсивность изнашивания)	x1 (объемная доля наполнителя)	x2 (осевая нагрузка)	x1x2 (нелинейность функции)
0,0347	1	1	1
0,0322	1	-1	-1
0,0541	-1	1	-1
0,032	-1	-1	1

После расчета регрессионных коэффициентов получили уравнение описывающее процесс изнашивания КМ на основе АК12М2МгН, в зависимости от объёмной доли наполнителя и осевой нагрузки.

y= 0.03825-0.0048x1+0.00615x2-0.0049x1x2

Видно, что увеличение содержания армирующих частиц снижает интенсивность изнашивания, в то время как увеличение осевой нагрузки – повышает. Судя по коэффициентам уравнения изменение нагрузки имеет большее влияние на интенсивность изнашивания, чем изменение объёмной доли наполнителя.

Для сравнения теоретических и практических результатов произвели расчет значений интенсивности изнашивания КМ АК12М2МгН+15%SiC при нагрузке 0,7МПа. Расчетное значение составляет 0,024 мг/м, опытное значение – 0,0212 мг/м.

В данной работе произвели триботехнические исследовании образцов на основе АК12М2МгН. Составлено регрессионное уравнение для интенсивности изнашивания, практические результаты хорошо согласуются с теоретическими.

Автор выражает благодарность научному руководителю дтн Чернышовой Т.А.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОАНТЕНН ДЛЯ ЛОКАЛЬНО УСИЛЕННОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Васильченко В.Е.

Российская Федерация, Казанский (Приволжский) федеральный университет, valeria.vasilchenko@gmail.com

В данной работе развивается метод изготовления оптических конусообразных наноантенн для локально усиленной рамановской спектроскопии. Усиленная рамановская спектроскопия - Tip - enhanced Raman scattering (TERS-спектроскопия) обеспечивает высокое пространственное разрешение при визуализации образцов и их химической диагностике. Как известно, эффективное сечение рамановского рассеяния мало, поэтому для получения информативных спектров необходимо

регистрировать электромагнитный отклик от больших ансамблей молекул. Для исследования малых объемов веществ и даже спектроскопии одной молекулы используется, так называемая, локально усиленная спектроскопия, которая использует металлические наноантенны для усиления отклика рамановского рассеяния. Центральную роль в TERS-спектроскопии играет изготовление зондов, обеспечивающих усиление электромагнитного поля.

Существует несколько способов изготовления зондов, здесь речь пойдет об электрохимическом травлении золотой проволоки. Травление может осуществляться в разных режимах. Можно использовать разные концентрации растворов, разные напряжения, разную глубину погружения проволоки и т.д. Для получения воспроизводимых результатов важно соблюдать режимы травления. Нами реализована система с автоматическим отключением подаваемого напряжения при окончании травления. Эта система также может изменять параметры режима травления непосредственно в процессе травления. Для подбора режимов травления рассмотрены процессы происходящие в электрохимической ячейке. В ходе работы получены зонды с воспроизводимой формой, параметры зондов контролировались при помощи оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. С помощью полученных зондов осуществлялась TERS- спектроскопия углеродных одностенных нанотрубок, было достигнуто усиление интенсивности на несколько порядков.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Харинцеву Сергею Сергеевичу за плодотворную совместную работу.

РФА МАССИВНЫХ ТИТАНОВЫХ ПРЕФОРМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Виноградов Д.Н.

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

РФА исследование было проведено с помощью дифрактометра XRD–6000 фирмы «Shimadzu» с использованием трубки CuKα излучения в интервале углов от 15 до 80˚. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS.

РФА анализ поверхности окисленных образцов, отобранных на линейном этапе, выявил очевидное изменение фазового состава в зависимости от срока выдержки образца в печи. Основной фазой на поверхности образцов является оксид титана в форме рутила TiO_2 (JCPDS, № 21-1276), кроме того, на образцах термообработанных, в течение 20 и 55 суток, проявляется TiN (JCPDS, № 65-0414) и Ti_2O (JCPDS, № 11-0218). Однако, дальнейшего увеличения интенсивности пиков TiO_2, в зависимости от продолжительности окисления не происходит, так как фазовое соотношение начинает смещаться в сторону увеличения количества TiN. Кажущееся противоречие легко устраняется, если предположить, что при выдержке в течение 13 суток образуется более однородный и плотный слой рутила, который экранирует проникновение рентгеновских лучей вглубь металла.

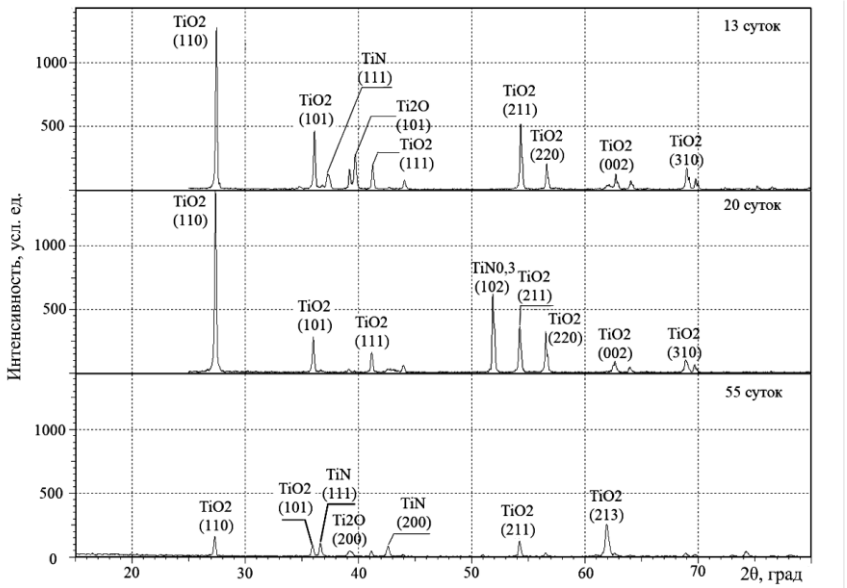


Рис. 1 Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ на линейном этапе

Образование фаз TiN, и TiO_2, на более поздних этапах окисления, является следствием того, что слой рутила становится более рыхлым и фазы находящиеся под ним регистрируются РФА, причём при увеличении времени окислительного процесса содержание TiN по отношению к рутилу резко возрастает (рис.1).

На рис. 2 видно, что количество TiN по отношению к TiO_2 растёт с увеличением времени выдержки и становится соизмеримым по количеству с рутилом на поверхности анализируемых образцов. Кроме того на некоторых дифрактограммах фиксируются фазы со структурой $TiN_{0.3}$ (JCPDS, № 41-1352) и Ti_2O, которые при последующем движении в глубь массива металла становятся преобладающими для всех исследуемых образцов. Структурный мотив образованных фаз Ti_2O и $TiN_{0.3}$ идентичен с титаном в гексагональной модификации и отличается от исходного металла смещением межплоскостных расстояний (d) в область меньших углов, что особенно заметно в области 69,5-71°(2θ,град).

Образование нитридных фаз в преформах в процессе термообработки, подтверждается при проведении анализа рентгенограмм снятых после осуществления первого среза (снято шлифованием 200 мкм) со стороны окисленной поверхности титановых преформ (рис.2).

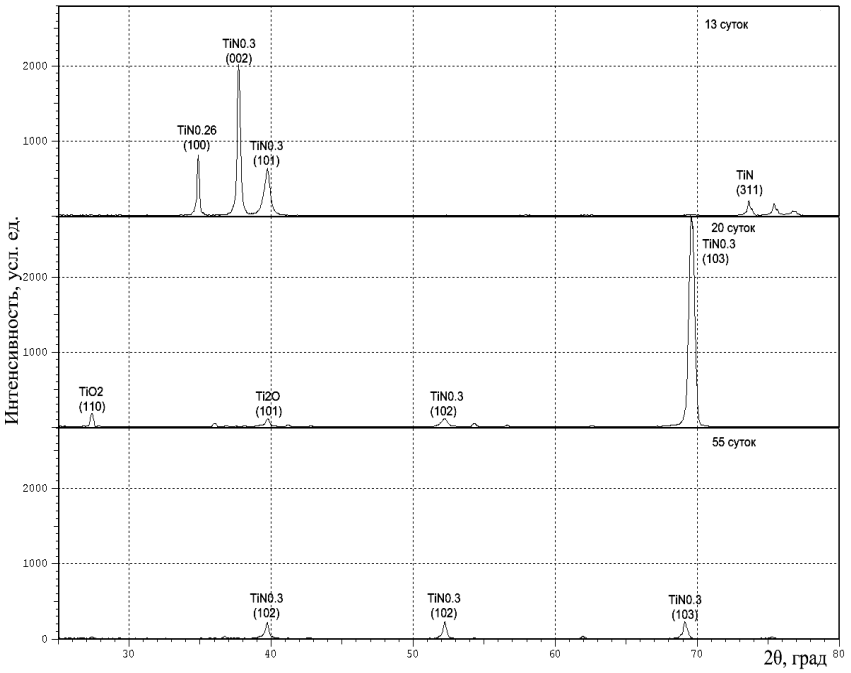


Рис. 2 Дифрактограмма поверхности остаточной титановой основы преформ на линейном этапе, после снятия шлифованием слоя толщиной 200 мкм

Из вышесказанного можно сделать вывод, что атомы азота в процессе окисления наравне с атомами кислорода формируют свои собственные кристаллические образования в массиве титановой преформы. При этом одновременное сосуществование нитридных и оксидных фаз свидетельствует об избирательном характере взаимодействии титана (рис.2).

Автор выражает благодарность руководителю данной работы - академику **К.А.Солнцеву**, и всем сотрудникам лаб. №27 ИМЕТ РАН

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛИЧЕСКОМ ГЕРМАНИИ И КРЕМНИИ

Гарбер А.К.

Россия, ИМЕТ РАН, garsenii@gmail.com

Одна из основных проблем определения кислорода в монокристаллическом кремнии и германии заключается в сложности разделения кислорода находящегося на поверхности образца в хемсорбированном виде, в виде оксидных пленок от кислорода растворенного в матрице. Для решения этой задачи применяют сложную пробоподготовку поверхности образцов, которая включает в себя нарезку образцов, травление и очистку поверхности образца в растворах кислот. После проведение

пробоподготовки поверхности образца по представленной схеме возникают сложности с хранением образца до анализа, поскольку поверхность может взаимодействовать с кислородом в воздухе.

В настоящее время для определения содержания кислорода в кремнии и германии используют следующие методы анализа: масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС), инфракрасная Фурье спектроскопия (FTIR) и активационный анализ. Указанные методы не лишены недостатков и проблем связанных, в том числе и с подготовкой образов к анализу.

Перспективным может быть использование для определения содержания кислорода в германии и кремнии применение метода газового анализа. Анализ методом высокотемпературной экстракции в несущем газе на содержание в стали общего кислорода и азота дает суммарное количество газовых примесей на поверхности образца, в оксидных и нитридных включениях и растворенных в металле. В ряде работ было показано, что при анализе образцов методом восстановительного плавления в условиях линейного нагрева, возможно разделение кривой газовыделения на спектр пиков, которые имеют непосредственное отношение к фазовому составу оксидных включений (фракционный газовый анализ). В отличие от методов локального анализа, разработанных применительно к исследованию относительно небольшого числа частиц, фракционный газовый анализ позволяет определять средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. В данной работе проводили определение содержания кислорода в образцах Si и Ge проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа на анализаторе TC-600 фирмы Leco.

В работе разработана и опробована методика определения кислорода в монокристаллическом кремнии и германии, позволяющая разделить растворенный кислород и хемсорбированный кислород на поверхности образцов. По разработанной методике были проведены исследования нескольких образцов монокристаллического германия, правильность определения содержания кислорода в которых проверяли с применением методов искровой масс-спектрометрии, масс-спектрометрии с тлеющим разрядом, методом нейтронно-активационного анализа, лазерной масс-спектрометрии на тандемном масс-рефлектроне.

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

МАТЕМЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР В ГОРИЗОНТАЛЬНОМ РЕАКТОРЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ

Горский А.А.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), Кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники , г. Москва, проспект Вернадского 86, andrey.gorskiy@list.ru

Существует несколько основных методов получения эпитаксиальных слоёв твёрдых растворов. МОС-гидридная эпитаксия является наиболее перспективным методом, так как имеет ряд выгодных отличий: большая производительность, меньшая стоимость оборудования и возможность роста широкого ряда многослойных структур. Например, полупроводниковые гетероструктуры на основе твёрдого раствора $In_xGa_{1-x}As/InP$, использующихся при создании приборов силовой электроники, СВЧ электроники, при создании линий волоконно-оптической связи, газоанализаторов и лазерных радаров.

Очевидно, что для промышленного производства полупроводниковых структур необходимо находить оптимальные режимы роста. Кроме этого возникает необходимость изучения эффектов, возникающих, при росте так, как они могут влиять на параметры выращенного эпитаксиального слоя. Моделирование является перспективным направлением, так как позволяет решать перечисленные выше задачи. Такая модель включает в себя уравнения, описывающие тепловой, энергетический и массовый баланс реактора. Для численного решения сложных моделей используются программные продукты на основе методов конечных элементов (МКЭ) и метода конечных объемов. В настоящее время широкое распространение получил метод МКЭ и программная среда, использующая этот метод - COMSOL Multiphysics.

Нами была создана 3D модель реального горизонтального реактора прямоугольного сечения МОС-гидридной эпитаксии нанослоев с вращающимся подложкодержателем и индукционным нагревом (находящегося на ФГУП НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха). Все условия процесса роста взяты с реального процесса, а теплофизические параметры материалов из справочников. В качестве исходных компонентов использовались три-метил-индий (TMIn), три-этил-галлий (TEGa) и арсин (AsH_3). В качестве газа-носителя используется водород (H_2). Так как процесс проводят при температурах более 600 ºС и в стократном избытке реагента V группы, то лимитирующей стадией

процесса является диффузия реагентов III группы. 3D модель, разработанная в программной среде COMSOL Multiphysics, включает уравнения Навье-Стокса, уравнения конвекции, диффузии, теплопроводности и электромагнитного потенциала (на основе уравнений электро-магнитной теории Максвэлла).

После расчета температурных и скоростных полей в установке осуществлялся расчет скоростей роста и состава системы $In_xGa_{1-x}As$ на основе уравнений конвективного массопереноса TMIn, TEGa и продукта разложения в объеме газовой фазы GaH_2. Вращение учитывалось в уравнении теплопереноса для подложкодержателя введением скорости вращения ω (рад $с^{-1}$) и в уравнениях газового потока за счёт введения условия прилипания газа к вращающейся поверхности. Зная скорости и составы на вращающемся подложкодержателе рассчитывались скорости и составы на подложках.

Результаты расчётов скорости роста, температуры и состава, и коэффициентов вариации этих параметров, совпадают с реальными параметрами выращенных нанослоев. Кроме выходных параметров, рассматривалось влияние положения индуктора относительно реактора и влияние скорости вращения на состав слоя и скорость роста. Выявлено оптимальное положение индуктора и скорость вращения. Было проведено исследование зависимости точности расчета от величины сетки разбиения поверхности.

В результате проведённых исследований показано, что в программной среде COMSOL Multiphysics возможно адекватное моделирование процессов МОС-гидридной эпитаксии в реакторе горизонтального типа прямоугольного сечения с вращающимся пьедесталом, при этом расчетные значения скоростей роста и состав слоёв соответствует экспериментальным значениям. Показано, что для получения точных результатов необходимо разбиение реакционной поверхности не более 1мм, при этом расчет в компьютерной системе составляет не менее двух суток. Исследование влияния скорости вращения пьедестала на скорость роста и состав слоя показало, что для усреднения результатов достаточно вращение со скоростью 6 об $мин^{-1}$.

Разработанная расчетная модель МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальном реакторе прямоугольного сечения позволяет рассчитывать температурные и концентрационные поля в реакторе в условиях индукционного нагрева и может быть использована для оптимизации технологического процесса и при конструировании подобных установок, и использовании других материалов.

Выражаем благодарность: научный руководитель Л.Б. Берлинер, к.х.н., в.н.с., кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники МИТХТ им М.В. Ломоносова, Е.В. Титова, магистр, кафедра Материалы микро-, опто- и наноэлектроники МИТХТ им М.В. Ломоносова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПОСЛОЙНОГО АНАЛИЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Демин К.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, dkx@yandex.ru

Проведение послойного анализа на растровом электронном микроскопе с анализатором ОЖЕ-электронов позволяет определить толщины слоев с разрешающей способностью 10 нм и их химический состав в различных материалах.

Проведение анализа поверхностных слоев позволяет с высокой степенью точности оценить кинетику взаимодействия материалов с активной средой, например скорость окисления или восстановления поверхности.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В НИКЕЛЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Дмитриенко Д.В.

Россия, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, gmpoletaev@mail.ru

Тройной стык зерен представляет собой линейный дефект, вдоль которого сопрягаются три различно ориентированных зерна или три зернограничных поверхности. Несмотря на то, что тройные стыки наряду с границами зерен являются основными дефектами поликристаллов, интерес к их изучению возник сравнительно недавно и связан в большей степени с интересом к нанокристаллическим материалам, в которых относительно высока плотность границ зерен и тройных

стыков. Многие уникальные свойства нанокристаллических материалов исследователи связывают с вкладом границ и стыков, причем во многих работах указывается на различие свойств тройных стыков и составляющих их границ зерен. Вместе с тем, в работах [1, 2] предложены варианты классификации тройных стыков, согласно которым стыки следует разделять, как минимум, на два типа: напряженные (содержащие различного рода дефекты, в большинстве случаев дисклинации) и ненапряженные (представляющие собой область стыка границ зерен, не содержащую избыточных дефектов). Отличие свойств границ зерен и тройных стыков наблюдается, как правило, для стыков первого типа. В настоящей работе была поставлена задача провести сравнительное исследование с помощью метода молекулярной динамики структуры ненапряженных тройных стыков большеугловых границ наклона и границ смешанного типа на примере никеля.

Тройной стык границ наклона создавался в молекулярно-динамической модели в центре расчетного блока путем сопряжения трех зерен, разориентированных относительно друг друга с помощью поворота вокруг оси параллельной линии тройного стыка. Рассматривались две оси разориентации: <111> и <100>. Углы между границами в стыке задавались 120°. Расчетный блок имел форму цилиндра, вдоль оси которого (ось Z) был ориентирован тройной стык. Количество атомов в расчетном блоке составляло около 40000. На границы расчетного блока вдоль оси наклона всех зерен, то есть вдоль линии тройного стыка, налагались периодические граничные условия (имитировалось бесконечное повторение цилиндрического расчетного блока вдоль оси Z). На боковую поверхность цилиндра были наложены жесткие условия, - атомам вблизи боковой поверхности в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться. В работе рассматривались два тройных стыка границ наклона: с разориетацией зерен на углы 15°,15°,30° относительно оси <111> и на углы 18°, 18°, 36° относительно оси <100>.

При построении тройного стыка границ смешанного типа создавались три различно ориентированных кристалла таким образом, что плоскость XY первого кристалла соответствовала плоскости (111), второго - (100), третьего - (110). Затем они дополнительно поворачивались на углы 5°, 15°, 35° соответственно вокруг оси Z, после чего из них, как и при создании стыков границ наклона, вырезались сегменты по 120° каждый, и производилось их сопряжение. В этом случае граничные условия на всех поверхностях полученного цилиндра задавались жесткими.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась динамическая релаксация структуры в два этапа. На первом этапе начальная температура была равна 0 К – производилось первичное сопряжение структуры зерен, в результате которого температура расчетного блока повышалась. На втором этапе расчетный блок выдерживался в течение 100 пс при постоянной температуре 1500 К. В заключении расчетный блок охлаждался до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. Взаимодействия атомов никеля друг с другом описывались многочастичным потенциалом Клери-Розато [3]. Радиус действия потенциалов ограничивался пятью координационными сферами.

Визуализация структуры тройных стыков проводилась с помощью оценки распределения свободного объема в расчетном блоке, которая наглядно дает представление о наличии и характере нарушения кристаллической структуры и структурных особенностях диффузионных каналов. Визуализация свободного объема осуществлялась путем расчета среднего расстояния от каждого атома до ближайших атомов. Если среднее расстояние незначительно отличалось от расстояния, соответствующего идеальному кристаллу, атом не изображался. В противном случае атом закрашивался в тот или иной оттенок серого цвета. Черный цвет соответствует наличию вблизи данного атома свободного объема, примерно равного объему вакансии, то есть, как если бы вблизи рассматриваемого атома находилась вакансия.

На рис.1 изображены распределения свободного объема в расчетном блоке, содержащем тройной стык границ наклона <111> с углами разориентации 15°, 15° и 30° (рис.1а) и тройной стык границ смешанного типа (рис.1б). Во всех случаях, в том числе и для стыков границ смешанного типа, не наблюдалось каких-либо структурных особенностей, выделяющих тройной стык как особый дефект.

Как показало молекулярно-динамическое моделирование, ненапряженные тройные стыки границ наклона и границ смешанного типа не являются особыми дефектами кристаллической структуры в том смысле, что их энергия образования близка к нулю, и они, по сути, являются частью стыкующихся границ зерен. Ширина большеугловых границ наклона, измеренная в настоящей работе с помощью визуализатора распределения свободного объема, составила примерно 5 Å, границ смешанного типа – 8 Å. Тройные стыки, образованные границами наклона, имели радиус около 3 Å, образованные границами смешанного типа – 4,5–5,0 Å. При расчете энергии тройных стыков было

выяснено, что структура внутри стыков и границ зерен, как наклона, так и смешанного типа, содержала примерно равную избыточную энергию в единице объема (избыточную по сравнению с идеальным кристаллом).



Рис.1. Распределение свободного объема (проекция на плоскость XY) вблизи тройного стыка границ наклона <111> с углами разориентации 15°, 15° и 30° (а) и тройного стыка границ смешанного типа (б). В черный или серый цвет окрашены атомы, вблизи которых имеется избыточный свободный объем

Выражение благодарности Г.М. Полетаеву, М.Д. Старостенкову.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №13-02-00301_а, №12-08-98046-р_сибирь_а, №12-02-98000-р_сибирь_а.

Список литературы

1. Bollmann W. Triple lines in polycrystalline aggregates as disclinations // Philosophical Magazine A. - 1984. - V.49, №1. - P. 73-79.

2. Koneva N.A., Kozlov E.V., Popova N.A., et al. Structure of triple junctions of grains, nanoparticles in them and bending-torsion in metal nanopolycrystals // Mat. Sci. Forum. - 2008. - V.584-586. - P. 269-274.

3. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. - 1993. - V.48., №1. - P. 22-33.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МИКРОКОНТАКТНОГО СОЕДИНЕНИЯ ШАРИКОВОГО ВЫВОДА С КОНТАКТНОЙ ПЛОЩАДКОЙ КРИСТАЛЛА

Долговых Ю.Г.

Россия, г. Зеленоград, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», wise85@bk.ru

Бескорпусные многовыводные интегральные схемы (ИС) с шариковыми выводами являются сегодня весьма перспективными и находят свое применение в бортовой и наземной аппаратуре различного назначения, ввиду заметного улучшения параметров в линиях связи при существенном уменьшении массогабаритных показателей изделий.

Шариковые выводы в такой конструкции формируются непосредственно на контактных площадках кристалла, при этом кристалл монтируется сразу на плату. В таком конструктивно-технологическом варианте плату заменяет многоуровневая коммутационная структура (полиимидная кросс-плата). ИС, изготовленные таким образом, могут иметь до 1000 и более выводов с шагом 0,5 мм.

Для обеспечения прочности, оценки напряженно-деформированного состояния использовали моделирование и метод конечных элементов. Метод конечного элемента позволяет аппроксимировать сплошную среду с бесконечным числом степеней свободы совокупностью простых элементов, имеющих конечное число степеней свободы и связанных между собой в узловых точках. Разбиение конструкции на конечные элементы малых размеров позволяет учесть неоднородность материала и конструкции, ее конструктивные и технологические особенности [1].

Конечно-элементные модели кристаллов ИС позволяют оценить прочность, жесткость и устойчивость конструкции ИС и ее элементов.

Под прочностью понимают способность конструкции сопротивляться действию внешних воздействий не разрушаясь.

Под жесткостью понимают способность противостоять изменению формы и размеров без нарушения эксплуатационных функций конструкции.

Обеспечение прочностной надежности конструкции состоит из двух этапов. На первом этапе вычисляют напряжения, деформации и перемещения в элементах конструкции, подверженных внешним воздействиям. Второй этап состоит в сопоставлении вычисленных напряжений, деформаций и перемещений с нормативно допустимыми значениями. Это позволяет оценить надежность, долговечность и экономичность конструкции.

Технология изготовления коммутационных структур с высокой плотностью размещения сквозных металлизированных отверстий реализуется на основе полиимидных пленок для сборки многовыводных кристаллов. Коммутационная структура представляет собой комбинацию двух металлизированных контактов, выполненных в двух смежных коммутационных слоях, электрически и механически соединенных между собой при помощи паяного соединения (ПС) [2,3].

В результате проведенного исследования напряженно-деформированного состояния контактного узла в элементах углового паяного соединения при диаметре припойного шара 100 мкм, толщине полиимидной пленки 40 мкм, размере КП на кристалле 75 мкм было установлено, что максимальные напряжения возникают в месте контакта с кристаллом кремния и составили 45 МПа, что приводит к появлению пластических деформаций.

Результаты моделирования и инженерный анализ моделей позволяют выявить следующие факторы прочностной надежности кристаллов ИС:

- материалы конструкции ИС должны быть совместимы по механической прочности, модулю упругости и температурным коэффициентам линейного расширения;
- наиболее ответственным элементом конструкции контактного узла является паяное соединение. Материал припоя должен быть податливым, иметь большой ресурс повторной упруго-пластической деформации;
- использование полиимида в качестве конструкционного материала позволяет обеспечить требуемую прочность и жесткость конструкции.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., проф. Погалова А.И., д.т.н., проф. Блинова Г.А., д.т.н., проф. Тимошенкова С.П.

Литература

1.Кузнецов О.А., Погалов А.И., Сергеев В.С. Прочность элементов микроэлектронной аппаратуры. - М.: Радио и связь, 1990. - 144 с.

2.Заводян А.В., Грушевский А.М. Поверхностный монтаж для производства высокоплотных электронных средств: Уч. пособие. – М.:МИЭТ, 2006. - 276 с.

3.TechSearch International, Inc., FCIP and Expanding Markets for Flip Chip, July 1997.

ЕДИНАЯ ТОЧКА ВХОДА В ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Дударев В.А.

Россия, ИМЕТ РАН, vic@imet.ac.ru

Одним из необходимых условий развития современной промышленности является информационное обеспечение специалистов достоверной информацией о свойствах современных материалов. На текущем этапе качественная информационная поддержка осуществляется с использованием специализированных баз данных (БД). Основным преимуществом использования таких систем по сравнению с печатными публикациями является существенное сокращение затрат на поиск требуемой информации.

Разработка информационных систем (ИС) по свойствам неорганических веществ ведется во многих странах. При этом наибольшего прогресса в этом добились США и Япония, которые на базе NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий, США) и NIMS (National Institute for Materials Science Technology – Национальный институт материаловедения, Япония) предлагают обширные комплексы материаловедческих баз данных [1]. Россия также обладает неплохим потенциалом и все еще находится в лидирующей группе, однако, в последние годы можно отметить определенный застой в этой области, связанный с недостаточным финансированием. В результате в нашей стране существует ряд специализированных баз данных, разработанных различными организациями, и никак не связанных друг с другом.

Ни одна из разработанных БД по свойствам неорганических веществ и материалов (БД СНВМ) не способна предоставить исчерпывающую информацию обо всей совокупности свойств конкретного вещества или материала. Очень часто специалисты вынуждены просматривать десятки БД СНВМ, чтобы найти необходимые им значения параметров заданного вещества. Одним из путей решения проблемы является интеграция информационных источников с целью предоставления пользователям полной совокупности данных о неорганических веществах. В последние годы необходимость интеграции была осознана не только на национальном, но и на международном уровне, что вызвало появление специальной международной комиссии в рамках известной организации CODATA (http://www.codata.org), направленной на выработку стандартов для интеграции материаловедческих ИС. Однако, несмотря на усилия, предпринимаемые в направлении интеграции материаловедческих данных, говорить об успехах в этой области преждевременно. Основные трудности при интеграции данной информации вызваны не только разными схемами хранения данных, но и особыми условиями доступа к ним.

В данной работе рассматривается создание механизма, позволяющего потребителю данных по свойствам неорганических веществ получить возможность просмотра связанной информации по свойствам заданной химической системы в разных ИС. Другими словами, разрабатывается единая точка входа для пользователя в ИС по свойствам неорганических веществ. Пользователю предоставляется возможность выбрать химические элементы (из таблицы Менделеева), образующие химическую систему. Задав набор элементов, можно провести поиск информационных систем, содержащих сведения о свойствах фаз выбранной химической системы, для чего используется метабаза, разработанная ранее при создании интегрированной системы баз данных ИМЕТ РАН [2].

В метабазе содержится информация по интегрируемым информационным системам (множество D), химическим системам (множество S) и их свойствам (множество P). Для описания взаимосвязи между элементами множеств D, S и P определено тернарное отношение W на множестве $U = D \times S \times P$. Принадлежность элемента (d, s, p) отношению W, где $d \in D, s \in S, p \in P$, интерпретируется следующим образом: “в интегрируемой информационной системе d содержится информация по свойству p химической системы s”.

Поиск релевантной информации по конкретной химической системе s сводится к определению отношения R, являющегося подмножеством декартова произведения $S \times S$ (иными словами, $R \subset S^2$). Таким образом, о любой паре $(s_1, s_2) \in R$ можно сказать, что система s_2 является релевантной системе s_1. Т.е., чтобы решить задачу поиска релевантной информации в интегрируемых информационных системах, необходимо определить отношение R. Можно предложить следующие правила для построения R [2]:

1) Для любых множеств $s_1 \in S, s_2 \in S$, состоящих из химических элементов e_{ij}, $s_1 = \{e_{11}, e_{12}, .., e_{1n}\}, s_2 = \{e_{21}, e_{22}, .., e_{2m}\}$ верно, что если $s_1 \subseteq s_2$ (то есть, все химические элементы из системы s_1 содержатся в системе s_2), то $(s_1, s_2) \in R$.

2) Отношение R симметрично. Иными словами, для любых $s_1 \in S, s_2 \in S$ верно, что если $(s_1, s_2) \in R$, то и $(s_2, s_1) \in R$.

При построении единой точки входа в информационные системы по свойствам неорганических веществ в первом правиле можно заменить отношение $s_1 \subseteq s_2$ более строгим $s_1 = s_2$, тогда получим в качестве релевантных только те вещества, которые состоят из одного и того же набора химических элементов, т.е. одинаковые химические системы. Как правило, этот способ построения отношения R является наиболее часто используемым при поиске всех свойств заданного химического вещества или системы через единую точку входа.

Поскольку поиск релевантной информации выполняется в метабазе, единая точка входа предоставляется для всех информационных систем, описанных в метабазе, а значит и в интегрированной ИС ИМЕТ РАН. В настоящее время интегрированная ИС баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов объединяет все разработанные в ИМЕТ РАН информационные системы: Фазы, Elements, Диаграмма, Кристалл и BandGap. Благодаря проделанной работе по международной интеграции, удалось включить в состав интегрированной системы ИМЕТ РАН ИС AtomWork (разработанную в NIMS, Япония), содержащую информацию о более чем 23 тыс. неорганических веществ. В ближайшее время планируется подключение справочника “Термические константы веществ”, разработанного в Объединенном институте высоких температур РАН.

Таким образом, после выбора химической системы в ИС единой точки входа пользователь в виде гиперссылок получает сведения о релевантной информации, содержащейся в распределенных БД интегрированной ИС ИМЕТ РАН. Затем, пройдя по гиперссылкам, пользователь получает возможность ознакомиться с информацией по свойствам выбранной химической системы в разных информационных источниках. Другими словами, создана единая точка входа, используя которую пользователь может получить доступ ко всей информации, содержащейся в интегрированной информационной системе.

На текущий момент интегрированная система по свойствам неорганических веществ и материалов ИМЕТ РАН является единственной успешной попыткой интеграции материаловедческой информации на территории России. Мы заинтересованы в расширении системы за счет подключения новых как российских, так и зарубежных ИС по свойствам неорганических веществ с доступом из Internet. Основные требования к добавляемым ИС заключаются в выполнении двух условий. Первое - предоставление списка описываемых химических систем, веществ или их модификаций. При этом важно отметить, что требуется только метаинформация, т.е. список систем/веществ без указания каких бы то ни было конкретных значений свойств. Второе требование заключается в наличии веб-интерфейса для доступа пользователей и описании правил построения URL-адресов для прямого перехода пользователей на страницу с описанием свойств требуемой химической системы (или вещества). Т.е. необходимо чтобы единая точка входа по определенным правилам могла самостоятельно формировать URL-адреса для перехода пользователя, если требуется просмотреть свойства того или иного химического вещества. Добавление новых БД СНВМ позволит создать интегрированную систему по свойствам неорганических веществ не имеющую аналогов в мире.

Литература

1.V.A.Dudarev, N.N.Kiselyova, Y.Xu, M.Yamazaki. Virtual integration of the Russian and Japanese databases on properties of inorganic substances and materials // MITS 2009. Symposium on Materials Database (NIMS), 2009. pp. 37-48.

2.V. Kornyshko, V. Dudarev. Software Development for Distributed System of Russian Databases on Electronics Materials // Int. Journal "Information Theories & Applications", v. 13, N. 2, 2006. pp. 121-126.

Благодарности. Киселева Н.Н. – д.х.н., зав. лаб. № 11 ИМЕТ РАН.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДОВ

Еняшин А.Н.

Российская Федерация, Институт химии твердого тела УрО РАН, enyashin@ihim.uran.ru

Наблюдаемый в настоящее время прогресс в производстве чипов и рост вычислительных возможностей не может более достигаться исключительно классической стратегией с использованием кремния. В качестве альтернативы широко используемой фотолитографии может быть предложено создание контуров на основе слоистых соединений, таких, как полупроводниковые сульфиды переходных металлов [1]. Как и для кремния тип проводимости таких соединений может быть изменён введением примесей или наличием дефектов в их кристаллической решётке [2,3]. Оба фактора являются преимущественно стохастическими процессами, контролируемыми диффузией или условиями роста кристалла. В данной работе мы предлагаем рассмотреть возможность механохимически управляемой интеркаляции сульфидных слоёв иглой, как направленного способа модификации их полупроводниковых свойств. Молекурно-динамическим моделированием с использованием метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) нами исследуется взаимодействие в модельной системе - кончик титановой иглы с бислоем TiS_2 на подложке титана.

Результаты DFTB моделирования такой системы свидетельствуют, что предлагаемый процесс может быть осуществлён. Финальная стадия сближения Ti иглы с поверхностью бислоя TiS_2 завершается не разрушением её острия, а выталкиванием атома металла из верхнего слоя в междоузельное пространство - ван-дер-Ваальсовую щель бислоя (Рис.1 стадии I-V). При этом концевой атом иглы занимает позицию вытесненного атома без существенного нарушения окружения атомов серы. Дальнейший сценарий подразумевает либо продолжающееся сближение, что в данном примере приводит к аморфизации (разрушению) иглы (Рис.1 VI), либо удаление иглы от поверхности бислоя. В последнем случае наблюдается потеря трёх атомов с иглы, остающихся адсорбированными

на поверхности бислоя (Рис.1 VI'). Структура самих сульфидных слоёв при этом не нарушается, интеркалированный атом не смещается назад в исходную позицию.

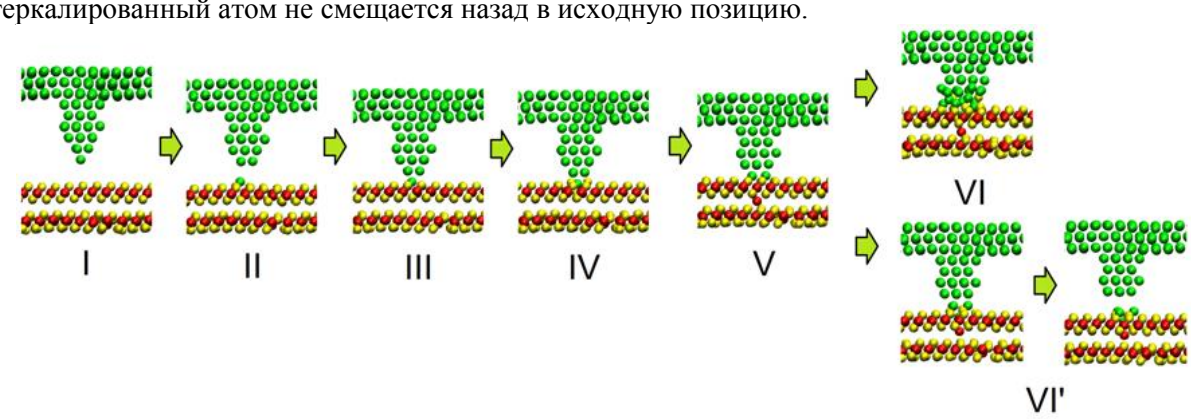


Рис. 1 Кадры молекулярно-динамического моделирования методом DFTB для управляемой интеркаляции бислоя TiS_2 при T = 300K.

В рамках того же метода нами также проведено молекулярно-динамическое моделирование устойчивости «чистых» бислойных интеркалятов в зависимости от числа внедрённых атомов: TiS_2|атом Ti|TiS_2 и TiS_2|атом Ti|$Ti_{1\text{-атом}}S_2$, а также TiS_2|цепь атомов Ti|TiS_2 и TiS_2|цепь атомов Ti|$Ti_{1\text{-цепь}}S_2$. Стехиометрические интеркалаты могли бы наблюдаться в случае сохранения целостности иглы после выталкивания атома из слоя в междоузлие и удаление от поверхности. Результаты свидетельствуют, что все рассмотренные системы сохраняют свою целостность, при этом стехиометрические интеркалянты остаются полупроводниками, как исходный TiS_2, а нестехиометрические интеркалянты будут полупроводниками *n*-типа (Рис. 2).

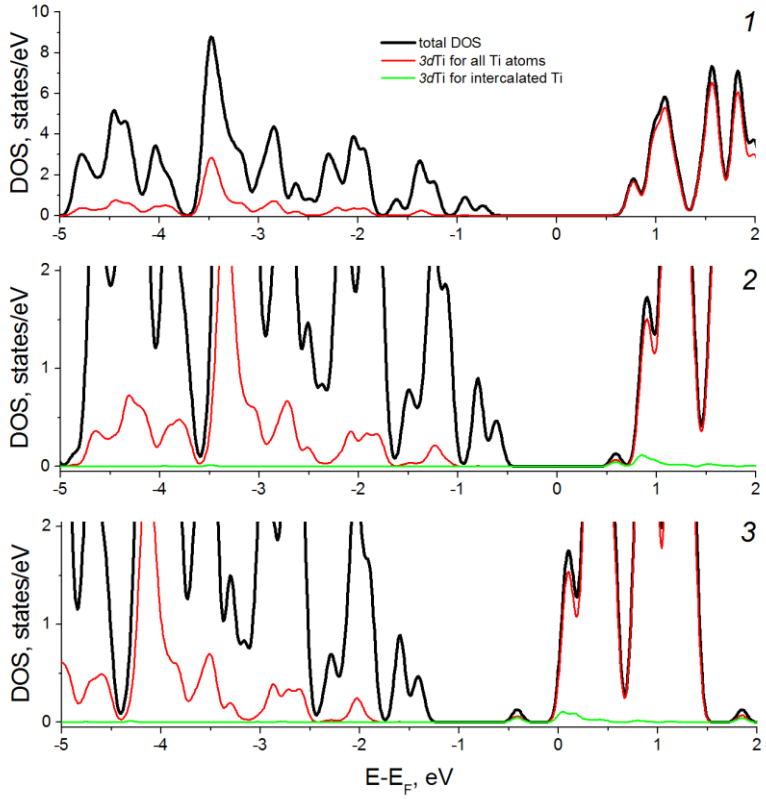


Рис. 2 Полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS) согласно методу DFTB для бислоя TiS_2 (*1*) и его интеркалятов нестехиометрического TiS_2|атом Ti|TiS_2 (*2*) и стехиометрического TiS_2|атом Ti|$Ti_{1\text{-атом}}S_2$ (*3*).

Наблюдаемые результаты демонстрирует широкие возможности для направленной модификации электронных свойств слоистых сульфидов, как элементов полупроводниковых наноустройств, поскольку возможны вариации химического состава как самого исходного бислоя (или мультислоя), так и материала иглы. Такому направленному интеркалированию могут подвергаться и допированные слои сульфидов, когда атомы допанта будут вытесняться в межслоевое пространство.

Гипотетически возможно и образование интеркалянта с вакансией по сере в том случае, если игла не разрушается после удаления от поверхности бислоя. В общем случае можно предположить, что протекание предлагаемого процесса в том или ином случае будет определяться энергией когезии атомов в материале иглы и энергией ковалентных связей, как в исходном сульфиде, так и в сульфиде на основе металла иглы, что требует более подробного рассмотрения.

Автор выражает глубокую признательность проф. д.х.н. А.Л. Ивановскому и д.ф.-м.н. М.В. Кузнецову (ИХТТ УрО РАН) за участие в обсуждении результатов. Данная работа поддержана грантом РФФИ 11-03-00156-а.

[1] Radisavljevic, B., et al., Single-layer MoS_2 transistors. Nature Nanotechnology, 2011. **6**(3): p. 147-150

[2] Komsa, H.-P., et al., Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides under Electron Irradiation: Defect Production and Doping. Phys. Rev. Lett., 2012. **109**(3): 035503

[3] Najmaei, S. et al., Vapor Phase Growth and Grain Boundary Structure of Molybdenum Disulfide Atomic Layers, arXiv:1301.2812, 2013

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ С ФАЗОВЫМ РАССЛОЕНИЕМ И ПОЛИМОРФНЫМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ В ОДНОМ ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ефимова Е.Д.

Россия, ИФМ УрО РАН, efimova@imp.uran.ru

В работе рассматривается система, состоящая из двух компонентов, которые при высоких температурах образуют ряд непрерывных твердых растворов, при низких - один из компонентов претерпевает полиморфное превращение. Целью работы было моделирование фазовых диаграмм систем такого типа в рамках термодинамической модели, основанной на концепции неравновесного термодинамического потенциала (НТП). Данная модель сочетает стандартную модель бинарного регулярного раствора с положительной энергией смешения и модель структурного фазового перехода первого рода со скалярным параметром порядка.

Удельный неравновесный термодинамический потенциал модели двойного сплава $G(c,T,\varphi)$ представляет собой сумму свободной энергии регулярного раствора с положительной энергией смешения ε и полиномиального выражения от скалярного параметра порядка φ:



Слагаемое $G_{add}(c,T,\varphi)$ описывает фазовый переход первого рода между фазами со значениями параметра порядка φ=0 и φ=1. Значение φ=0 соответствует твердому раствору, φ=1 – низкотемпературной фазе, появляющейся в результате полиморфного превращения. Свободные энергии фаз получаются путем подстановки данных значений параметра порядка в НТП:

$$G_1(c,T) = G_{reg}(c,T);$$

$$G_2(c,T) = G_{reg}(c,T) + g(2p(c,T)-1).$$

Условие $p(c,T)=1/2$ определяет линию фазового перехода первого рода на плоскости температура – концентрация, т.е. дает границу существования низкотемпературной фазы.

При моделировании фазовых диаграмм двойных сплавов с линейной зависимостью температуры полиморфного превращения от концентрации (модель мартенситного превращения), линия фазового перехода имеет вид наклонной прямой. Выражение $p(c,T)$ задается в следующем виде:

$$p(c,T) = 1/2 + a(T - T_0 + k\,c).$$

При моделировании фазовых диаграмм двойных сплавов с параболической зависимостью концентрации полиморфного превращения от температуры (модель обратимого структурного перехода), линия фазового перехода имеет вид наклонной параболы. Выражение $p(c,T)$ имеет функциональный вид:

$$p(c,T) = 1/2 + a[(c_0 - c) - k(T - T_0)^2].$$

Параметры *T, c, к,* входящие в выражение $p(c,T)$, определяют температуру, концентрацию и ширину концентрационного и температурного интервалов существования низкотемпературной фазы, соответственно.

В термодинамическом потенциале модели остается два независимых параметра ε (энергия смешения, определяющая температуру Курнакова) и g (параметр, задающий величину энергетического барьера, разделяющего фазы).

Варьируя два оставшихся параметра, в рамках стандартной процедуры расчета равновесия фаз удалось получить по три типа фазовых диаграмм для двух видов полиморфных превращений.

Автор выражает благодарность Русакову Г.М., к.ф.-м.н., за помощь в подготовке материалов работы.

ИЕРАРХИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ САМООРГАНИЗОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПЛАЗМА-КОНДЕНСАТ

Жиленко Т.И.

Украина, Сумский государственный университет, zhylenko@phe.sumdu.edu.ua

Процесс самоорганизации представляет одно из наиболее загадочных и интригующих явлений, привлекающих внимание в физике, химии, биологии, социологии и других областях знаний.

Одним из объектов современной физики являются сложные системы, обладающие самоподобной структурой. Наша работа посвящена исследованию иерархической конденсации в рамках классического механизма зарождения и роста новой фазы. Исследовались высокодисперсные конденсаты меди, напыление которых проводилось в планарном магнетронном распылителе постоянного тока с мощностью разряда, пониженной от обычных значений $50 \div 100$ Вт до $2.5 \div 4$ Вт. Такое понижение позволило уменьшить осаждаемый поток до предельных значений, которые обеспечивают формирование конденсата. Для обработки полученных электронно-микроскопический изображений воспользовались численными методами, представляя кластеры конденсата в виде сложных сетей, в исследовании которых в последнее время достигнут значительный прогресс. Основной характеристикой сложной сети является, как известно, коэффициент кластеризации, представляющий отношение числа c_i рёбер, которые связывают между собой k_i ближайших соседей вершины i, к количеству всех возможных рёбер между этими соседями: $C_i = \dfrac{c_i}{k_i(k_i - 1)/2}$.

Определение коэффициентов C_i достигается элементарным подсчётом связей между ближайшими соседями. Однако исследуемая сеть намного сложнее, и её описание требует использования более развитой процедуры. Она основывается на использовании матрицы смежности (соседства) A_{ij}, элемент которой $A_{ij} = 1$, если вершины i, j связаны между собой, в противном случае $A_{ij} = 0$. После определения матрицы A_{ij} порядок вершины k_i и число c_i связанных между собой ближайших соседей в первой формуле задаются равенствами

$$k_i = \sum_j A_{ij}, \qquad c_i = \frac{1}{2}\sum_j \sum_{nn(j)} A_{ij} A_{i\,nn(j)},$$

где индекс $nn(j)$ отвечает ближайшим соседям узла j, который связан также с исходным узлом i. В результате для узлов сети получаем распределение коэффициентов кластеризации, приведенное на рис.

Описана экспериментальная методика получения металлических конденсатов в распылительной системе вблизи фазового равновесия. Полученные таким образом конденсаты имеют сложную сетчатую структуру, для характеристики которой был предложен ряд статистических параметров, используемых в теории графов. Поскольку в рамках предложенной методики представления структуры конденсата сложной сетью значения сетевых параметров будут зависеть от конкретной, сопоставимой структуре конденсата, сетевой модели, то можно говорить только о средних значениях указанных параметров.

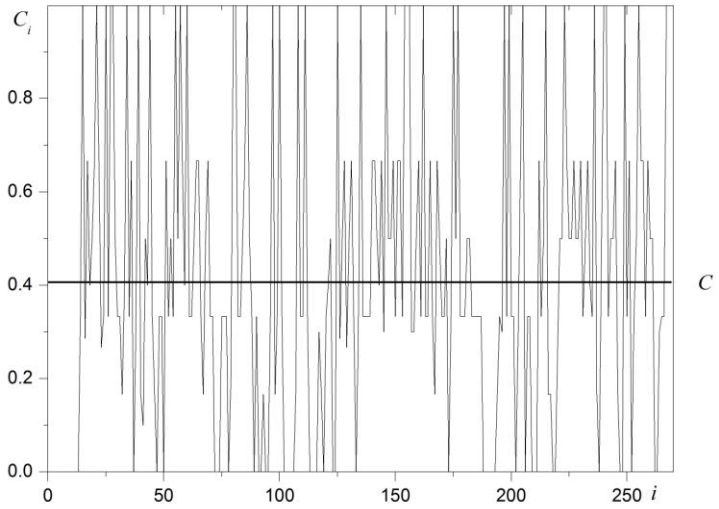


Рис. Коэффициенты кластеризации узлов сети и среднее значение C.

УСТАНОВКИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УДАРНЫХ ПРОЦЕССАХ

Жумадилова Ж.О.

Республика Казахстан, Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, г.Алматы, zhanar_85@mail.ru

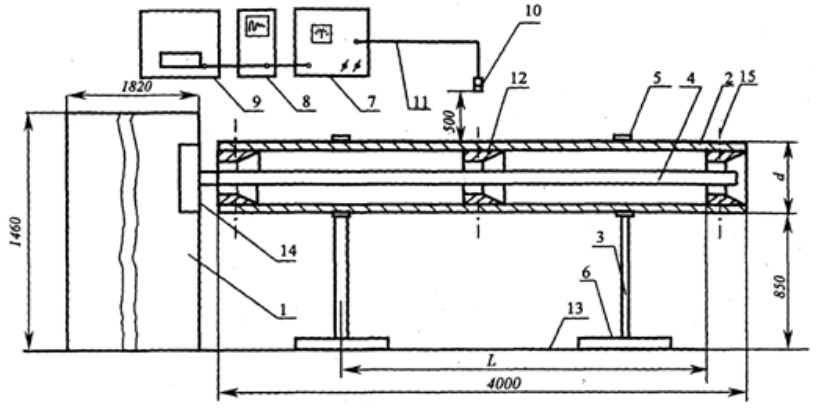
Методы, использующие звукоизлучение в качестве критерия при оценке демпфирующих свойств сталей и сплавов, позволяют наиболее адекватно воссоздать картину шумообразования, имеющего место в реальных условиях при наличии ударных взаимодействий.

Весьма оригинальна установка для исследования шума направляющих труб токарных автоматов УШНТЕ-1. Она состоит (рисунок 1) из токарного автомата 1, направляющей трубы 2, которая крепится к полу 13 посредством хомутов 5. Стойки 3 крепления направляющей трубы уставлены на виброизолирующие опоры 6. Фиксация уровня шума осуществляется микрофоном 10, подключенным к импульсному шумомеру 00017 фирмы RFT 7. Шумомер 7 последовательно подсоединен к осциллографу 8 и к самописцу 9. Обрабатываемый пруток 4 закреплен к шпинделю 14 токарного автомата. Демпфирующие элементы 12 крепятся с помощью винтов крепления 15 с потайной головкой.

Установка работает следующим образом. Обрабатываемый пруток 4 устанавливается через дальний от станка конец трубы и зажимается в шпинделе 14. Микрофон 10 импульсного шумомера 7 располагается на высоте 50 см от направляющей трубы 2 по центру трубы. Шум от соударений прутка 4 и направляющей трубы 2 фиксируется не только шумомером 7, но и осциллографом 8 и самописцем 9.

Установка направляющей трубы и ее замена осуществляется за счет винтов крепления 15.

В качестве исследования были выбраны две модели токарного автомата: 1В116П (рис. 1) и 1Е140.



1–токарный автомат 1В116П;
2–направляющая труба;
3–стойки направляющей трубы;
4–обрабатываемый пруток;
5–хомут крепежный;
6–виброизолирующие опоры;
7–шумомер; 8–осциллограф;
9–самописец; 10–микрофон;
11–соединительные провода;
12– демпфирующие элементы;
13–пол цеха; 14– шпиндель станка;
15– винты крепления

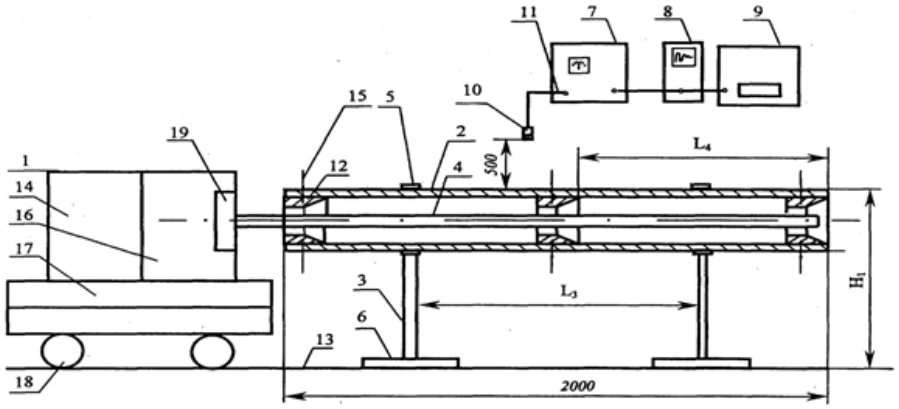
Рис. 1 Установка для исследования шума направляющих труб токарных автоматов УШНТЕ-1

Установка находится на участке токарных автоматов завода «Актюбинсксельмаш». Размеры участка 20×35×4,5 м.

В отличие от известных установок по исследованию шума соударений, УШНТЕ-1 имеет следующие преимущества:

- нет необходимости производить перерасчет коэффициентов моделирования, так как эксперименты проводились на производственном участке, на реальном промышленном оборудовании; отсюда более высокая точность эксперимента;
- простота конструкции за счет использования доступных материалов, конструкций и приборов;
- универсальность установки (имеется возможность менять конструкцию трубы: изменять расположение демпфирующих втулок на расстоянии друг от друга; менять сами демпфирующие элементы после их износа; изменять расстояния между микрофоном и направляющей трубой; изменять амплитуду удара прутка о направляющую трубу).

Если установка УШНТЕ-1 использовалась в цехе токарных автоматов, то установка УШНТЕ-2 позволяла моделировать акустические исследования в лабораторных условиях (рис. 2).



1 – электродвигатель; 2 – направляющая труба; 3 – стойка; 4 – обрабатываемый пруток; 5 – крепежный хомут; 6 – виброизолирующая опора; 7 – шумомер; 8 – осциллограф; 9 – самописец; 10 – микрофон; 11 – соединительный провод; 12 – демпфирующие элементы; 13 – пол цеха; 14 – редуктор; 15 – винты крепления; 16 – механизм привода тележки; 17 – тележка; 18 – колесо; 19 – шпиндель.

Рис. 2 Установка для исследования шума направляющих труб токарных автоматов УШНТЕ-2

Методы исследования звукоизлучения сталей и сплавов в процессе соударения и измерения уровня звукового давления с помощью импульсного шумомера с целью выявления акустических характеристик исследуемых материалов и устройств получили широкое распространение.

Авторам создан установка по изучению характеристики звукоизлучения, при этом исследованию подвергались сплавы с очень высокой твердостью. На этой установке проводили измерение длительности удара, возникающего при соударении шарика и пластины, звук измерялся с использованием конденсаторного микрофона МК-101 (фирмы RFT). Характеристиками звукоизлучения являлись уровень звука, измеренный по характеристике шумомера «Импульс» (L_A) и «Пиковый» ($L_п$) и уровень звукового давления в октавных полосах частот в диапазоне от 250 до 16 000 Гц.

Исследование демпфирующих свойств металлических материалов при ударном возбуждении является наиболее корректной формой исследования при разработке конструкций машин и механизмов, генерирующих шум ударного происхождения.

Выражение благодарности. Благодарю своим научным консультантам д.т.н., проф. Сулееву Д.К. и д.т.н., проф. Утепову Е.Б.

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СОСТАВА $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$ И $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$

Змейкин А.А.

Россия, Воронежский государственный университет, zmeykin@list.ru

Дифракционная картина от аморфных металлических сплавов (АМС) представляет собой аморфное гало (рис.1, 2), как и дифракция от классических стекол. В таких сплавах отсутствует дальний порядок в расположение атомов, поэтому они не могут служить дифракционной решеткой

для какого-либо излучения. Следовательно, определение атомной структуры подобных сплавов стандартными рентгендифракционными методами - невозможно.

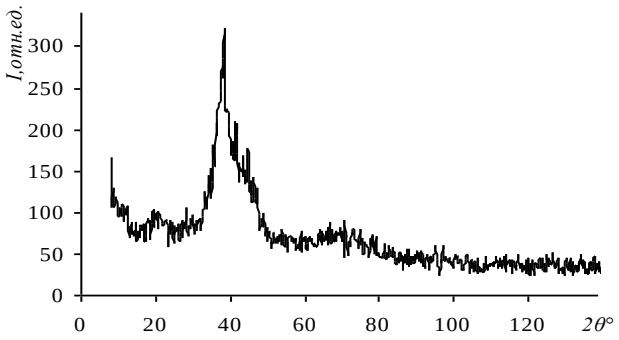


Рис. 1 Дифрактограмма от АМС $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$

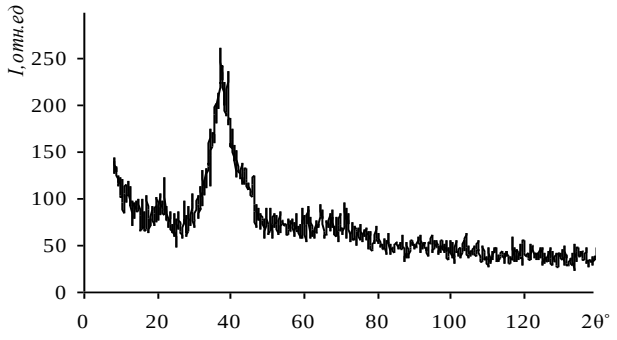


Рис. 2 Дифрактограмма от АМС $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$

В данной работе для анализа атомной структуры АМС использовали фрагментарную модель. Метод предполагает, что АМС состоят из фрагментов кристаллических структур, образование которых возможно при данном элементном составе и размеры которых не превышают нескольких элементарных ячеек. От кристаллического фрагмента такого размера нельзя получить дифракционные линии.

Дифракция от аморфного сплава содержит информацию о межатомных расстояниях присутствующих в облучаемом объеме. Следовательно, в дальнейших рассуждениях о дифракционных методах анализа атомной структуры аморфных металлических сплавов можно оперировать только межатомными расстояниями.

На сегодняшний день структуру АМС изучают в основном с использованием функции радиального распределения атомов (ФРРА). Максимумы экспериментальной ФРРА соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям, а сама функция является интегральным вкладом абсолютно всех межатомных расстояний, присутствующих в исследуемом аморфном веществе.

Экспериментальные функции радиального распределения атомов (рис.3, 4) были построены на основе кривых интенсивности *I(2θ)*. В современных работах показано, что для того чтобы получить экспериментальную ФРРА информативную до 1нм, включающую информацию не только о ближнем, но и о среднем порядке, необходимо учитывать тонкую структуру кривой интенсивности *I(2θ)* [1]. Известно, что многие аморфные металлические сплавы являются неоднородными [2] и предположительно состоят из фрагментов структур кристаллов-зародышей будущих кристаллических фаз. Неоднородность сплавов не позволяет использовать многие методы моделирования атомной структуры аморфных веществ, таких как модель случайных плотных упаковок (СПУ) или модель локальной координации атомов (ЛКА). Однако, если использовать кристаллоструктурные данные (справочные данные), теоретически можно посчитать все межатомные расстояния и построить модельную ФРРА – аналог экспериментальной для любого кристаллического вещества или соединения. Построенную модельную ФРРА можно напрямую сравнивать с экспериментальной ФРРА. Если все максимумы модельной ФРРА совпадают по положению с максимумами экспериментальной ФРРА, можно говорить, что в АМС находятся структурные фрагменты той кристаллической фазы, по данным которой рассчитана модель.

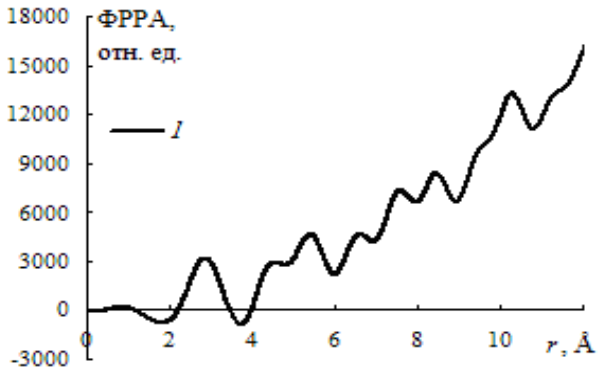


Рис. 3 Экспериментальная ФРРА сплава $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$ (*1*)

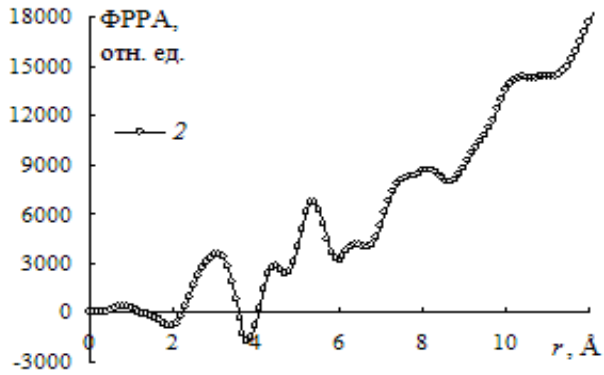


Рис. 4 Экспериментальная ФРРА сплава $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ (*2*)

Математически, используя известную формулу Дебая для аморфного вещества, можно показать равенство модельной и экспериментальной ФРРА [1]:

$$4\pi r^2\rho_0+\frac{2r}{\pi}\int_0^{S_{\max}}S\cdot i(S)\sin(Sr)dS=\frac{2r}{\pi M}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}}K_iK_j\int_0^{S_{\max}}\sin(Sr_{ij})\sin(Sr)dS \qquad (1)$$

Выражение слева – это формула, по которой рассчитывается экспериментальная ФРРА, а выражение справа служит для расчета модели. Сохранены все обозначения, приведенные в [1].

Чтобы иметь возможность сравнивать экспериментальные ФРРА с модельными в области упорядочения 1 нм, необходимо рассчитывать межатомные расстояния до 1,5 нм. Внутри сферы радиусом 1,5 нм может находиться до полутора тысяч атомов, а величин r_{ij} сотни тысяч. Расчет парных функций для каждого r_{ij} в соответствии с правой частью уравнения (1) становится чрезвычайно сложным. Однако расчет модельной ФРРА для кристаллического вещества существенно можно упростить, используя кристаллографическую симметрию [1].

В итоге формула для расчета модельных ФРРА имеет вид:

$$\frac{2r}{\pi}\sum_i\sum_j\frac{2N^l{}_{ij}}{\bar{r}^l_{ij}}k_ik_j\int_0^{S_{\max}}\sin\left(S\bar{r}^l_{ij}r_{ij}\right)\sin(Sr)\exp\left(-\left(\frac{\sigma^{l\,2}_{ij}}{2}+\alpha^2\right)S^2\right)dS \qquad (2)$$

Близкие по величине и одинаковые по типу межатомные расстояния объединяют гауссианой, где $\sigma^{l\,2}_{ij}$ – дисперсия объединяемых гауссианой межатомных расстояний, $\bar{r}^l_{ij}$ среднее значение объединяемых межатомных расстояний, α^2 - тепловой множитель, $2N^l_{ij}$ - число идентичных межатомных расстояний, приходящихся на единицу состава.

Экспериментальные ФРРА анализировали с помощью модельных, построенных для всех возможных соединений систем Al-Ni, Al-Nd. Отметим, что модельная и экспериментальная ФРРА полностью совпасть не могут, так как модель строят для идеального кристалла, а эксперимент - для реального, содержащего границы раздела и дефекты.

В работе [3] было показано, что сплав состава $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$ содержит фрагменты структур Al_3Ni, Al_3Nd и алюминия. Как видно на рисунке 3 и 4, добавление небольшого количества Nd в сплав существенных изменений в атомную структуру сплава не внесло. В сплаве $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ также присутствуют кристаллические зародыши соединений Al_3Ni, Al_3Nd и алюминия. Небольшие отличия в экспериментальных ФРРА сплавов, смогли объяснить только после кристаллизующего отжига. Отжиг проводили импульсным фотонным облучением (ИФО) в высоком вакууме. Дебаеграмма показала наличие в сплаве $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ наряду с кристаллами Al, Al_3Ni и Al_4Nd, присутствие сложного оксида, по предварительным данным состава $NiAl_{10}O_{16}$. В отожженном при аналогичных условиях сплаве $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$ дифракционных линий оксидов обнаружено не было. Возможно, что частичное окисление сплава $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ произошло при его синтезе.

Автор выражает благодарность за участие в работе сотрудникам Воронежского ГУ Алейниковой К.Б. и Зинченко Е.Н., а так же сотруднику ИМЕТ РАН Белоусову О.К. за предоставленные для исследования образцы.

[1] Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. // ЖСХ. ПРИЛОЖЕНИЕ. 2009. Т. 50. С. S100-S106.

[2] Глезер А.М. // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57-63.

[3] Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н., Иевлев В.М. // ФХС. 2012. Т. 38. № 1. С. 98-106.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛИСТОВ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Илькив Б.И.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, b_ilkiv@ukr.net

Графен, монослой графита, с момента открытия К.С. Новоселовым и А.К. Геймом в 2004 году [1] благодаря своим уникальным свойствам привлекает огромное внимание научного сообщества.

p-электронные состояния в углеродных модификациях вносят основной вклад в межатомное взаимодействие [2]. Для исследования энергетического распределения валентных С*p*-электронов в углеродных наноматериалах необходимо изучить их СK_α-полосы. Полную информацию об энергетическом распределении занятых валентных состояний ниже уровня Ферми в углеродных

материалах можно получить с помощью метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

Методом УМРЭС исследованы углеродные нановолокна (УНВ), оксиленные графеновые нанолисты (ОГНЛ) и графеновые нанолисты (ГНЛ), осажденные на кремниевой подложке.

Исходным материалом для получения ОГНЛ были УНВ. Диаметр волокон составлял от ~30 нм до ~200 нм, а длина волокна была несколько микрон. Окисление УНВ было осуществлено методом Хаммерса [3], в результате чего были получены ОГНЛ. ОГНЛ восстанавливались до ГНЛ гидразин гидратом.

CK_α-эмиссионные полосы УНВ были сравнены со спектрами ОГНЛ и ГНЛ, нанесенных на кремний (Рис. 1).

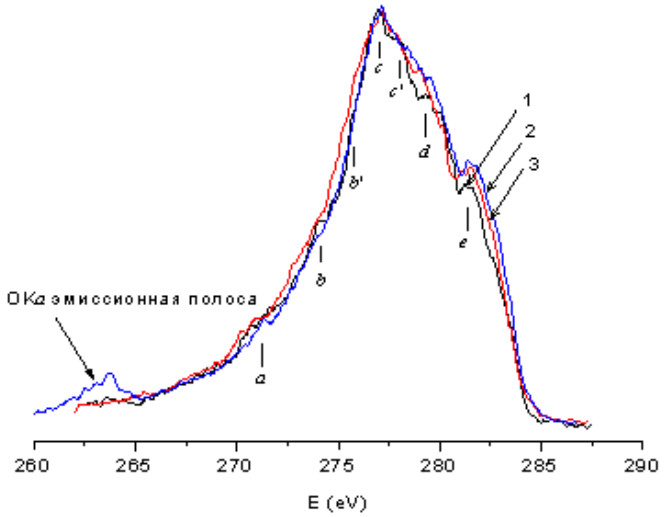


Рис. 1 CK_α-эмиссионные полосы УНВ (1), ОГНЛ, осажденных на кремниевую подложку (2) и ГНЛ, осажденных на кремниевую подложку (3).

Из этого сравнения видно, что интенсивность π-подполосы (пик *e*) CK_α-полосы ОГНЛ выше, чем интенсивность в УНВ. Аналогичная ситуация наблюдается для интенсивности в области энергий 277–281 эВ. Низкоэнергетическая область CK_α-полосы ОГНЛ, осажденных на кремнии совпадает с таковой порошка УНВ (Рис. 1). Сравнение CK_α-полос ГНЛ и ОГНЛ, осажденных на кремнии, демонстрирует некоторые различия. В частности, коротковолновая часть спектра ГНЛ сдвинута в низкоэнергетическую сторону, и длинноволновая область также сдвинута в низкоэнергетическую сторону на 0,2-0,5 эВ. В области энергий 260–265 эВ спектра ОГНЛ появляется низкоинтенсивная OK_α-полоса во втором порядке (Рис. 1). OK_α-полоса ОГНЛ, осажденных на кремниевой подложке, вероятно, не только результат присутствия функциональных групп, но также и следствие окисления поверхности кремниевой подложки кислородом, диссоциировавшим из образца в процессе электронной бомбардировки.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Зауличному Я.В.

1. В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин Электронная спектроскопия кристаллов // Киев, Наукова думка: 1976, с. 336.

2. W.S. Hummers, R.E. Offeman // *J. Am. Chem. Soc*., **80**: 1339 (1958).

3. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // *Science*, **306**: 666 **(**2004)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОФАЗ В ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ И НИТРИДАМИ СТАЛЯХ С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ

Калохтина Е.Ю.

1 Группа Физики Материалов, УМР ЦНРС 6634 Руанский Университет, Авеню де Университе, 76801 Сан-Этьен дю Роврей, Франция

2 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.49

Актуальной задачей во всем мире является разработка материалов, которые будут удовлетворять ряду требований для конструкционных узлов ядерных и термоядерных реакторов нового поколения [1]. В этих реакторах ожидаются высокие рабочие температуры (до ~1000°C) в сочетании с весьма

высокими дозами облучения нейтронами (до ~$2 \cdot 10^{23}$ $см^{-2}$), что является основным препятствием для применения уже существующих материалов. В этой связи в качестве перспективных материалов большой научный и практический интерес в настоящее время представляют собой дисперсно-упрочненные оксидами стали (ДУО или ODS – oxide dispersion strengthened) [2]. Их повышенная жаропрочность и радиационная стойкость обусловлены формированием значительного числа (10^{23}-10^{24} частиц/$м^3$) термически стабильных нанооксидов, присутствующих в Fe-Cr матрице. В виду всего вышеизложенного, Комиссариатом по Атомной Энергетике Франции были изготовлены высокохромистые аналоги таких материалов - Fe-18CrWTi дисперсно-упрочненная оксидами сталь, а также впервые была разработана дисперсно-упрочненная нитридами Fe-18CrWN ДУН-сталь. Предполагается, что замена нанооксидов нанонитридами, т.е. использование дисперсно-упрочненных нитридами сталей вместо ДУО-сталей может привести к некоторым преимуществам, например, к более простой технологии производства стали с заданным комплексом свойств. Процесс изготовления данных ДУО- и ДУН-сталей включал основные технологические этапы характерные для порошковой металлургии [3]. В случае ДУО-стали, матрица состава Fe-18Cr-1W-0.3Ti была механически легирована с оксидом иттрия в аттриторе. Для производства ДУН-стали матрицу состава Fe-18Cr-1W-N, содержащую азот в твердом растворе, механически легировали с гидридом титана. Далее, механически легированные смеси порошков в обоих случаях подвергались компактированию путем горячей экструзии.

Таким образом, в данной работе представлены результаты исследования особенностей структуры наноразмерного масштаба приготовленных ДУО- и ДУН-сталей с целью получения информации о механизмах образования оксидов и нитридов, а также их поведения после различных температурных обработок. Анализ исследуемых материалов как в порошках (непосредственно после МЛ), так и в компактном состоянии (после ГЭ), был проведен методом атомно-зондовой томографии (АЗТ или APT – Atom Probe Tomography) [4 5]. Этот метод известен как уникальный способ исследования, позволяющий восстановить трехмерную структуру исследуемого образца с атомарным разрешением, а также одновременно проводить химический анализ каждого детектируемого нанообъекта.

В результате экспериментальных исследований, наноразмерные фазы были обнаружены в обоих материалах непосредственно после МЛ. Y-O-обогащенные фазы обнаружены в ДУО-стали, и Ti-N-обогащенные в ДУН-стали. Следует отметить, что МЛ является неравновесным процессом, в течение которого генерируется значительное количество точечных и линейных дефектов [6]. Кроме того, вследствие интенсивного механического воздействия мельничных шаров на смесь порошков и стенки рабочей камеры имеет место повышение температуры технологического процесса [7]. Оба указанных факта - избыточное количество деформационно-индуцированных точечных дефектов в сочетании с повышением температуры в камере может повлиять на кинетику процесса образования наноразмерных оксидов/нитридов, способствуя его ускорению.

При сравнении ДУО и ДУН-сталей в состоянии после горячей экструзии микроструктуры обоих материалов, с точки зрения атомно-зондовой томографии, сопоставимы по размерным характеристикам нанофаз и их концентрациям. Это дает весомые основания для дальнейшего исследования ДУН-сталей. Однако, чтобы материалы сохраняли на требуемом уровнератковременную и длительную прочность, данные нитриды должны оставаться стабильными как при высоких температурах, так и под действием интенсивного облучения. В качестве перспектив дальнейших научных исследований можно выделить два направления: а) тесты на долговременную высокотемпературную стабильность и радиационную стойкость, а также б) разработку альтернативных методов получения ДУН сталей.

Благодарности. Особую благодарность хочу выразить соавторам: Ф. Парежу (P. Pareige), и Б. Радигету (B. Radiguet) – за их руководство работой, а также предоставленную возможность работать в лаборатории GPM (Франция) на уникальном оборудовании; Я. Де Карлану (Y. de Carlan) за предоставленные материалы для исследований. А также Agence Nationale pour la Recherche (ANR) Франции за финансовую поддержку исследований в рамках проекта aXtrem.

Список литературы:

[1] P. Yvon, F. Carré JNM, Vol. 385, Issue 2, (2009), p. 217

[2] J.-L. Boutard, A. Alamo, R. Lindau, M. Rieth, Compt. Rendus Phys., Vol. 9, Issues 3–4, (2008), p. 287

[3] C. Suryanarayana, Progress in Materials Science, Vol. 46, Issues 1-2, (2001), p. 1-184

[4] D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, Nature 363 (1993), p. 432.

[5] С.В. Рогожкин, А.Г. Залужный, А.А. Алеев, А.В. Карпов, О.Н. Макеев // Научная сессия МИФИ-2006. Т.9, Ультрадисперсные (нано-) материалы, (2006), стр. 207.

[6] M.S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials,William Andrew, 2001.

[7] R.B. Schwarz, Materials Science Forum, Vols. 269-272 (1998) p. 665

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИАНИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Корабельников Д.В.

Россия, КемГУ, dkorabelnikov@yandex.ru

Кислородсодержащие соли щелочных металлов – нитраты, хлораты, перхлораты – под воздействием внешних разрушающих факторов (тепла, света, радиации) разлагаются. Возможность оксианионных кристаллов при термических или химических воздействиях разлагаться с выделением кислорода определяет широкий круг их практического применения. Оксианионные кристаллы используются в качестве источников кислорода в твёрдотопливных установках, дыхательных аппаратах, технологических материалов в энергетических установках. Процессы разложения происходят на поверхности, однако свойства поверхности изучены недостаточно. Прежде всего, это относится к квантово-химическим расчётам, поскольку именно они являются основой моделирования различных процессов на поверхности. Это связано с тем, что адекватные расчёты весьма трудоёмки и требуют для сложных соединений значительных вычислительных ресурсов.

В настоящей работе расчёты атомной и электронной структуры оксианионных кристаллов выполнены с помощью пакета CRYSTAL09 [1]. В вычислениях использовался базис линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) в рамках теории функционала плотности [2]. Достоинством ЛКАО- базиса, является возможность непосредственного анализа локальных характеристик распределения электронной плотности, как в объёме кристалла, так и на его поверхности (заселённости, атомные заряды). Первопринципное определение кристаллической структуры проводилась с помощью минимизации полной энергии, межатомных сил и смещений. Поверхность кристаллов моделировалась 2D- пластинкой, которая «вырезалась» из 3D- кристалла. Декартовы оси располагались таким образом, что ось Z оказывалась перпендикулярной рассматриваемой поверхности (hkl). Параметр решётки в непериодическом Z- направлении полагался равным 500 Å. Поверхность определялась как совокупность атомных слоёв, свойства которых отличны от объёмных. Популярность этого метода ультратонких плёнок связана с тем, что он позволяет проводить 2D-расчёты, формально оставаясь в рамках 3D- методов зонной теории. Поверхностная энергия рассчитывалась по формуле: $\Delta E_S = (E_{2D} - nE_{3D})/2S$, где E_{2D} – энергия 2D-элементарной ячейки пластинки; E_{3D} – энергия 3D-элементарной ячейки кристалла, $n=N_{2D}/N_{3D}$; N – число формульных единиц в элементарной ячейке; S - площадь основания 2D – элементарной ячейки. Заселенность электронных оболочек атомов и заселенность перекрывания оболочек соседних атомов (заселённость связи) рассчитывалась по схеме Малликена. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась схема Монкхорста–Пака с сеткой 8*8*1. Сходимость всюду не хуже 10^{-8} эВ.

На первом этапе работы проведено исследование структуры поверхности оксианионных кристаллов [3]. Для этого рассмотрены различные поверхности и проведена полная оптимизация их геометрии с различным числом слоёв. На рис. 1 показана структура рассматриваемых в настоящей работе поверхностей для нитратов, хлоратов и перхлоратов щелочных металлов.

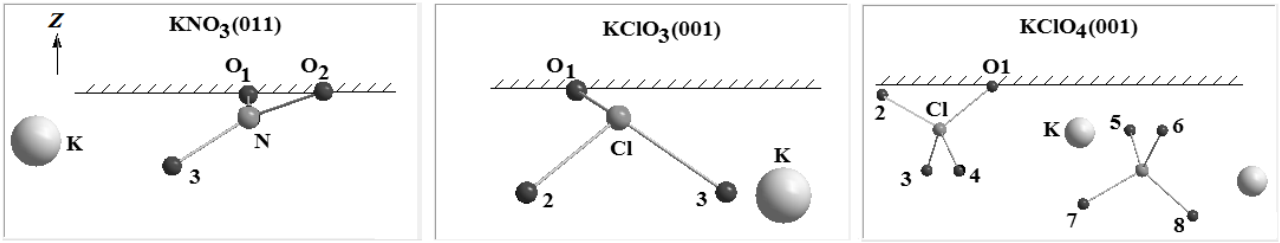


Рис. 1 Структура (hkl)- поверхности оксианионных кристаллов [3]

Верхний поверхностный слой отмечен штрихом. Атомы кислорода пронумерованы. Заселённости перекрывания электронных оболочек для атомов кислорода и металла на порядок меньше внутрианионных, поэтому ковалентные связи внутри аниона показаны линиями. Установлено,

что верхний поверхностный слой нитратов, хлоратов и перхлоратов образован атомами кислорода. Это делает поверхность оксианионных кристаллов активной для процессов термического разложения с выделением кислорода. Взаимодействие окислов с поверхностями хлоратов и перхлоратов обеспечивает каталитическую реакцию разложения с выделением большого количества кислорода.

В результате релаксации атомы на поверхности смещаются, что приводит к изменению межатомных расстояний. Так, для нитрата калия длина связи N-O1 изменяется на $\Delta R_{\text{N-O1,2}}$ = -0.53 пм (уменьшается), а $\Delta R_{\text{N-O3}}$ = +1.08 пм (увеличивается) соответственно (табл. 1 [3]). Значения величин приведены в таблице в соответствии с нумерацией атомов кислорода на рис. 1. Также на поверхности кристаллов происходит изменение электронной структуры относительно объёма.

Таблица 1

MAO_n (*hkl*)	ΔE_S, Дж/м^2	$\Delta R_{\text{A-O}}$, пм	$\Delta P_{\text{A-O}}$, м*e*	ΔQ_{O}, м*e*
KNO_3 (011)	0.188	-0.53 -0.53 +1.08	+10 +10 -11	-14 -14 +32
$KClO_3$ (001)	0.137	-0.67 +1.14 +0.69	+16 -4 -4	-20 +12 +12
$KClO_4$ (001)	0.175	-0.20 -0.68 +0.76 +0.76 -0.51 -0.51 +0.65 +0.42	+14 +18 -11 -11 +13 +13 -1 +4	-19 -47 +19 +19 -14 -14 +21 +13

Энергия поверхности нитрата калия составила ΔE_S= 0.188 Дж/м^2 (табл. 1), заселённость связи N-O1 изменяется на $\Delta P_{\text{N-O1,2}}$ = +10 м*e* (увеличивается), а $\Delta P_{\text{N-O3}}$ = -11 м*e* (уменьшается). Что касается изменения атомных зарядов, то для O1- кислорода он изменяется по модулю на $\Delta Q_{\text{O1,2}}$ = -14 м*e* (уменьшается), а ΔQ_{O3} = +32 м*e* (увеличивается) соответственно. Здесь м*e*=0.001*e*, где *e*- заряд электрона. Общие закономерности для атомов кислорода верхнего слоя поверхности заключаются в следующем: длина связи уменьшается, заселённости перекрывания увеличиваются, а заряды уменьшаются. Для более глубоких слоёв, наоборот: длина связи имеет тенденцию к увеличению, заселённости связи уменьшаются, а заряды увеличиваются.

Различия и общие закономерности в структуре поверхности, заселённостей связей, зарядовых состояниях атомов оксианионных кристаллов проявляются в энергетических характеристиках. На рис. 2 приведена плотность электронных состояний *N(E)* для поверхностей нитратов, хлоратов и перхлоратов в сравнении с объёмной.

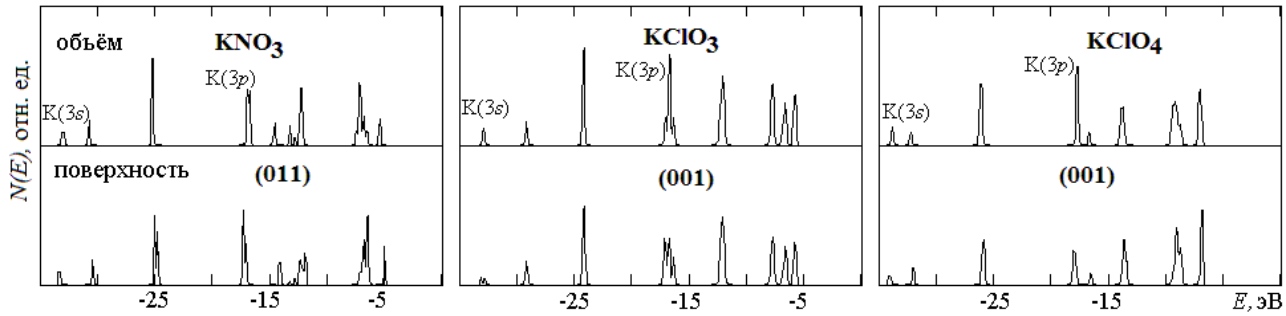


Рис. 2 Плотность электронных состояний *N(E)* для (*hkl*)- поверхности и объёма оксианионных кристаллов [3].

Энергии анионных состояний оксианионных кристаллов смещаются в запрещённую для объёма область больших энергий, тогда как энергии катионных состояний, наоборот, сдвигаются в область меньших энергий. Эти смещения приводят к появлению поверхностных состояний в запрещённой зоне, которые должны проявляться в уширении полос фотоэлектронных спектров.

Список литературы

1.Dovesi R., Saunders V.R., et al. CRYSTAL09 User's Manual, 2010. P. 258

2.Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. pp. 13244-13249.

3.Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные

и нейтронные исследования. 2013. №9 (в печати).

Автор выражает благодарность своему научному консультанту, д.ф.-м.н., Журавлеву Ю.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ

Кузнецов К.Б.

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

Методом растровой электронной микроскопии проведено исследование поверхности образцов на микроскопе Hitachi TM 3000. Использование данного типа микроскопа позволяет вести исследование поверхности без предварительного напыления на образец проводящего слоя. Это в свою очередь позволяет более детально исследовать особенности формирования кристаллитов на поверхности. В таблице 1 и 2 приведены, рассчитанные на основании статистической обработки микрофотографий поверхности, данные по зависимости размера кристаллитов от условий синтеза нитридов титана и циркония соответственно.

Таблица 1.

Зависимость размера кристаллитов от условий высокотемпературного синтеза нитрида титана

№ образца	Температура, ºС	Время, час	Средний размер зерна, мкм
1	1500	1	14.8
2	1700	1	18.3
3	2000	1	23.5
4	1700	0,5	16.7
5	2000	0,5	21.1

Таблица 2.

Зависимость размера кристаллитов от условий высокотемпературного синтеза нитрида циркония

№ образца	Температура, ºС	Время, час	Средний размер зерна, мкм
6	1700	1	19.3
7	2000	1	26.2
8	2300	1	29.9
9	2000	0,5	28.8
10	2300	0,5	29.1

Из вышеприведенных данных видно, что с увеличением температуры и времени выдержки, на поверхности исследуемого материала, происходит увеличение размера формирующихся кристаллитов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю - академику **К.А.Солнцеву**, к.х.н. А.Н. Нечаеву и всем сотрудникам лаб. №27 ИМЕТ РАН

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ИНТЕРФЕЙСА TME/G1 ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Курбанова Э.Д.

Российская Федерация, Институт Металлургии УрО РАН, kurbellya@mail.ru

По данным МД-моделирования термической эволюции ГЦК нанокристаллов Ni, Cu и Pd (нагрев и последующее охлаждение с затвердеванием) трансформации структуры в результате релаксации и достижения минимальной энергии атомных конфигураций подчинялись принципам минимизации полной энергии с учетом воздействия графеновой подложки.

На рисунке 1 представлена конфигурация системы в результате ее термической эволюции от исходного из однослойного графена (200 атомов) с кластером меди (2×25Cu) до температуры T=2300K. Начальная конфигурация при 300K представляла собой равномерное размещение атомов Cu (белые точки) над несмежными гексагонами графена, из атомов C (черные точки). Координаты атомов

даны в нм; (б) xy-проекция верхней части кластера Cu; (в) xy-проекция нижней части. Из рисунка 5а следует, что при температурах близких к 2300К начинается активное испарение атомов Cu и фрагментация металлического кластера.

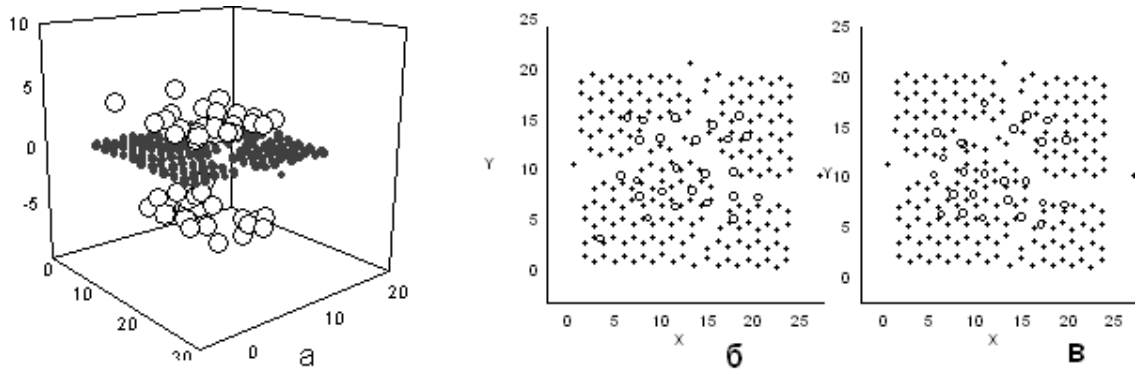


Рис. 1 Формирование гетероструктурной конфигурации интерфейса Cu_{50}/G_1 после термической эволюции исходной системы из однослойного графена (200 атомов) с кластером меди (2×25Cu) до температуры T=2300K. Координаты атомов даны в нм.

Эти процессы отражены двухступенчатым характером температурной зависимости коэффициентов диффузии Cu: первый заметный рост в области 800-1200К (D_{xy} = 0,2-0,4·10^{-4} $см^2/с$) в связи с началом плавления кластера, а затем в области 2000-2300К (D_{xy} > 1,4 ·10^{-4} $см^2/с$) с началом процесса испарения поверхностных атомов (рисунок 2). Коэффициенты теплопроводности в интерфейсах Cu/G, Pd/G, Ni/G увеличиваются в разы по окончании формирования интерфейса (~1000К) по сравнению с таковыми изолированных металлических кластеров [1,2].

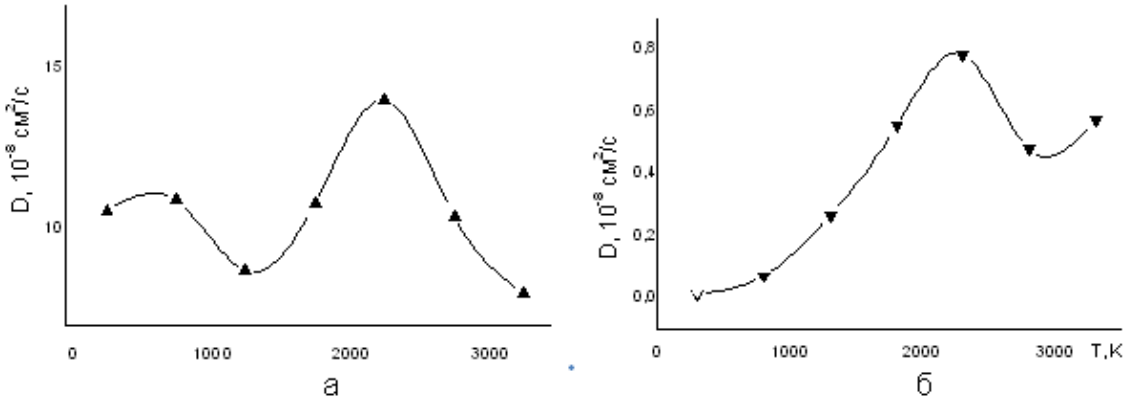


Рис. 2 Температурные изменений коэффициентов диффузии D_{xy} и D_z, характеризующие подвижность атомов углерода в контактном слое графена во всей исследуемой температурной области для системы Cu/G_1: а- в плоскости *XY*, б- в направлении оси *Z*.

Под влиянием даже небольшого нагрева или при слабом взаимодействии атомов металла и графена в контактной зоне в результате регибридизации связей sp^2 в sp^3 происходит взаимная перестройка координаций атомов металла с образованием гофрированной интерфейсной субструктуры (муаре) как суперпозиции двух поверхностных слоев металла и графена с несоразмерными параметрами. На кривых удельной теплоемкости $C_V(T)$ при нагреве кластера на графене в результате регибридизации $sp^2 \rightarrow sp^3$ и формирования новых координаций муаровой структуры в увеличивающейся зоне контакта обнаружено появление дополнительной структуры за основным пиком: для Ni/G и Pd/G вплоть до разрешения малых пиков, а для Cu/G - в виде плеча, учитывая более слабо выраженный эффект гибридизации (рисунок 3). Именно с образованием тетраэдрических координаций sp^3 и с включением в них атомов металла формируется контактная алмазоподобная структура. Локальные координации такой структуры могут быть представлены как кольцевые ринг-кластеры углерода, центрированные на ГПУ-узлах или триангулярных ГЦК-узлах (с тройками атомов С вокруг атомов субстрата).

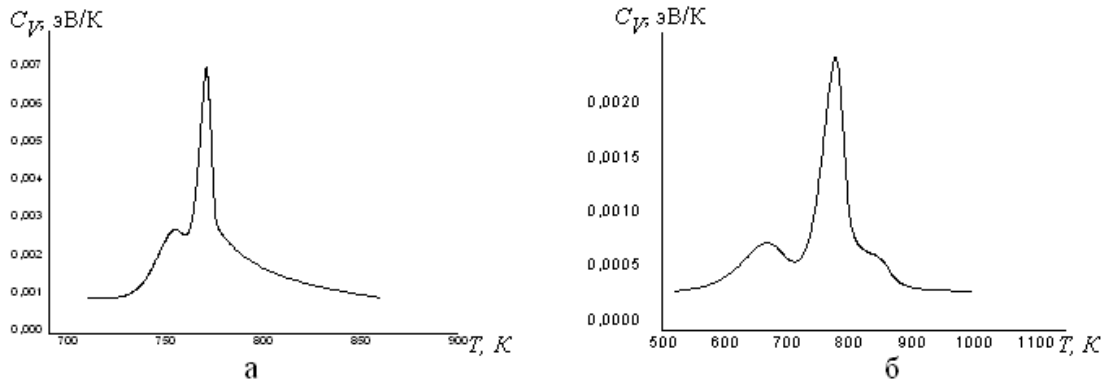


Рис. 3 Температурные зависимости теплоемкости C_V для свободного (а) кластера ГЦК-Cu_{50} и на графеновой подложке (б) при разогреве до 1300К.

Отметим также, что при кристаллизации на графеновой подложке организация структуры нанокластеров Pd_{561} из пяти оболочек не соответствовала таковой ГЦК изолированных нанокластеров и массивных образцов. В нанодиапазоне на разной стадии нагрева и затвердевания она была представлена икосаэдрической и ГПУ-координациями. Оказалось, что сформированные координации не соответствовали таковым для изолированных кластеров с максимально возможной плотностью связей так же и для Ni_{561} на подложке наиболее энергетически стабильна не икосаэдрическая структура, а ГЦК.

Литература

1. N'Diaye A. T., Gerber T., Buss C., Myslivecek J., Coraux J. and Michely T. A versatile fabrication method for cluster superlattices. New Jornal of Physics, 2009, v.11, 103045 (1-9).

2. Xu Z.,M.J. Interface structure and mechanics between grapheme and metal substrates: a first – principles study. Journal of Physics: Condensed Mater, 2010, v.22, 485301(1-12).

Выражаю благодарность д.ф.-м.н. Полухину В.А и д.ф.-м.н. Галашеву А.Е.

Работа поддержана Отделением химии и наук о материалах РАН (проект №12-Т-3-1022).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕНЫ ТИПА ТРЕХФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХМЕРНЫХ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ T-X-Y ДИАГРАММ

Ламуева М.В.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@ipms.bscnet.ru

Трехмерные (3D) компьютерные модели T-x-y диаграмм позволяют находить трехфазные области, внутри которых меняется тип фазового превращения. Смене знака приращения массы каждой из трех сосуществующих фаз трехфазной области T-x-y диаграммы соответствует своя поверхность [1]. Так, изменение типа фазовой реакции в области L+B+R в системе Mo-Zr-V было определено экспериментально [2, с. 441], а с помощью 3D компьютерной модели построена поверхность *abc*, которая соответствует смене роли соединения R в трехфазной реакции с реагента (L+R→B) на продукт (L→B+R) реакции (рис. 1). Эта поверхность нулевого приращения одной из масс ($\Delta m_R=0$) является линейчатой и формируется горизонтальной образующей [3]. Ее можно назвать поверхностью двухфазной реакции, потому что реакция на ней из трехфазной временно становится двухфазной (L→B) в присутствии третьей фазы. Следы от сечения такого рода поверхностей видны на изотермических разрезах (отрезок *ab*, рис. 2,а) и изоплетах (кривая *ab*, рис. 2,б).

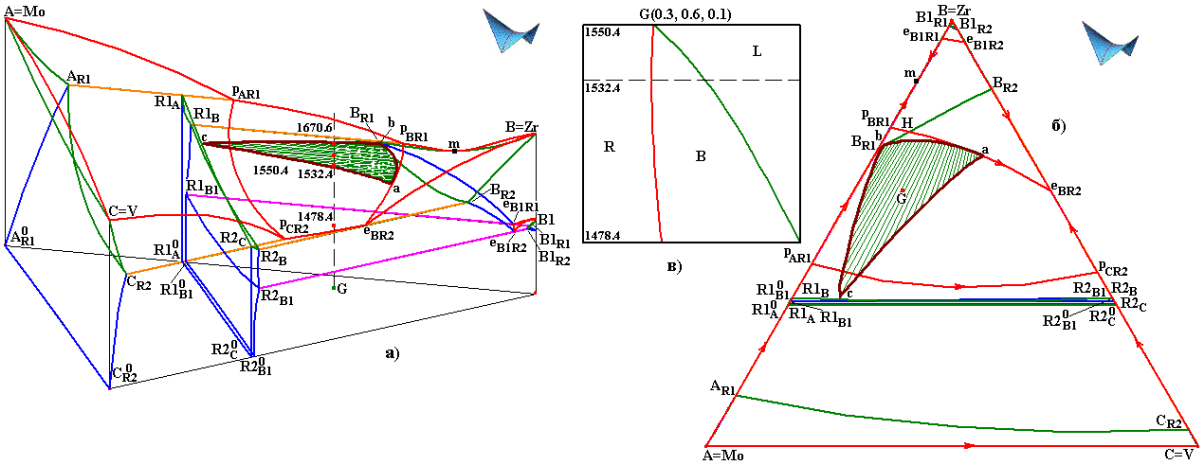


Рис. 1. Трехмерная компьютерная модель T-x-y диаграммы системы A-B-C=Mo-Zr-V с соединениями R1=$ZrMo_2$=R, R2=ZrV_2=R (R1 и R2 образуют твердые растворы) (а), x-y проекция (б), диаграмма материального баланса для сплава G(0.3, 0.6, 0.1) с изменением перитектической реакции L+R→B на эвтектическую L→B+R (Δm_R=0, Δm_L<0, Δm_B>0) при 1532.4°C (в)

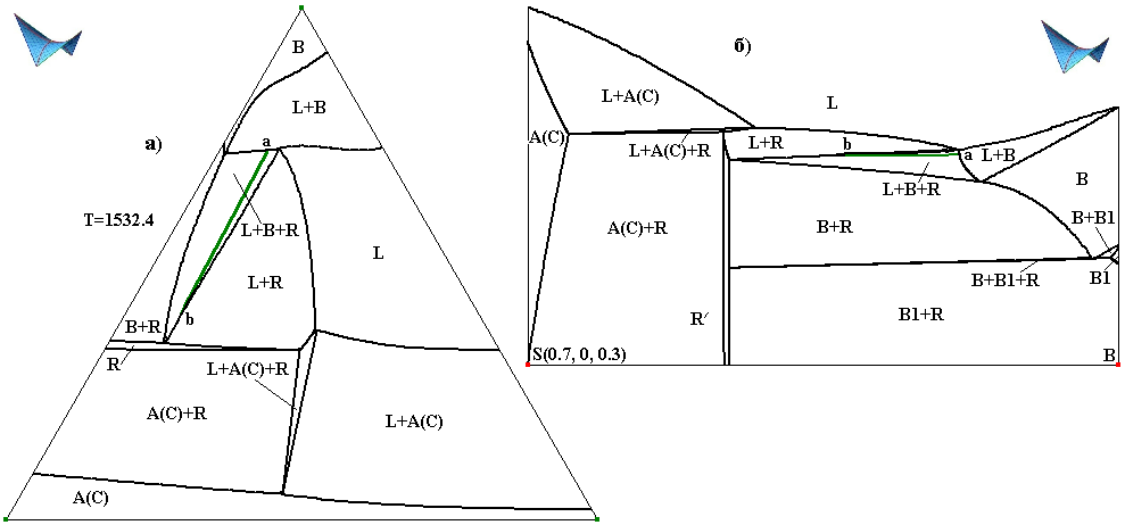


Рис. 3. Изотермический разрез 1532.4°C (а) и изоплета S(0.5, 0, 0.5)-B (б) системы Mo-Zr-V

Смена типа трехфазной реакции оказывает влияние на качественный состав формируемой микроструктуры [3]. Например, отрезок *ab* делит надвое конодный треугольник изотермического разреза системы Mo-Zr-V при 1532.4°C (рис. 2,а) – температуре смены типа реакции сплава G(0.3, 0.6, 0.1) (рис. 1,в). Его кристаллизация начинается при 1670.6°C, когда вертикаль в точке G пересекает ликвидус соединения R (рис. 1,а). Далее она пересекает верхнюю, а затем и нижнюю границы трехфазной области L+B+R, соответственно, при 1550.4°C и 1478.4°C (рис. 1,в). В интервале 1550.4-1532.4°C происходит перитектическая реакция L+R→B с уменьшением массовых долей расплава и R: Δm_L<0, Δm_R<0. Саму поверхность Δm_R=0 вертикаль в точке G пересекает при 1532.4°C. Ниже этой температуры выделяется бинарная эвтектика B+R, а знак Δm_R меняется с минуса на плюс.

О смене типа реакции по линии $p_{AR1}Q$ с минимумом m при 1575°C (рис. 3) в области L+A(C)+R1(R2) говорится в [2, с. 301]. Правда, якобы «конода, соответствующая этому минимуму, является границей между перитектической частью диаграммы и эвтектической». На самом деле, температура этого перехода для разных сплавов не постоянна (1575°C), а меняется по поверхности *abc* (рис. 4,а) двухфазной реакции L→A(C) при $\Delta m_{R1(R2)}$=0 и T=1659.5 (рис. 4,в). Троекратное изменение типа реакции от перитектоидной на эвтектоидную имеет место в области A(C)+R1(R2)+R3 (рис. 4,г) с тремя поверхностями двухфазных реакций, пересекающихся по линии *ab* (рис. 4,б).

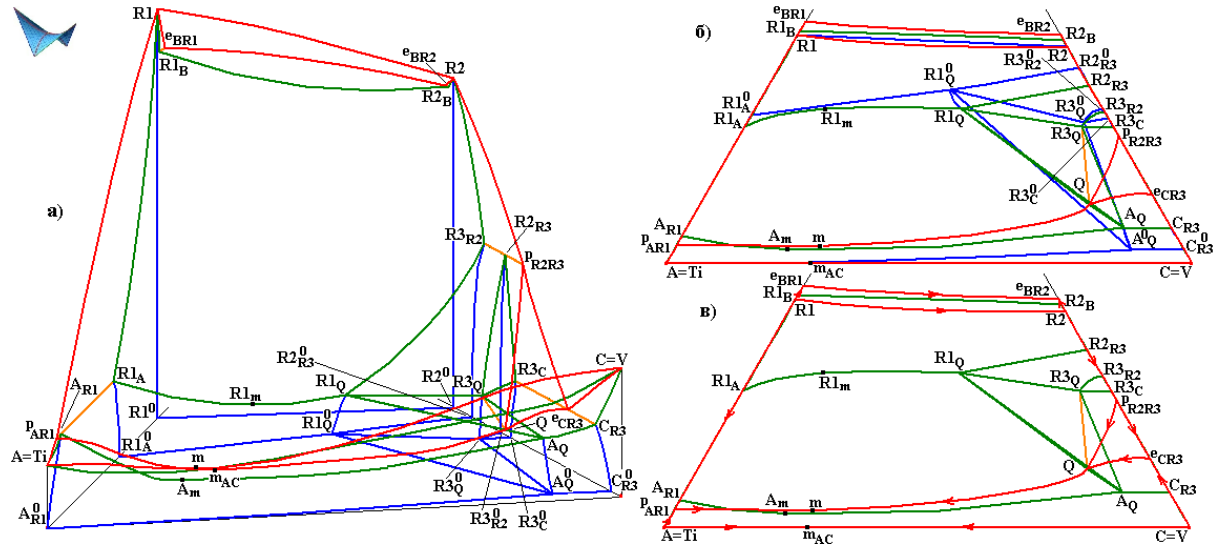


Рис. 2. Трехмерная компьютерная модель T-x-y диаграммы системы A-B-C=Ti-C-V с соединениями R1=TiC, R2=$C_{0.9}$V, которые образуют твердый раствор R1(R2), R3=CV_2 (а), ее x-y проекция (б) и x-y проекция ликвидус+солидус (в)

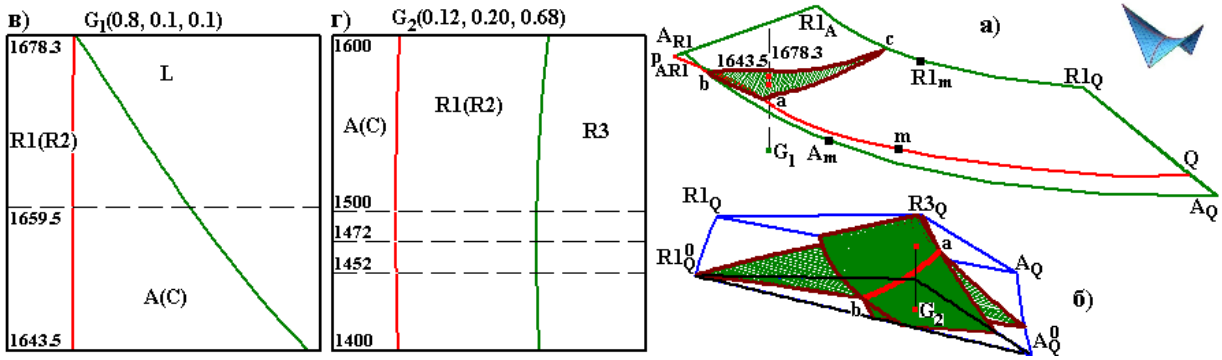


Рис. 4. Диаграммы материального баланса системы Ti-C-V для сплавов G_1(0.8, 0.1, 0.1) (а) и G_2(0.12, 0.20, 0.68) (б), соответственно, с переходом от реакции L+R1(R2)→A(C) к L→A(C)+R1(R2) при 1659.5°C в области L+A(C)+R1(R2) (в) и от реакции R1(R2)+A(C)→R3 к R1(R2)→A(C)+R3 при 1500°C с последующей ее заменой на R1(R2)+R3→A(C) при 1472°C и далее на R3→A(C)+R1(R2) при 1452°C в области A(C)+R1(R2)+R3 (г)

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Domains with the Reaction Type Change in the 3-Phase Regions of the Ternary Salt Systems //Molten Salts. Pennington (New Jersey): Electrochem. Soc. Proc. Volumes. 2004-24. P. 141-150.

2. Еременко В.Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. Киев: Наукова думка, 2011. 664 с.

3. Луцык В.И., Воробьева В.П. Конструирование структуры гетерогенного материала с инвариантным превращением и сменой знака приращения одной из масс трехфазной области //Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 199-203.

Автор выражает благодарность научным руководителям:
д.х.н., профессору Луцыку В.И. и д.ф.-м.н., доценту Воробьевой В.П.

АНАЛИЗ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ДИНАМИКИ РЕШЁТКИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ ГПУ РУТЕНИЯ

Луговской А.В.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСИС», Кафедра Теоретической Физики и Квантовых Технологий, andrey.lugovskoy@gmail.com

Рутений, несмотря на свою редкость, представляет интерес для ряда отраслей промышленности, как в чистом виде, так и в соединениях: производства высокотемпературных термопар, катализаторов, коррозионностойких покрытий. Высокие прочностные характеристики рутения в сочетании с высокой

температурой плавления делают этот металл и его сплавы пригодным для производства жаропрочных конструкционных материалов. Поэтому свойства рутения и сплавов на его основе являются интересными для исследования при экстремальных воздействиях.

Основной мотивацией представленного исследования являются отсутствие данных об упругих свойствах и динамике решётки рутения при высоких давлениях.

Изучения упругих свойств рутения проводится на основе анализа зависимости эффективных упругих постоянных (УП) от давления. Эффективные упругие постоянные кристалла под нагрузкой, с целью учёта вклада нелинейных эффектов и возможности расчёта УП порядка n≥2, выражаются как производные термодинамического потенциала при заданной температуре и внешней нагрузке по компонентам тензора конечных деформаций Лагранжа - $\tilde{C}_{ijkl....} = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^n G}{\partial\eta_{ij}\partial\eta_{kl}..}\right)_0$, где V_0 - объём, соответствующий недеформированному состоянию, G - свободная энергия Гиббса, η_{ij} - компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа [1]. Дана методика расчета эффективных упругих постоянных ГПУ кристалла при гидростатическом давлении, подробно описанная в [2].

В рамках теории функционала электронной плотности (реализация с помощью пакета VASP) рассчитаны уравнение состояния, модуль всестороннего сжатия и упругие постоянные 2 и 3 порядка в интервале давлений 0 – 800 ГПа. Для проверки достоверности результатов были также проведены расчёты упругих постоянных из соотношения напряжение – деформация (закон Гука). Из требования положительной определенности квадратичной формы термодинамического получены стабильности кристалла с гексагональной решёткой к однородным деформациям $\tilde{C}_{11}-\tilde{C}_{12}>0$, $\tilde{C}_{44}>0$, $\tilde{C}_{33}(\tilde{C}_{11}+\tilde{C}_{12})-2\tilde{C}_{13}^2>0$. На основе анализа полученных условий исследована механическая устойчивость ГПУ рутения.

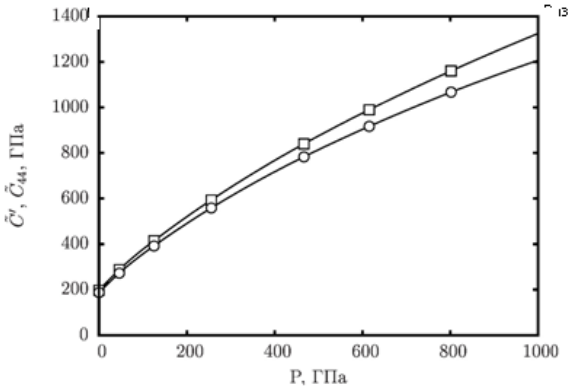


Рис.1 – зависимость упругих постоянных $\tilde{C}_{44}$(квадраты) и $\tilde{C}' = (\tilde{C}_{11}-\tilde{C}_{12})/2$ (круги) от давления.

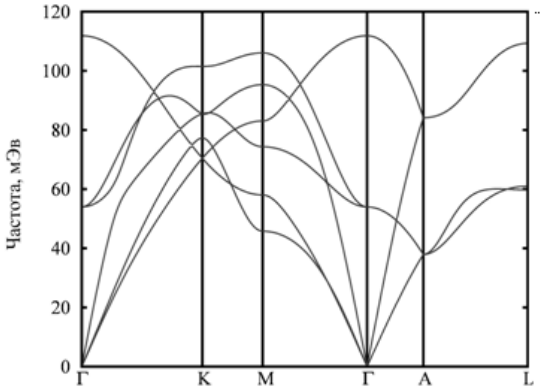


Рис. 2 – Рис.2 Законы дисперсии фононов для ГПУ-рутения при 1000 ГПа.

Для анализа динамики решётки в этом же интервале давлений с помощью метода возмущённого функционала плотности (пакет Quantum ESPRESSO) найдены законы дисперсии фононов в высокосимметричных направлениях в ГПУ рутении. При атмосферном давлении результаты расчета хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. И данными полученными другими методами.

С помощью полученных результатов показано, что в исследованном интервале давлений эффективные сдвиговые УП ГПУ Ru монотонно возрастают (рис. 1) (т.е. смягчения постоянных не наблюдается, и условия устойчивости выполняются в интервале 0 – 800 ГПа). На кривых дисперсии фононов отсутствуют характерное для такого рода переходов смягчение фононных частот вблизи центра зоны Бриллюэна (рис. 2).

Исследования выполнено в рамках проекта, поддержанного грантом Российского Фонда фундаментальных исследований № 10-02-00156-а и Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.A18.21.0893, под руководством профессора, д.ф.-м.н Векилова Ю. Х. и с.н.с., д.ф.-м.н. Красильникова О. М.. Автор также выражает благодарность участнику проекта к.ф.-м.н Белову М. П..

[1] О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов, И.Ю. Мосягин, ЖЭТФ т. 142, вып. 2 (8), 266 (2012)

[2] D.C. Wallace, Sol. St. Phys. 25, 301 (1970).

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА МАГНИЕВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Mg-Sm-Tb

Лукьянова Е.А.

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

Введение. Система Mg-Sm-Tb является перспективной, поскольку на её базе возможно создание новых легких конструкционных материалов, обладающих повышенной прочностью и жаропрочностью. Особенностью системы является то, что самарий – элемент цериевой подгруппы, тербий – элемент иттриевой подгруппы. Согласно диаграмме состояния Mg-Sm-Tb в сплавах этой системы существует область твердого раствора самария и тербия в твердом магнии, которая сужается с понижением температуры [1]. Это предопределяет возможность образования пересыщенного твердого раствора и его последующий распад при старении, что обуславливает повышение прочностных характеристик сплавов подобных систем.

Кинетика старения сплавов системы Mg-Sm-Tb была изучена ранее [2]. В настоящей работе методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы структурные превращения, протекающие при распаде пересыщенного твердого раствора на основе магния.

Материалы и методы исследования. Структурные превращения изучались на двух сплавах Mg-3,05%Sm-8,94%Tb и Mg-4,35%Sm-11,5%Tb, составы которых находятся в пределах области магниевого твердого раствора при температуре закалки 515°С. Закаленные образцы подвергались изотермическому старению при 200, 225 и 250°С продолжительностью до 128 ч.

Трансмиссионная электронная микроскопия образцов осуществлялась на электронном микроскопе JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Утонение образцов сплавов для наблюдения их в микроскопе осуществляли струйной электролитической полировкой в 1%-ном растворе $HClO_4$ в спирте или ионной бомбардировкой.

Результаты экспериментов и их обсуждение. В закаленном состоянии признаков распада пересыщенного твердого раствора на основе магния не наблюдалось, о чем свидетельствовало отсутствие видимых выделений в структуре и сверхструктурных рефлексов на электронограммах изучаемых сплавов.

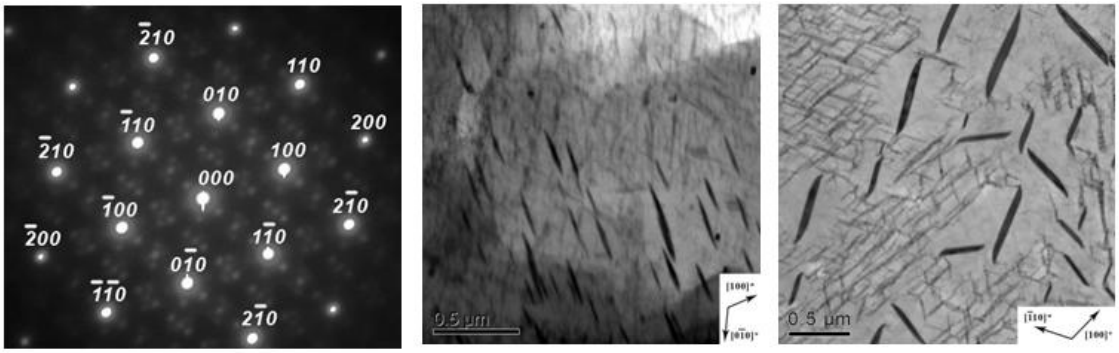
При старении 200°С, 2 ч, при котором становится заметным незначительное увеличение твердости и снижение удельного электросопротивления, в структуре можно было видеть выделение дисперсных интерметаллидных фаз только по границам зерен. Дифракционная картина свидетельствовала об упорядочении ближнего порядка по типу Mg_3Cd. Упорядочение такого типа характерно для распада пересыщенного твердого раствора в двойных сплавах Mg-Tb [3].

Старение по режиму 200°С, 8 ч, соответствующее началу второй стадии роста твердости, привело к укрупнению интерметаллидных кристаллов по границам зерен, при этом выделения в теле зерна, как и при старении 200°С, 2 ч, не наблюдались, однако выявлялся матричный контраст деформационного происхождения, указывающий на развитие распада магниевого твердого раствора. На электронограмме, соответствующей базисной плоскости обратной магниевой решетки, сверхструктурные рефлексы располагались в виде «косых крестов» (рис. 1 а), что указывало на образование фазы с орторомбической решеткой [3], ориентированной относительно матрицы тремя симметричными способами с осью симметрии, совпадающей с гексагональной осью кристаллической решетки магниевого твердого раствора. Другие электронограммы показали присутствие слабых тяжей, совпадающих со следами базисных плоскостей обратной решетки. Это свидетельствовало об образовании зон Гинье-Престона, свойственных магниевым сплавам с редкоземельными металлами цериевой подгруппы. Следовательно, можно было сделать вывод, что самарий в незначительной степени также приводит к распаду магниевого твердого раствора.

При повышении температуры старения до 225°С распад магниевого твердого раствора происходит как по границам, так и в теле зерна, с образованием той же орторомбической фазы. Сопоставление микроструктур с соответствующими микродифракциями показал, что пластинки выделившихся частиц располагаются большими плоскостями по призматическим плоскостям магниевого твердого раствора. В структуре наблюдались частицы с размытыми и с четко отчерченными границами (рис. 1 б). Наличие тяжей на электронограммах от участков, содержащих частицы с размытыми границами, образовавшимися при распаде магниевого твердого раствора после старения 225°С, 32 ч, дает основание предполагать, что на этой стадии распада когерентная связь между их кристаллическими решетками сохраняется. Для частиц с четко очерченными границами

можно было считать, что когерентная связь их кристаллической решетки с кристаллической решеткой матрицы отсутствует.

На стадии разупрочнения сплавов по режиму 250°С, 64 ч в структуре по-прежнему наблюдалось совместное присутствие частиц с размытыми и четко очерченными границами, однако размеры и количество частиц с четко очерченными границами увеличились. Оба типа частиц имели симметрию третьего порядка вокруг гексагональной оси магниевого твердого раствора (рис.1 в). Согласно электронограммам с большим числом сверхструктурных рефлексов, располагающихся на меньшем расстоянии друг от друга, на плоскостях между базисными плоскостями обратной решетки магниевого твердого, частицы с четко очерченными границами – это фаза, имеющая более сложную кристаллическую решетку, чем орторомбическая фаза.



а) б) в)

Рис. 1 Электронограмма структуры сплава Mg-4.35%Sm-11.5%Tb после старения 200°С, 8 ч (а) и электронные микрофотографии структур сплаваMg-3.05%Sm-8.94%Tb после старения 225°С, 32 ч (б) и после старения 250°С, 64 ч (в).

Поскольку в равновесии с магниевым твердым раствором находятся фазы $Mg_{24}Tb_5$ и $Mg_{41}Sm_5$, а на более ранней стадии распада магниевого твердого раствора образуется метастабильная орторомбическая фаза, характерная для распада в двойных сплавах Mg-Tb, можно считать, что крупные частицы с четкими границами принадлежат равновесной фазе $Mg_{24}Tb_5$. На это также указывает характер расположения сверхструктурных рефлексов на электронограммах. Рентгеновским методом, однако, удалось выявить присутствие в структуре сплавов как фазы $Mg_{24}Tb_5$, так и небольшого количества равновесной фазы $Mg_{41}Sm_5$ двойной системы Mg-Sm.

Выводы. Распад пересыщенного твердого раствора на основе магния в сплавах, содержащих тербий и самарий при отношение %Tb : %Sm = ~2,5 в пределах их совместной растворимости, по характеру кинетики и фазовым превращениям в основном такой же, как и в двойных сплавах Mg-Tb. Можно предполагать, что присутствующий в тройных сплавах самарий в значительном количестве входит в продукты распада магниевого твердого раствора, характерные для сплавов Mg-Tb, и тем самым оказывает влияние на кинетику и упрочнение при старении.

Список литературы

1. Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Лукьянова Е.А., Королькова И.Г., Поликанова А.С. Исследование фазовых равновесий в богатых магнием сплавах системы Mg-Sm-Tb в твердом состоянии // Металлы. 2010. №4. С. 99-106.

2. Лукьянова Е.А Исследование структуры и свойств системы Mg-Sm-Tb // Сборник статей VI российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, 2009, С. 44-47.

3. Рохлин Л.Л., Тарытина И.Е. Исследование распада пересыщенного твердого раствора в сплаве магния с 23 масс.% тербия. ФММ. 1985. Т.59. №6. С.1188-1193.

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

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В СПЛАВЕ МОЛИБДЕН-ТАНТАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АЭС С ИСП

Мансурова Е.Р.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), katrina.ssh@gmail.com

Для количественного определения содержания примесей был использован метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП). Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой фирмы Жобен Ивон Хориба (Франция-Япония), модель “УЛЬТИМА 2”.

Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы, особенно спектральных помех, возникающих при вводе в плазму элементов, обладающих многолинейчатым спектром. Эта задача решается путем отделения элемента основы, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта).

Наиболее простой и эффективный способ устранения таких помех — использование другой “свободной” спектральной линии, поэтому требуется тщательный выбор аналитических линий для определения конкретных элементов. Выбор длин волн для определения элементов-примесей включал рассмотрение тех спектральных линий, которые обеспечивали подходящие пределы обнаружения и требовали минимум поправок на фон и перекрывание спектральных линий. Предварительный выбор аналитических линий проводили, используя атласы эмиссионной спектроскопии. Из рассмотрения исключались длины волн анализируемых элементов, если они расположены ближе 0,05нм к линии элемента матрицы.

Влияние матричного элемента при определении примесей заключается в изменении характера спектров анализируемых элементов, наложении спектральных линий, появлении сплошного фона. Существенным фактором является и выбор концентрации молибдена в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка – распылитель.

АЭС с ИСП — разрушающий метод, аналит должен быть переведён в раствор.

Разбавленные кислоты не растворяют сплавы молибдена. Из концентрированных кислот на них действует только азотная кислота. Но так как последняя, как и другие окислители, пассивирует молибден, то окисление ею происходит очень медленно. (Умеренно концентрированная азотная кислота реагирует с молибденом энергичнее, чем очень концентрированная). Молибден окисляется также нагретой почти до кипения концентрированной серной кислотой. Энергичнее действуют царская водка, а также смеси азотной кислоты с фтористоводородной или серной кислотами.

Для растворения образца была выбрана смесь азотной и хлористоводородной кислот (1:3), так как эта среда является наиболее оптимальной, как для переведения исследуемых сплавов в раствор, так и для удержания определяемых элементов и матричного элемента (молибдена) в растворе. Указанная смесь кислот является наиболее благоприятной и для метода АЭС с ИСП.

Во избежание ошибок градуирование прибора проводили по растворам, имитирующим матричный и кислотный состав проб.

Для переведения образцов в раствор и приготовления стандартных растворов использовали осч кислоты - HNO_3 (Химмед) и HCl (СигмаТек); дважды перегнанную воду; растворы многоэлементных стандартов производства Merck. Для хранения растворов применяли одноразовую посуду из полиэтилена и полипропилена: пробирки объемом 50 мл. Перед использованием пробирки вымачивали 4–5 дней в 5%-ной HNO_3, а затем промывали дважды перегнанной водой.

Навески образцов массой 5-10 мг растворяли в 3 мл смеси азотной и хлористоводородной кислот (1:3) при слабом нагревании в пробирках ёмкостью 50 мл. Затем проводили разбавление раствора, используя 2н HCl. Экспериментально было установлено, что это оптимальная концентрация кислоты, необходимая для удержания матричного элемента Mo в растворе.

Анализ проб проводился по программе, разработанной для определения примесных элементов на фоне молибдена. Величина относительного стандартного отклонения (Sr) не превышает 0,15.

Для подтверждения правильности полученных результатов определения таких элементов как Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn проводили их сравнение с результатами полученными методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами.

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой был исследован химический состав сплавов по примесям. В результате проведённых исследований была разработана

методика определения примесей (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu , Fe, Hf, Mn, Nb , Ni, Pb, Sb, Ta, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn, Zr) в сплавах молибден-тантал методом АЭС с ИСП без предварительного отделения основы. Это позволило экспрессно проводить анализ образцов и определять в них примеси, начиная от 10^{-3} % и выше, с хорошими метрологическими характеристиками (Sr ≤0,15).

Автор выражает благодарность Волченковой В.А и Григоровичу К.В.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ ВАКАНСИОННОЙ ПОРЫ

Маркидонов А. В.

Россия, Филиал Кузбасского государственного технического университета в г. Новокузнецке, markidonov_artem@mail.ru

Известно, что воздействие концентрированных потоков энергии при корпускулярном или лазерном излучении на кристаллические структуры приводит к образованию точечных дефектов, при этом их концентрация может значительно превосходить равновесную концентрацию. Основным механизмом релаксации метастабильных ансамблей таких дефектов является нуклеация и кластеризация, и, в частности, образование пор из пересыщенного раствора вакансий. Образование пор может приводить к изменению механических свойств материала, а также его объема.

Так, например, известно, что при радиационном облучении материала наблюдается его распухание (свеллинг), что является одной из основных причин выхода из строя конструкций, эксплуатирующихся в условиях ионизирующих излучений. Распухание обусловлено развитием радиационной пористости вследствие распада пересыщенного раствора вакансий в металле. Движущей силой дальнейшей диффузионной эволюции вакансионных пор является стремление к уменьшению свободной поверхности.

Воздействие концентрированных потоков энергии также может приводить к формированию ударных волн, получивших название послекаскадных [1]. Их возникновение обусловлено различием между временем термализации атомных колебаний в некоторой конечной области и временем отвода из нее тепла. В результате резкого расширения сильно разогретой области формируется почти сферическая ударная волна.

Целью настоящей работы является исследование влияния послекаскадных ударных волн на процессы диффузионной эволюции пор.

Рассматриваемые в работе явления отличает малый размер исследуемых областей, что затрудняет прямые наблюдения. Поэтому наиболее рациональным видится использование методов компьютерного моделирования. В качестве метода компьютерного моделирования был выбран метод молекулярной динамики. Исследование проводилось с помощью пакета XMD [2]. В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовался потенциал Джонсона, рассчитанный в рамках метода погруженного атома [3]. Шаг интегрирования равнялся 5 фс. Температура расчетной ячейки задавалась путем присвоения атомам случайных скоростей в соответствии с распределением Максвелла-Больцмана для указанной температуры. Моделирование проводилось при постоянной температуре. Для сохранения температуры расчетной ячейки использовался термостат Андерсена [4].

Моделируемый кристаллит золота имел форму параллелепипеда. Вдоль всех его направлений задавались периодические граничные условия. Для создания поры в кристаллической структуре задавалась сфера с некоторым радиусом. Затем центр сферы совмещался с одним из узлов решетки, и удалялись все атомы, попадающие в эту сферу. После удаления атомов осуществлялась структурная релаксация расчетной ячейки до прихода системы в состояние с минимальной энергией. Волны создавались путем присвоения атомам, расположенным на границе расчетной ячейки, скорости вдоль направления $<1\bar{1}0>$.

После выполнения заданного количества шагов компьютерного эксперимента следовала структурная релаксация системы при 0 К. Для визуализации получившейся структуры использовался визуализатор наложения плотноупакованных рядов, состоящий из линий, соединяющих атомы в трех плотноупакованных направлениях.

Проведенное исследование показало, что при начальной температуре расчетной ячейки 300 К ударная волна инициирует перестройку одиночной поры, состоящей из 38 вакансий, в сдвоенный тетраэдр дефектов упаковки. Причем часть вакансий отщепляется от поры, образуя малый тетраэдр, а на месте поры образуется тетраэдр большего размера. Данное отщепление вакансий инициирует ударная волна, поэтому малый тетраэдр располагается перед большим тетраэдром по ходу

распространения волны. При 600 К ударная волна вызывает смещение поры, против хода своего распространения.

При прохождении ударной волны через пору, состоящую из 337 вакансий, крайние атомы, образующие поверхность поры, выбиваются на расстояния, превышающую ее радиус. В результате чего от поры отщепляется третья часть вакансий, которые начинают смещаться в направлении, противоположном направлению распространения волны. Перемещение осуществляется за счет того, что волна перекидывает атомы от одного края поры до другого. При этом если температура расчетной ячейки составляет 300 К, то «родительская» пора остается на месте (см. рис. 1), а в случае температуры равной 600 К она начинает разрушаться (см. рис. 2). Разрушение поры, по-видимому, происходит в результате того, что последующие волны отщепляют все новые вакансии, тем самым дробя пору. Также надо отметить, что при 600 К от «родительской» поры отщепляется большее количество вакансий после прохождения волн, чем при температуре 300 К. Часть отщепленных вакансий может образовывать фрагменты тетраэдров дефектов упаковки.

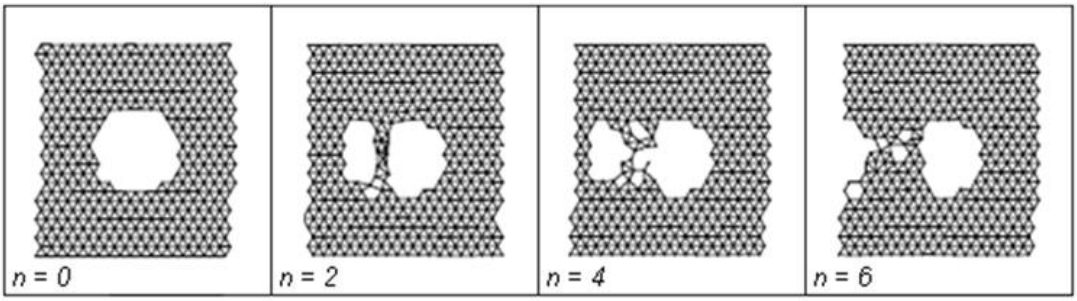


Рис. 1. Структурные изменения поры, состоящей из 337 вакансий, в зависимости от числа ударных волн (n), прошедших через расчетную ячейку. Температура расчетной ячейки 300 К. Волны распространяются слева направо относительно рисунка

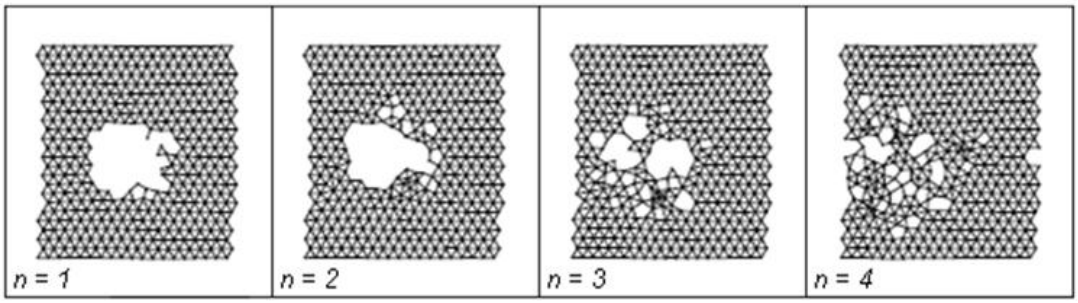


Рис. 2. Структурные изменения поры, состоящей из 337 вакансий, в зависимости от числа ударных волн (n), прошедших через расчетную ячейку. Температура расчетной ячейки 600 К. Волны распространяются слева направо относительно рисунка

Описанные в настоящей работе эксперименты свидетельствуют о том, ударные послекаскадные волны могут вызывать растворение вакансионной поры. В связи с тем, что данный процесс инициирован высокоскоростными кооперативными атомными смещениями, то будем называть его динамическим растворением.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Старостенкову М.Д.,
за ценные замечания при выполнении работы

Литература

1. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук. 2008. Т.178. №9. С.991-1001.

2. XMD – Molecular Dynamics for Metals and Ceramics // [Electronic resource]. Mode of access : http://xmd.sourceforge.net/about.html.

3. Johnson R.A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals // Physical Review B. 1988. V.37. №8. P.3924-3931.

4. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // Journal of Chemical Physics. 1980. V.72. №4. P.2384-2394.

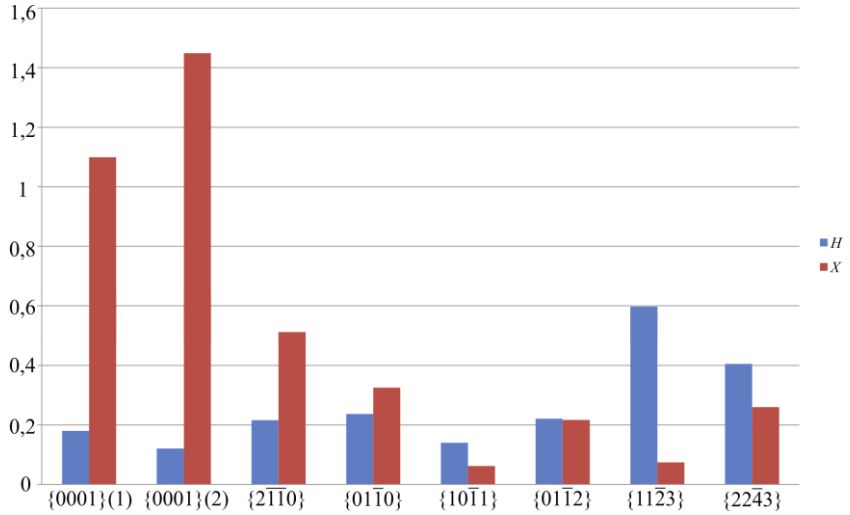
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЦС ДЛЯ РАСЧЁТА ГЛАВНЫХ ГРАНЕЙ (ПРОСТЫХ ФОРМ) САПФИРА

Маслов В.Н.

Россия, Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, maslov_vn@hotmail.com

Решение вопросов теоретического расчета огранения кристаллов имеет большое фундаментальное и практическое значения. Существует ряд работ по изучению огранения реальных кристаллов корунда. Наиболее подробно изучалось огранение монокристаллических стержней сапфира, выращенных способом Степанова [1]. В этой работе получены следующие соотношения размеров граней на боковой поверхности цилиндрического стержня **c** $\{0001\}$ > **r** $\{10\bar{1}1\}$ > **a** $\{11\bar{2}0\}$ как 8:4:1. Помимо огранения реальных кристаллов, существуют также работы с расчетами теоретического огранения. В [2] приведены данные квантового расчета – **c** $\{0001\}$ > **m** $\{10\bar{1}0\}$ > **R** $\{10\bar{1}2\}$ > **a** $\{11\bar{2}0\}$ > **r** $\{10\bar{1}1\}$. Видно, что теоретический расчет не совпадает с данными, полученными в результате эксперимента.

Любалиным М.Д. в его работе [3] был предложен математический аппарат для теории периодических цепей связей (ПЦС) [4]. В работе [3] вводятся параметры ненасыщенности связей (H) и атомной шероховатости поверхности (X).



В данной работе выполнен расчет параметров H и X для решетки α-Al_2O_3 (рис.1). Показано, что наиболее энергетически выгодными гранями являются c, r и a. Количественное соотношение ненасыщенности (H) для ведущих граней близко к c > r > a как 4:3:2. Таким образом, расчет решетки корунда по теории ПЦС удовлетворительно описывает последовательность проявления граней, хотя количественные характеристики существенно отличаются. Приближающиеся к нулю значения параметра X, показывает, что плоскость структурного ромбоэдра r является сингулярной гранью.

Стоит отметить, что на кристаллах корунда выращенных раствор-расплавным методом, а так же на природных кристаллах наблюдаются другие последовательности развития граней. Это может говорить о том, что на огранение кристаллов корунда оказываю влияние примеси других атомов и среда кристаллообразования. В тоже время, результаты расчета по методу ПЦС наиболее близки к огранению кристаллов чистого α-Al2O3, выращенного из собственного расплава в нейтральной атмосфере.

[1] Ю.Г. Носов, С.И. Бахолдин, В.М. Крымов Журнал технической физики, 2009, Т.79 №2, с. 76-82.

[2] I. Manassidis, M.J. Gillan. Journal American Ceramic Society, 1994, 77[2], p. 335-338

[3] М.Д. Любалин. Рост кристаллов в расплаве. Кристаллографический анализ и эксперимент. СПб.: Наука, 2008. 390с.

[4] П. Хартман. Рост кристаллов, 1967, №7, с. 8024-8035.

Научный руководитель работы - к.ф.м.н. Бахолдин Сергей Иванович.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ В ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЙ КАРКАС

Михайловский К.В.

Россия, ФГБОУ ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана, konst_mi@mail.ru

В настоящее время в рамках ракетно-космической техники развивается направление по проектированию и созданию многоразовых космических аппаратов (МКА) как орбитального, так и суборбитального класса. К конструкциям и материалам современных, проектируемых орбитальных МКА предъявляются повышенные требования по надежности во время эксплуатации. Кроме того, материалы, применяемые для создания теплонагруженных элементов орбитального МКА должны быть работоспособны при воздействии значительных нестационарных тепловых потоков в окислительной и эрозионной среде, силового напора, вибрационных и акустических нагрузок.

Одними из самых перспективных материалов для теплонагруженных элементов орбитальных МКА являются углерод-керамические композиционные материалы (УККМ), сочетающие в себе высокие механические свойства с высокой термической и окислительной стойкостью. УККМ представляет собой углеродный каркас и комбинированную матрицу, состоящую из углеродной и керамической составляющей. Углеродную составляющую матриц УККМ можно получить жидкофазными методами с помощью пропитки с последующим пиролизом и карбонизацией, а также газофазными методами осаждения (изотермическим, термоградиентным, бароградиентным, импульсным). В качестве прекурсоров по жидкофазной технологии применяют термореактивные смолы и пеки. Использование термореактивной фенольной, фурановой и полиимидной смол с последующей полимеризацией при температурах 400–500 К и карбонизацией при 1250–1350 К позволяет получить аморфный изотропный углерод структура которого сильно зависит от конечной температуры процесса. Выход углерода обычно равен не более 45%. Для управления пористостью углеродной составляющей матрицы обычно используют несколько циклов пропитки и карбонизации. В качестве прекурсоров для производства углеродной составляющей матрицы газофазным методом широко применяют метан, пропан и другие. Выбором температуры и давления во время химического разложения газообразных соединений можно регулировать кристаллическую структуру углерода.

Керамическую составляющую матрицы рационально получать газофазным осаждением путем разложения прекурсоров в пористой структуре и на поверхности нагретой заготовки из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). В процессе производства практически не происходит уменьшение физико-механических характеристик углеродного каркаса и конечного КМ по сравнению, например, с жидкофазными методами, где во время процесса возникает деградация углеродного волокна с образованием карбида кремния на стадии взаимодействия расплавленного кремния с углеродом волокна.

Однако, газофазное осаждение, также как и остальные технологические процессы, зависит не только от температуры и давления, но и от характеристик подложки, размера пор в углеродном каркасе и, как следствие, производство однородной керамической матрицы является очень трудной технологической задачей. Очевидно, что необходимо обеспечивать оптимальные параметры осаждения для гарантии минимального времени насыщения с нужными характеристиками по качеству и однородности матричного материла. Причем оптимальные параметры необходимо выбирать на основе математического моделирования.

Ряд научных коллективов в США, Японии, Франции, Германии, а также России занимались различными аспектами математического моделирования газофазной технологии. В основном исследовали или процессы тепло- и массообмена в камере реактора с учетом кинетики осаждения, или процессы изменения пористой структуры простой геометрической формы во время осаждения [1–3]. Рассматривались, преимущественно, одномерные и двумерные модели, базирующиеся на уравнениях Навье-Стокса.

На основе вышесказанного, настоящая работа нацелена на разработку систем математических моделей, которые позволяют спрогнозировать и адаптировать технологические параметры процесса газофазного осаждения на стадии окончательного производства деталей и конструкций из УККМ. Комплексный подход, предлагаемый в работе, заключается в поэтапном рассмотрении различных иерархических уровней процесса осаждения – макро и микро. Базируясь на данных по структурным и порометрическим исследованиям, в работе предлагается построение ряда представительных элементов объема.

Анализ пористой структуры исходного УУКМ и конечного УККМ проводился с использованием метода эталонной контактной порометрии, который сводится к измерению равновесной кривой относительного влагосодержания между эталонами и исследуемым образцом. По интегральной порометрической кривой с высокой точностью можно получить информацию о пористости образца, истинной плотности материала (за вычетом пористости), среднем радиусе пор, дифференциальной функции распределения объема пор по радиусам, интегральной и дифференциальной функциях распределения удельной поверхности по радиусам. Помимо порометрических исследований, в настоящей работе проведены микроструктурные исследования на шлифах образцов материала УУКМ и конечного УККМ. В результате данных исследований, на основе метода осреднения и выделения структурной ячейки удалось построить представительные микрообъемы исходного УУКМ для последующего математического моделирования процесса газофазного осаждения матрицы.

Математическая модель процесса включает в себя уравнения течения многокомпонентной газовой смеси с описанием протекания гетерогенных химических реакций на макро и микроуровне и уравнения сопряженного теплообмена в системе со сложной геометрией, а также в поровом пространстве. Математический аппарат базируется на уравнениях Навье-Стокса для многокомпонентной реагирующей газовой смеси, а также на уравнениях химической кинетики (в частности, учитывает уравнение Аррениуса на реакционных поверхностях). Моделирование осуществляется в трехмерной нестационарной постановке.

Предлагаемый в работе подход позволяет моделировать процессы газофазного осаждения керамических матриц различного типа, а также углеродных матриц в пористые углеродные волокнистые каркасы различной структуры (рисунок).

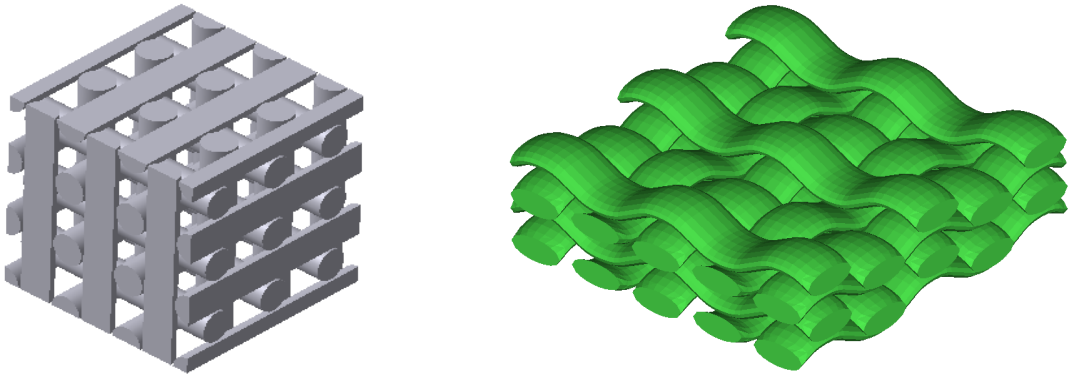


Рис. Геометрическая модель тканого (справа) и стержневого (слева) углеродного каркаса

В процессе моделирование решается ряд задач: задача сопряженного теплообмена в газофазном реакторе с заготовкой из УУКМ при осаждении матрицы; задача массообмена в реакционном пространстве газофазного реактора; задача тепло- и массообмена на микроуровне в поровом пространстве материала. В итоге путем численного моделирования особенностей массообмена удается выявить характер и степень равномерности осаждения керамической матрицы на стенках порового пространства.

Путем сопоставления данных расчета по заполнению порового пространства материала с результатами экспериментальных исследований пористой структуры УККМ показано, что разработанные математические модели позволяют с необходимой степенью точности рассчитывать тепло- и массообмен в газофазных реакторах и, как следствие, обосновывать технологические параметры для производства деталей из УККМ с заранее прогнозируемыми свойствами.

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.т.н., профессору Резнику Сергею Васильевичу за консультацию при выполнении данной работы.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-6573.2013.3.

Литература

1. Delhayes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 641–657.

2. Hüttinger K.J. CVD in hot wall reactors-the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions // Advanced Materials. – 1998. – Vol. 4. – P. 151–158.

3. Li H.J., Bai R.C. Numerical simulation of chemical vapor infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 2937–2950.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ТРИП-СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Недбайло А.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, artnedbailo@gmail.com

В последние годы ТРИП-стали являются объектом пристального внимания исследователей ввиду уникального сочетания их механических свойств – высокого предела прочности и большого однородного удлинения. Известно, что данное сочетание свойств обусловлено их микроструктурой, которая включает феррит, бейнит и метастабильный остаточный аустенит, частично превращающийся под нагрузкой в мартенсит.

По мнению ряда исследователей [1,2], для более четкого понимания зависимости свойств многофазной ТРИП-стали от ее микроструктуры, необходимо определить, как напряжения распределяются между отдельными ее компонентами. Для этого применяется метод дифракции отраженных электронов (ДОЭ), который позволяет изучить изменения в микроструктуре и текстуре ТРИП-стали и получить более детальное представление о характере ее деформации и превращения при небольших напряжениях.

Высокая разрешающая способность ДОЭ позволяет точно описать структурные составляющие в микромасштабе с определением микроструктуры и кристаллографической текстуры, а также ориентаций внутри отдельных зерен.

Проведенные исследования [1,2] показывают, что пластическая деформация происходит главным образом около границ ОЦК фазы, в то время как остаточный аустенит сохраняется практически недеформируемым, частично превращаясь в мартенсит. Хорошее однородное удлинение ТРИП-сталей является следствием их поведения при деформации, при котором превращение остаточного аустенита не влияет напрямую на пластичность, а контролирует распределение напряжений в более мягких матрицах бейнита и феррита.

Литература:

1. Petrov R., Kestens L. et. al. Microstructure and texture of lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique // Materials Science and Engineering A, 2007, vol.447, p. 285-297.

2. He Y., Godet S., Pascal J.J., Jonas J.J., Crystallographic features of the γ-to-α transformation in a Nb-added Transformation-induced plasticity steel // Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, vol. 37A, p. 2641-2653.

3. Филлипов М.А., Литвинов В.С., Немировский Ю.Р. Стали с метастабильным аустенитом. М: Металлургия, 1988.

Работа выполнена под руководством д.т.н., профессора В.Ф. Терентьева, которому автор выражает благодарность.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Никитенко О.А.

Россия, ФГБОУ ВПО «МГТУ имени Г.И. Носова», olganikitenko@list.ru

Перспективным, высоко востребованным направлением в современном развитии индустрии является получение сталей и сплавов с нанокристаллической (НК) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой. Значительный интерес к последним обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства отличаются от свойств крупнозернистых аналогов [1]. Как известно, формирующаяся в процессе больших деформаций микроструктура контролирует механическое поведение материала и определяет весь комплекс механических свойств полуфабриката [2]. Особенно важно знать при этом количественные характеристики структурных элементов. Однако описать количественно НК и УМЗ структуру довольно сложно, что связано с малым размером структурных элементов и, как следствие, необходимостью использования растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного анализа [3], дающих большие увеличения. Известно, что для получения достоверной количественной информации о микроструктуре таких объектов необходим полный охват всей площади поверхности исследуемого образца, что представляет собой длительную и трудоемкую операцию. При этом результаты ПЭМ и РЭМ носят

локальный характер. Кроме того, при оценке гетерогенных НК и УМЗ структур могут возникнуть трудности, связанные с присутствием одновременно нескольких структурных составляющих.

Очень мощным инструментом в этом отношении выступает программа Thixomet PRO, которая позволяет повысить качество обрабатываемых изображений, провести склеивание смежных полей зрения (изготовление панорамы), произвести распознавание сложных металлургических структур и их количественное описание. Поэтому разработка и развитие методики проведения количественного анализа НК и УМЗ микроструктуры с использованием программы Thixomet PRO с применением статистической обработки данных представляется весьма целесообразной и актуальной задачей. Целью работы является адаптация программного продукта Thixomet PRO для определения количественных характеристик УМЗ структуры, формирующейся в процессе больших деформаций методом равноканального углового прессования (РКУП) низко- и среднеуглеродистой конструкционной стали марок 20 и 45. Процесс РКУП реализовывался по известной схеме [2] при температуре 400 °С. Микроструктура после РКУП была исследована с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV. Полученные РЭМ изображения были адаптированы к программной среде Thixomet PRO, предназначенной для работы с изображениями, полученными методом световой микроскопии, и проанализированы с выводом количественных характеристик структурных элементов. Специализированных программ для определения количественных характеристик НК и УМЗ микроструктуры в среде Thixomet PRO не имеется, поэтому анализ был выполнен в режиме ручных измерений. Алгоритм проведения анализа приведен на рисунке [4]. При каждом режиме обработки объем выборки составил от 100 до 500 единиц. Относительная погрешность выполненных измерений не превышала 5-7 %. Объемная доля фрагментированного феррита и деформационных полос, которые формируются в процессе РКУП стали марок 20 и 45 [5], определялась путем выделения соответствующей области структуры. Полученные данные программа выводит в среду Microsoft Office Excel, и автоматически производится статистическая обработка данных с выдачей следующих параметров: стандартное отклонение, доверительный интервал, относительная точность. По полученным результатам измерения были построены частотные кривые плотности распределения и определены средние значения размеров исследуемых элементов микроструктуры при различном количестве проходов при РКУП [4, 6].

Разработанная методика проведения количественного анализа НК и УМЗ структуры с использованием системы Thixomet PRO позволила выявить зависимость размеров исследуемых элементов микроструктуры от величины деформации, установить связь между характеристиками механических свойств и количественными параметрами микроструктуры и объяснить закономерности формирования механических свойств стали марок 20 и 45 в процессе РКУП [7].

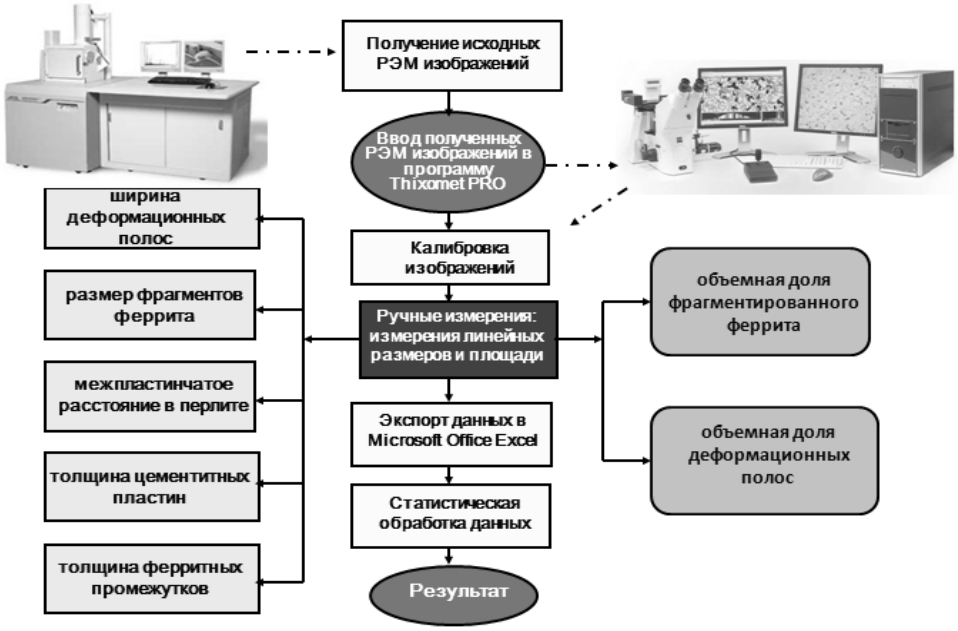


Рис. Алгоритм проведения количественного анализа НК и УМЗ структур с использованием системы Thixomet PRO [4]

Автор выражает благодарность научному руководителю Копцевой Н.В.

Работа проведена в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения (договор 13.G25.31.0061), программы стратегического развития университета на 2012 – 2016 гг. (конкурсная поддержка Минобразования РФ программ стратегического развития ГОУ ВПО), а также гранта в форме субсидии на поддержку научных исследований (соглашение № 14.B37.21.0068).

Список используемой литературы

1. Гусев А. И., Рempель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 222 с.
2. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
3. Ягодкин Ю.Д., Добаткин С.В. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах (Обзор). // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. № 1. Т. 73. С. 38-48.
4. Копцева Н.В., Чукин М.В., Никитенко О.А. Использование программного продукта Thixomet PRO для количественного анализа ультрамелкозернистой структуры низко- и среднеуглеродистой стали, подвергнутой равноканальному угловому прессованию // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 8 (686). С. 12-17.
5. Chukin M.V., Kopceva N.V., Nikitenko O.A., Polyakova M.A. Criterion estimation of severe plastic deformation efficiency from the position of their influence on the carbon steel structures evolution // CIS Iron and Steel Review. 2010. P. 28-31.
6. Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю., Никитенко О.А. Количественный анализ микроструктуры углеродистых сталей марок 20 и 45, наноструктурированных методом равноканального углового прессования // Обработка сплошных и слоистых материалов. Вып. 36: межвуз. сб. науч. тр. / Под ред. М.В. Чукина. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. С. 138-145.
7. Чукин М. В., Копцева Н. В., Никитенко О. А., Ефимова Ю. Ю. Механические свойства углеродистой конструкционной стали с ультрамелкозернистой структурой. // Черные металлы. Специальный выпуск. 2011. С. 54-59.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИВЫХ УСТАЛОСТИ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗГИБА

Новиков А.И.

Украина, Киев, Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины, andrii.i.novikov@gmail.com

В работе представлены описание и трактовка процессов кинетики повреждения, напряженно-деформированного состояния (НДС) и определения долговечности до достижения предельного состояния при упругопластическом многоцикловом деформировании конструкционных элементов с градиентом напряжений с точки зрения рассеянной в материале энергии (РМЭ).

Для этого используется разработанная и описанная ранее модель предельного исчерпания циклической пластичности (ПИЦП) [1]. Модель ПИЦП основана на использовании явления изменения петли гистерезиса (эффекты упрочнения или разупрочнения материалов [2,3]) в процессе циклического нагружения. Входными данными для модели есть кривая усталости при симметричном растяжении-сжатии, а также модуль Юнга. Для описания процесса упрочнения-разупрочнения материала, который выражается в изменении локального циклического предела текучести (ЛЦПТ), введем функцию исчерпания пластичности в виде: Текущее значение ЛЦПТ на (i+1)-ом полуцикле через текущее значение первой производной неопределенного аналитического уравнения диаграммы циклического исчерпания пластичности – $(\partial f(\varepsilon_{ine})/\partial\varepsilon_{ine})|\varepsilon_{ine,i}$ запишется как:

$$\sigma_{T,i+1} = \sigma_{T,i} + \frac{df\left(\varepsilon_{ine}\right)}{d\varepsilon_{ine}} \cdot \left(\pm 1 - \frac{df\left(\varepsilon_{ine}\right)}{d\varepsilon_{ine}} \cdot \left(T_2 \pm \frac{T_1}{E} \right) \right)^{-1} \Bigg|_{\varepsilon_{ine,i}} \cdot \varepsilon_{ine,i} \qquad (1)$$

где $\sigma_{T,i+1}$,$\sigma_{T,i}$ – ЛЦПТ в $(i+1)$-*ом* и *i*-*ом* полуцикле нагружения, соответственно, причем $i \in 0 \ldots 2N$, а N – количество циклов до разрушения при заданной амплитуде циклического напряжения σ_a; $\Delta\sigma_{T,i}$ – прирост ЛЦПТ в процессе наработки от i-того полуцикла к (i+1)-ому; $f(\varepsilon_{ine})$ – функция исчерпания пластичности; E – модуль упругости *I-ого* рода; ε_{ine}, $\varepsilon_{ine,i}$ –амплитуда неупругой деформации и ее значение в *i-ом* цикле нагружения; T_1 – триггер, который определяет учет добавочной неупругости ($T_1 \in \{0;1\}$) [1]; T_2 – триггер, который определяет учет производной ($T_2 \in \{0;1\}$).

РМЭ связанна с неупругой деформацией и может быть найдена по различным известным соотношениям [3]. В работе представлен метод нахождения этой энергии, основанный на разработанной диаграмме циклического деформирования описывающей кинетику изменения усталостных свойств с наработкой. Уравнение этой диаграммы имеет вид:

$$\varepsilon(\sigma,D)=\varepsilon_e(\sigma)+\varepsilon_{ine}(\sigma,D)=\frac{\sigma}{E}+\left(\frac{\sigma}{K}\right)^{1/m}\cdot f(\sigma,D), \tag{2}$$

где K – коэффициент циклической прочности; m – коэффициент циклического упрочнения; $f(\sigma,D)$ – функция, отображающая изменение циклических свойств материала в процессе усталости; D – текущее значение повреждения, $D\in[0;1]$.

Согласно модели, критерием предельного состояния материала есть условие $\sigma_T=\sigma_{T,cr}$. В начале нагружения, когда $\sigma_T=\sigma_{T,0}$, функция повреждения равняется 0, при достижении предельного состояния она равняется 1. Тогда функцию усталостного повреждения D_ε можно определить как:

$$D=\frac{\sigma_T-\sigma_{T,0}}{\sigma_{T,cr}-\sigma_{T,0}} \tag{3}$$

Используя соотношение (2), уравнение петли неупругого гистерезиса может быть записано как:

$$\varepsilon_G(\sigma,D)=\left[sign(\sigma)\cdot\varepsilon(\sigma\cdot sign(\sigma),D)+\left(\varepsilon(\sigma_a,D)-\frac{\sigma_a}{E}\right)H(-\sigma)\right]\cdot\left[H(\sigma)H\left(\frac{d}{dt}\sigma\right)-H(-\sigma)H\left(-\frac{d}{dt}\sigma\right)\right]+\ldots$$

$$\ldots+\left[\frac{\sigma}{E}+\left(\varepsilon(\sigma_a,D)-\frac{\sigma_a}{E}\right)H(\sigma)\right]\cdot\left[H(\sigma)H\left(-\frac{d}{dt}\sigma\right)-H(-\sigma)H\left(\frac{d}{dt}\sigma\right)\right], \tag{4}$$

где $sign(\sigma)$ – функция знака, $sign(\sigma)=\{-1,\ \sigma<0;\ 0,\ \sigma=0;\ 1,\ \sigma>0\}$; единичная функция Хевисайда $H(\sigma)=\{0,\ \sigma<0;\ 0.5,\ \sigma=0;\ 1,\ \sigma>0\}$; t – время.

Используя уравнение (4) РМЭ за цикл может быть найдена как площадь петли неупругого гистерезиса, и запишется как функция от текущего повреждения и амплитуды нагружения:

$$W(\sigma_a,D)=\iint_F\varepsilon_G(\sigma,D)\,dF=2\cdot\left(\varepsilon(\sigma_a,D)\cdot\sigma_a-\int_0^{\sigma_a}\varepsilon(\sigma,D)\,d\sigma-\frac{\sigma_a^2}{2\cdot E}\right) \tag{5}$$

Физический смысл фиксирования на макроуровне петли гистерезиса, ширина и площадь которой есть неупругая деформация и рассеянная материалом за цикл энергия, есть проявление циклического деформирования пластических микрообъемов материала, включенных в упругую матрицу, что суммарно проявляется в виде запаздывания деформации по фазе относительно приложенной нагрузки. Это рассеивание энергии в пластических объемах материала связано с наличием, образованием и движением дислокаций, а также их скоплением и объединением, что приводит в дальнейшем к возникновению субмикротрещин [4].

С помощью ранее разработанной и описанной модели ПИЦП для некоторого объема материала, в котором реализуется однородное напряженно-деформированное состояние (НДС), в каждом полуцикле нагружения можно определить как кинетику повреждения, РМЭ за цикл и НДС, так и наступление предельного состояния, под которым подразумевается нарушение сплошности материала, имеющее разный масштаб: от разрыва атомных связей до образования трещины.

В случае однородного НДС с помощью модели определяется долговечность до предельного состояния некоторого опасного объема материала, обладающего диссипативными свойствами и с наведенными локализированными напряжениями, инициированными вследствие микропластического деформирования благоприятно расположенных для скольжения микрообъемов под воздействием внешнего циклического нагружения.

При неоднородном НДС модель применена для определения кривых усталости элементов конструкций по четырем предельным состояниям, а также суммарной и за цикл РМЭ, соответствующей каждой из этих стадий:

– по зарождению на поверхности очага будущего появления усталостной трещины;

– по повреждению, соответствующему линии Френча;

– по достижению поверхностной трещиной определенной длины;

– по полному разрушению.

То есть, при неоднородном НДС с помощью РМЭ описывается кинетика процесса возникновения ослабленных мест на поверхности элемента конструкции, инициирования субмикротрещин, их коалесценция с образованием микротрещин, роста коротких и длинных усталостных трещин и далее – окончательного разрушения элемента конструкции.

Это описание происходит с точки зрения кинетики накопления повреждений и критического повреждения материала в результате предельного исчерпания пластичности, вызванного суммарной накопленной РМЭ, которая определяется по разработанной ранее модели ПИЦП.

Реализация предлагаемого метода включает в себя определение кинетики полей повреждения и исчерпания пластичности, РМЭ суммарной и за цикл и полей упругопластического НДС рассматриваемого элемента конструкции в каждом полуцикле нагружения с учетом повреждения и РМЭ в предыдущем цикле нагружения и нахождение полей новых циклических свойства материала, использующихся в следующем цикле нагружения. Данный метод реализован в комплексе разработанных программ.

Простейшими случаями реализации неоднородного НДС есть чистый изгиб прямых брусов и симметричное растяжение-сжатие цилиндрических образцов с круговыми выточками, имитирующими надрез.

Описанный метод протестирован для расчетного построения 7 кривых усталости, полученных при изгибе на сталях 15Г2АФДпс, 45(I), 1Х13 при относительных градиентах напряжений η=0,5 и 0,2 и на сталях 40Х, EI612 при относительном градиенте η=0,5, а также 4 кривых усталости, полученных при растяжении-сжатии образцов из сталей 45(II), 1Х2М с круговыми выточками, теоретические коэффициенты концентрации которых составляют α_σ=2,45 и 3,35.

Во всех рассмотренных случаях показана хорошая корреляция экспериментальных и расчетных результатов.

Автор выражает свою благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Г.В. Цыбанёву.

1. G.V. Tsyban’ov, A.I. Novikov. Ultimate hardening/softening model of material for fatigue crack initiation onset and determination of its parameters. International Journal of Fatigue. 39,2012, P. 15–24

2. Афанасьев Н.Н. Статистическая теория усталостной прочности металлов / Афанасьев Н.Н. – К.: Изд – во АН УССР, 1953. – 128 с.

3. Трощенко В.Т. Усталость и неупругость металлов. – Киев: Наукова думка, 1971. – 267 с.

4. Трощенко В.Т. Исследование связи усталостной долговечности металлов с уровнем циклических неупргугих деформаций / Трощенко В.Т., Коваль Ю.И., Цыбанев Г.В // Проблемы прочности. – 1977. – № 11. – С. 9 – 14.

ВОДОРОДНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ОКСИДЕ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ И ДЕЙТРОНАМИ

Обухов С.И.

Россия, г.Екатеринбург, Институт Физики Металлов УрО РАН, obuhovsvii@imp.uran.ru

Данные по растворимости и диффузии водорода, водородному изотопному обмену и соответствующим H/D/T изотопным эффектам в оксидных материалах с высокой протонной проводимостью представляют интерес по причине применения таких материалов в топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода, в приложениях водородной энергетики. Однако в случае твёрдых растворов изотопов водорода в оксидах такие опытные данные малочисленны.

Нами установлено, что при облучении на ускорителе дейтронами протонпроводящего оксида, содержащего протий, в оксиде происходит H/D изотопный обмен между ионами пучка и растворёнными ионами. Также происходит D/H изотопный обмен при облучении высокоэнергетическими протонами оксида, в котором растворены ионы дейтерия. Эти результаты свидетельствуют о существовании водородного изотопного обмена нового типа. Для проверки гипотезы о его существовании необходимо иметь оксиды с одинаковой суммарной концентрацией C_o ионов протия и дейтерия, но с различающимися начальными концентрациями дейтерия C_{Din} в исходных образцах.

Эксперименты проводились на микропорошке протонного проводника $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ с удельной поверхностью 2.4 $м^2/г$, приготовленного по стандартной высокотемпературной керамической технологии из особо чистых $BaCO_3$, ZrO_2 и Y_2O_3. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы были однофазными и имели структуру кубического перовскита.

Микропорошки обрабатывали в воздушной атмосфере, содержащей насыщенные водяные пары. В оксиде $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при специальном подборе условий отжига можно получить значение концентрации кислородных структурных вакансий близкое к нулю, т.е. может быть достигнуто практически предельное насыщение оксида молекулами воды. С учётом этого, использованные в работе режимы обработки порошков во влажном воздухе были ориентированы на синтез образцов

состава $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3H_xD_{0.1-x}$. Для получения исходных образцов с различной концентрацией дейтерия и протия в экспериментах использовалась вода с природной смесью изотопов водорода, тяжёлая вода и смеси этих вод в различных соотношениях. В водородной подсистеме тяжёлой воды содержалось 99.8% дейтерия. Температура воды была 40^0C, насыщение порошка водяными парами проводили сначала в течение 20 ч при 400^0C, а затем 40 ч при 300^0C. В общей сложности были получены порошки с девятью различными концентрациями дейтерия, включая образцы, содержащие в основном ионы протия ($x \approx 0.1$) и ионы дейтерия ($x \approx 0$).

Измерения по методу ядерного микроанализа (NRA) проводились на 2 МВ ускорителе Ван де Граафа, для измерения средней концентрации дейтерия C_D использовали реакцию $^2H(d,p)^3H$ при энергии частиц первичного пучка 650 кэВ. Для получения зависимости C_D от N_p облучение протонами проводили при энергии протонов 540 кэВ, т.к. при этой энергии глубина пробега протонов в образцах была примерно такой же, что и дейтронов при 650 кэВ, согласно данным SRIM2013. Для того чтобы проводить измерения концентрации дейтерия при протонном облучении, использовался следующий приём: протонное облучение прерывали на короткое время, в течение которого измеряли C_D с помощью реакции $^2H(d,p)^3H$.

Средняя концентрация дейтерия определялась в поверхностном слое образца толщиной 3 мкм, толщина слоя оксида на поверхности индиевой пластины превышала это значение. Статистическая погрешность измерения дозы облучения N_d не превышала 0.15%. Обработка первичных данных проводилась посредством сравнения спектров от исследуемых образцов и эталонного образца с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. В качестве образца-эталона использовался порошок дейтерида $ZrCr_2D_4$.

Нами были предложены выражения для случая облучения образца дейтронами

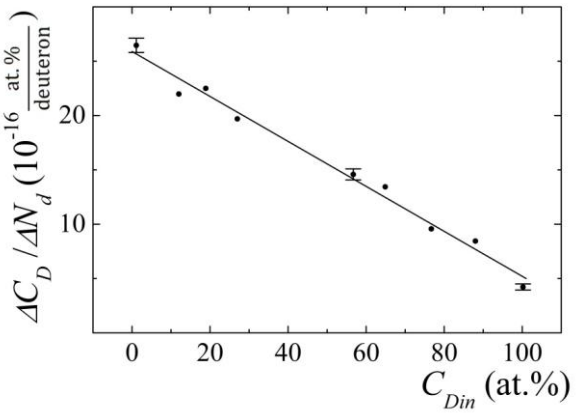
$$\partial C_D / \partial N_d = k_1 (C_o - C_{Din}), \quad (1)$$

и для случая облучения образцов протонами

$$\partial C_D / \partial N_p = -k_2 C_{Din}, \quad (2)$$

где k_1 характеризует вероятность акта изотопного обмена при замене в кристалле иона H^+ на D^+ при облучении дейтронами, k_2 характеризует вероятность замены иона D^+ на H^+ при облучении образца протонами; C_{Din} – концентрация ионов дейтерия в исходном образце. C_o – суммарная концентрация обоих изотопов водорода в исходном (необлучённом) образце.

Из графика видно, что наблюдалась линейная зависимость величины $\Delta C_D / \Delta N_d$ от C_{Din}, что согласуется с выражением (1), при получении которого предполагалось существование в оксиде водородного изотопного обмена между дейтронами пучка ускорителя и растворёнными ионами протия. Из графика также видно, что наряду с изотопным обменом существует ещё один эффект, обусловливающий накопление дейтерия в оксиде при дейтронном облучении, о чём свидетельствует достоверное отличие от нуля величины $\Delta C_D / \Delta N_d$ при C_{Din}=100 ат.%, вероятно, это обычная имплантация. Этот эффект не связан с наличием в оксиде растворённых ионов протия или дейтерия.



Также было установлено, что при облучении *протонами* замена ионов D^+ на H^+ происходила с очень низкой интенсивностью – на два порядка ниже, чем при замене ионов H^+ на D^+ при облучении образцов дейтронами.

Физической причиной водородного изотопного обмена нового типа может быть выполнение условия электронейтральности. Во время облучения катионная подсистема образца получает избыточный положительный заряд, и механизмом зарядовой компенсации является быстрый переход избыточных ионов водорода из образца в вакуум.

Была получена разность равновесных энергий $\Delta E = (E_H - E_D)$ ионов протия E_H и дейтерия E_D в оксиде $\Delta E = 0.071 \pm 0.003$ эВ. Полученный результат по ΔE был сопоставлен с данными других работ, в которых сообщалось о прямом измерении H/D термодинамического эффекта C_D/C_H в растворимости водяных паров в оксиде $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при одинаковом парциальном давлении паров H_2O и D_2O и было получено значение $C_D/C_H = 1.8 \pm 0.2$. При использовании значения $\Delta E = 0.071$ эВ, установленного в нашей работе для этих же условий, получается $C_D/C_H = 1.64 \pm 0.05$. Видно, что значения изотопного эффекта в растворимости, определённые прямым методом и при анализе изотопного обмена нового типа, близки друг к другу.

Итак, водородный изотопный обмен в протонпроводящих оксидах при их облучении протонами и дейтронами, в отличие от уже известных вариантов, происходит в условиях, при которых скорость замены ионов H^+ на D^+ и D^+ на H^+ определяется процессами, протекающими внутри кристалла, и исключается влияние на кинетику изотопного обмена сопряжённой диффузии ионов кислорода и водорода и процессов на границе раздела фаз. Эту информацию можно использовать для получения данных о состоянии, растворимости и диффузии изотопов водорода в оксидах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 12-П-23-2006 «Изотопы водорода в оксидах» Президиума РАН.

Выражения благодарности: научный руководитель работы – В.Б.Выходец, зав.лаб.неравновесных процессов и структур ИФМ УрО РАН, также выражается искренняя благодарность Т.Е.Курённых (лаб.неравновесных процессов и структур ИФМ УрО РАН), В.П. Горелову и В.Б.Балакиревой (лаб.электрохимических материалов Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН), Е.В.Выходец (Уральский Федеральный Университет).

Литература

В.И. Цидильковский, В.Б. Выходец, Т.Е. Курённых и др., Письма в ЖЭТФ, **92**, 854 (2010).

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА АНИЗОТРОПИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ СКОРОСТЕЙ И УПРУГИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Онанко Ю.А.

Украина, Киев, Киевский национальный университет, onanko@univ.kiev.ua

Введение. Анизотропия скоростей упругих волн V рассматривается как один из наиболее информативных параметров ультразвуковых (УЗ) процессов [1-2]. Предложена автоматизированная система численного анализа и визуализации данных УЗ измерений параметров анизотропии скоростей V упругих волн в минералах и горных породах.

Цель и задачи исследований. Использование чувствительного метода измерений параметров анизотропии скоростей упругих волн V дает возможность установить основные черты развития акустической анизотропии в условиях напряженно-деформированного состояния. Поэтому задача исследования – показать эффективность использования метода измерений параметров анизотропии скоростей упругих волн V с точки зрения определения основных типов акустической анизотропии.

Эксперимент. Измерение скорости распространения УЗ в твердых телах модифицированным прибором УЗИС-КНУ, заключается в сравнении времен распространении УЗ в образце и в эталонной жидкости, для которой известна скорость распространения УЗ [2]. Время распространения УЗ импульса в образце с известными размерами определяется путем введения в схему модифицированного прибора УЗИС-КНУ второго канала 3, где УЗ распространяется в среде с известной величиной скорости УЗ $V_{эт}$, на рис. 1.

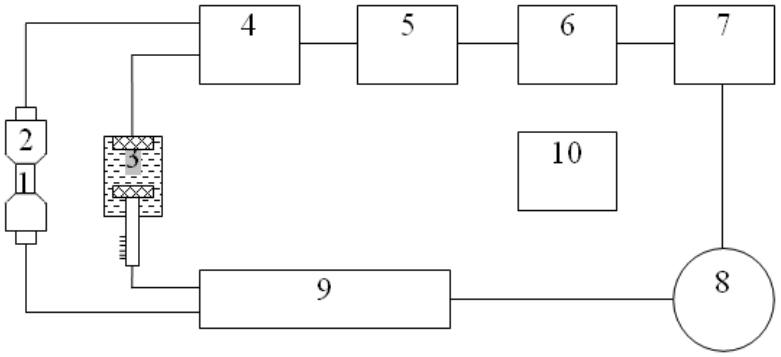


Рис. 1. Блок-схема модифицированного прибора УЗИС-КНУ

Прибором УЗИС-КНУ на частотах $f_1 \approx 1{,}67$ МГц и $f_2 \approx 5$ МГц погрешность измерений достигала $\frac{\Delta V}{V}$ = 0,5÷1,5% в зависимости от длины образца L_0 [2].

Результаты исследований. Результаты измерений обрабатывались с помощью автоматизированной системы численного анализа и визуализации данных УЗ измерений параметров анизотропии скоростей V упругих волн, описание которой приведено ниже. На рис. 2 изображена принципиальная схема алгоритма расчета параметров анизотропии (азимутальной зависимости фазовой скорости V и модуля лучевой скорости $V_п$; угла отклонения вектора упругих смещений $\vec{U}$ от направления волновой нормали ($\vec{U}, \vec{n}$); дифференциального коэффициента упругой анизотропии A_d).

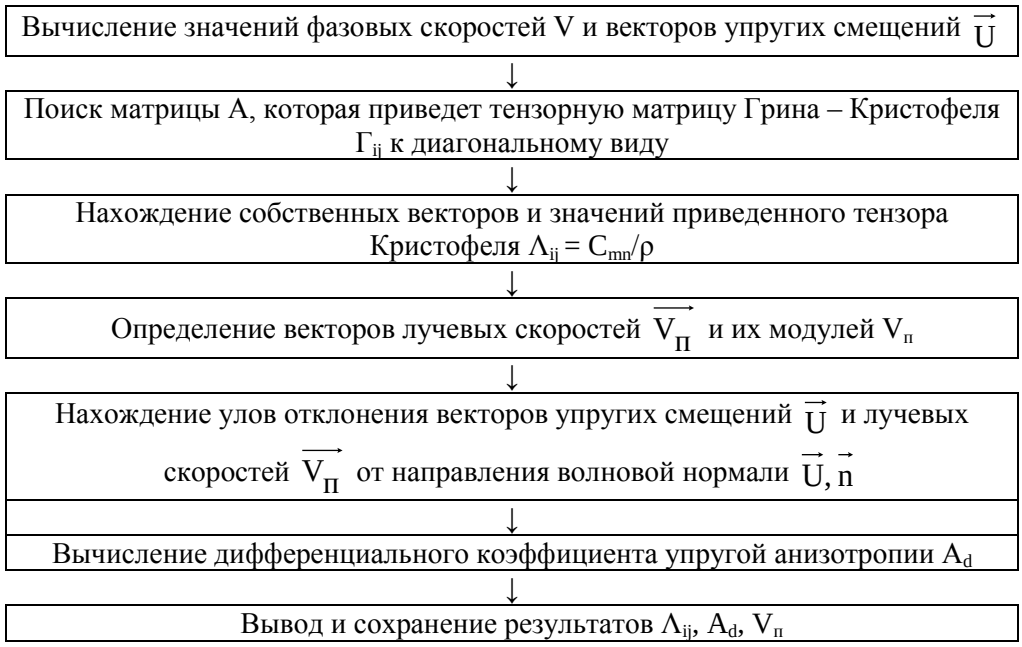


Рис. 2. Принципиальная схема алгоритма расчета параметров анизотропии (азимутальной зависимости фазовой скорости $\vec{V}$ и модуля лучевой скорости $\overrightarrow{V_П}$; угла отклонения вектора упругих смещений $\vec{U}$ от направления волновой нормали ($\vec{U}, \vec{n}$); дифференциального коэффициента упругой анизотропии A_d)

Обсуждение результатов. Указательные поверхности параметров анизотропии представляются в виде стереопроекций изолиний. Эти поверхности характеризуют пространственные изменения параметров анизотропии УЗ упругих волн и отражают влияние изменения симметрии после облучения. Величина коэффициента упругой анизотропии SiO_2 изменялась в пределах 7,17 % < $A_μ$ < 13,62 %.

Результаты моделирования. На рис. 3 представлены диаграммы распределения векторов поляризации $\vec{P}$ “медленной” квазипоперечной волны V⊥.

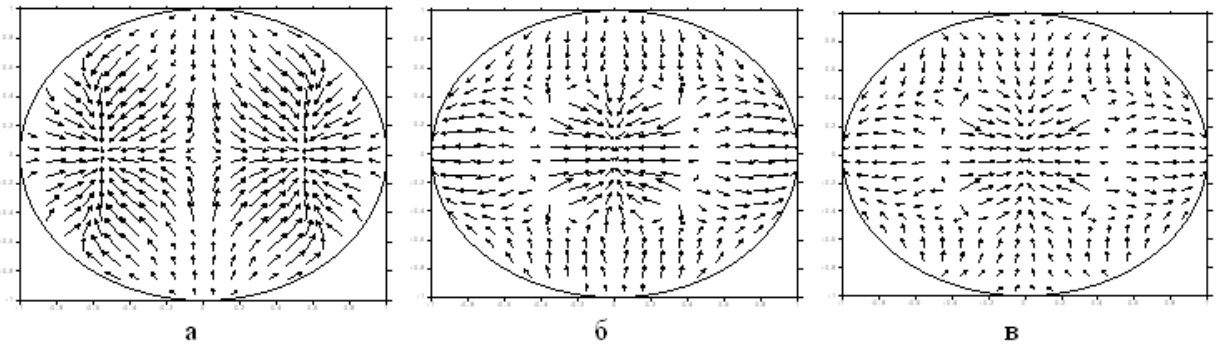


Рис. 3. Диаграммы распределения векторов поляризации $\vec{P}$ "медленной" поперечной волны $V_{\perp}$.

Выводы. Таким образом, разработаная автоматизированная система численного анализа и визуализации данных УЗ измерений параметров анизотропии скоростей упругих волн может использоваться для экспресс-обработки экспериментальных значений фазовых скоростей квазипродольных $V_{\parallel}$, "быстрой" $V_{\perp 1}$ и "медленной" $V_{\perp 2}$ квазипоперечных волн.

Литература

1. Онанко А.П. Влияние водорода на указательную поверхность неупруго-упругого тела сплава $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – **33**, № 2. - С. 253-261.

2. Онанко А.П., Ляшенко О.В., Выжва С.А и др. Влияние температуры, ультразвука, электрического тока на неупруго-упругие характеристики, релаксационные процессы в Ge-Si и SiO_2 // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2011. – **2(8)**, № 3. - С. 14-21.

Выражение благодарности научному руководителю д. ф.-м. н., проф. Продайводе Г.Т.

КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ ПЕТЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА И МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С РАЗЛИЧНЫМ ХАРАКТЕРОМ ПРОЯВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Павелко А.А.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, aapavelko@sfedu.ru

К материалам, используемым в современной электронной технике, с каждым годом предъявляются все более суровые требования. С одной стороны, массовость производства, предполагающая простоту и эффективность технологии изготовления материалов, с другой, – склонность технологии к миниатюризации выпускаемой продукции вынуждают исследователей при поиске новых высокоэффективных сегнетоэлектрических (СЭ) материалов переходить от двух- и трехкомпонентных к многокомпонентным системам, причем магистральным направлением такой тенденции является выбор в качестве основы релаксорных материалов, обладающих гигантскими диэлектрическими и пьезоэлектрическими откликами. С фундаментальной точки зрения многокомпонентные твердые растворы (ТР) представляют особый интерес как объекты, физические свойства которых меняются в широких пределах при варьировании их химического состава, позволяя изучать эволюцию СЭ свойств, характерных классическим СЭ, СЭ с размытым фазовым переходом и, наконец, СЭ-релаксорам. Данная работа посвящена исследованию процессов эволюции поляризации в многокомпонентных ТР, в большой степени влияющих на формирование как физически, так и технически важных свойств объектов.

Объектом исследования явились ТР многокомпонентной системы состава $0.98(x PbTiO_3$-$y PbZrO_3$– $z PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3) - 0.02 PbGeO_3$, которая была изучена пятью разрезами, расположенными в треугольнике Гиббса вдоль осей, одна из которых отражала бинарную систему $(1-x)PbZrO_3$-$x PbTiO_3$ (ЦТС), другая – систему $(1-x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$-$x PbTiO_3$ (PMN-PT). Разрезы соответствовали содержанию $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$, $PbZrO_3$ 5 и 10 мол. %, соответственно, и постоянному отношению концентрации $PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$ и $PbZrO_3$.

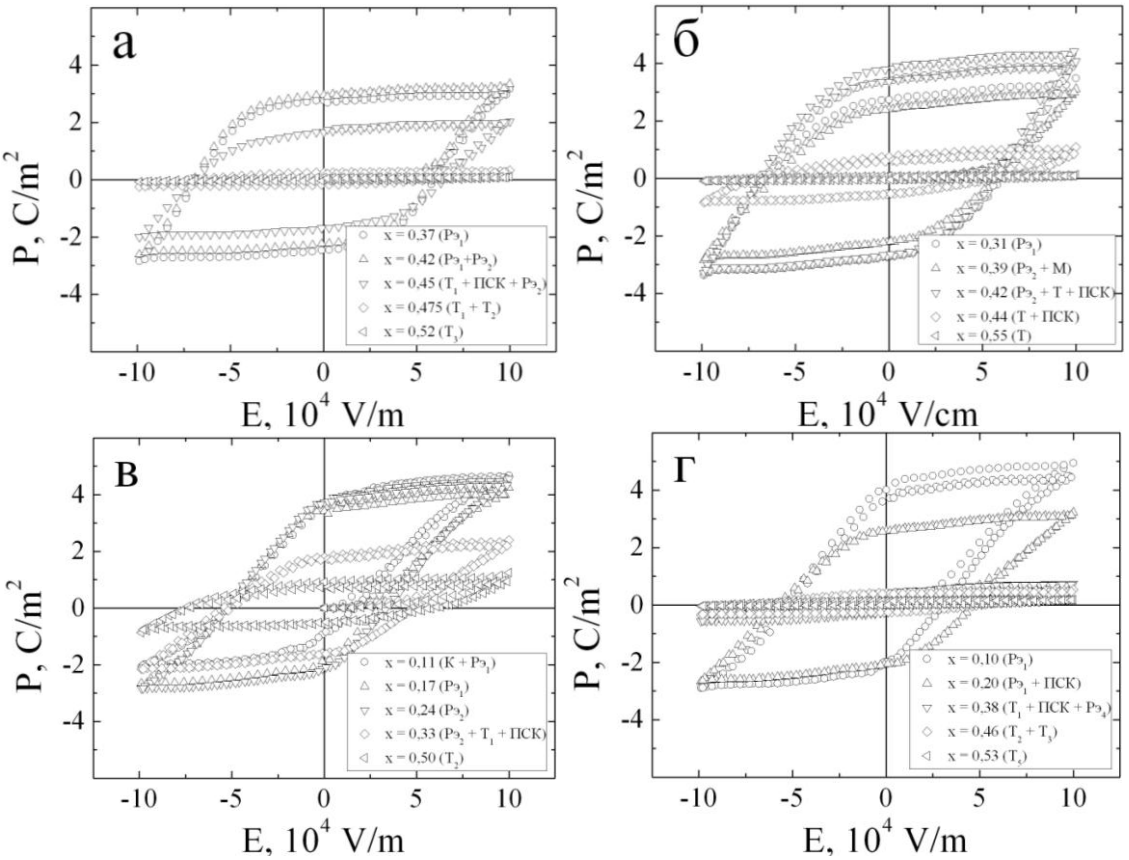
По данным рентгенофазового анализа, приведенным в работах [1,2], установлено, что получены однофазные беспримесные образцы, там же показаны фазовые диаграммы всех рассматриваемых в данной работе ТР, построенные для комнатной температуры.

Расчет квазистатических петель диэлектрического гистерезиса осуществлялся по данным измерения постоянного тока, протекающего через образец, находящийся во внешнем постоянном

электрическом поле E. Релаксационные процессы поляризации исследовались при фиксированных постоянных полях в течение нескольких часов. Указанные измерения производились при комнатной температуре.

На рисунке приведены квазистатические петли диэлектрического гистерезиса керамических ТР, принадлежащих I (а), II (б), III (в), IV (г) и V (д) разрезам многокомпонентной системы в зависимости от напряженности постоянного электрического поля (E) и концентрации титаната свинца в системе (x). Помимо очевидного «ужестчения», происходящего по мере изменения концентрации x во всех исследованных объектах, выражающегося в постепенном уменьшении остаточной поляризации и вытягивании петель вдоль оси абсцисс, наблюдаются явления, требующие более внимательного рассмотрения. Так, при увеличении доли PMN в керамиках первые циклы петель приобретают разомкнутый вид, не совпадающий по амплитуде с кривыми, полученными в результате нескольких последующих циклов переполяризации. Одновременно с этим происходит процесс поляризации образцов в одном из двух противоположных направлений, параллельных направлению E, что выражается в возрастающей униполярности петель. Такое поведение характерно для релаксоров, в которых электрическое поле индуцирует переход в СЭ состояние с крупномасштабной доменной структурой [3].

В работе также будут представлены данные о медленной релаксации поляризации в изучаемых объектах, которые дают более полное представление о структуре петель диэлектрического гистерезиса ТР. В результате исследований было показано, что во всех исследованных объектах медленная стадия релаксации следует степенному закону $\Delta P = C/(1+t/a)^n$, подробно описанному в работах Гладкого В.В. и др. (см. [4] и ссылки в ней). Как показано в этих работах, данный степенной закон является более предпочтительным для анализа экспериментальных данных по сравнению с давно известным эмпирическим законом Кольрауша.



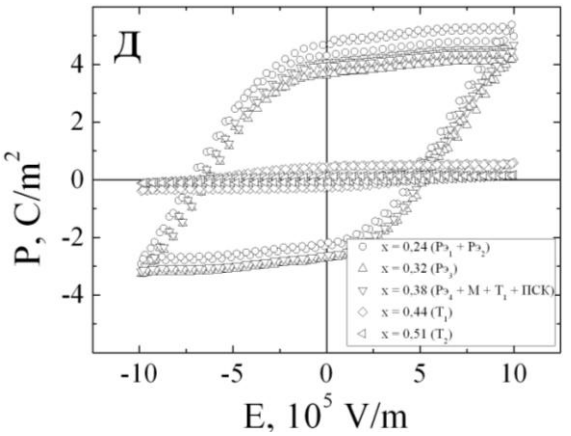


Рисунок. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса керамических ТР, принадлежащих I (а), II (б), III (в), IV (г) и V (д) разрезам многокомпонентной системы в зависимости от напряженности постоянного электрического поля (Е) и концентрации титаната свинца в системе (х). На рисунках указаны фазы и фазовые состояния ТР: К - кубическая, Рэ$_{i,j}$ - ромбоэдрические, ПСК$_{i,j}$ - псевдокубические, М - моноклинная, Т$_{i,j}$ - тетрагональные.

Автор выражает благодарность сотрудникам НИИ физики ЮФУ: научному руководителю – д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А., зав. лаб., к.х.н. Разумовской О.Н. и с.н.с. Шилкиной Л.А., – за помощь в организации эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Список источников

[1] Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н. и др. Фазовые равновесия и свойства твердых растворов системы $PbTiO_3$–$PbZrO_3$–$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$–$PbGeO_3$ // Неорг. мат. 2009. Т. 45. № 2. С. 210-218.

[2] Павелко А.А. // Автореф. дисс. к.ф.-м.н. Ростов-на-Дону. ЮФУ. 2010. – 26 с.

[3] Гладкий В.В., Кириков В.А., Пронина Е.В. О кинетике медленной поляризации сегнетоэлектрического релаксора магниобата свинца // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 1238-1244.

[4] Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р. процессы медленной поляризации в релаксорных сегнетоэлектриках // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 351-358.

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$

Павленко А.В.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, AntVPR@mail.ru

Вследствие большого различия температур сегнетоэлектрического (T_{FE} =750–770 K) и ферромагнитного (T_{FM} = 105 K) фазовых переходов магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) в $BiMnO_3$ проявляется достаточно слабо [1]. Для увеличения МДЭ используют замещение части ионов Bi ионами La, приводящее, как предполагается, к сближение температур T_{FE} и T_{FM}. Установлению закономерностей влияния постоянного магнитного поля на диэлектрические характеристики в одном из таких твердых растворов и посвящена настоящая работа.

Объектом исследования явилась керамика $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$. Синтез образцов осуществляли методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов, спекание – по обычной керамической технологии. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где ε' и ε''- действительная и мнимая части, соответственно) в присутствии постоянного магнитного поля индукцией B = (0 ÷ 0.846) Тл проводили в диапазоне частот f = (20 ÷ 10^6) Гц при напряженности электрического поля E = 1 В/мм.

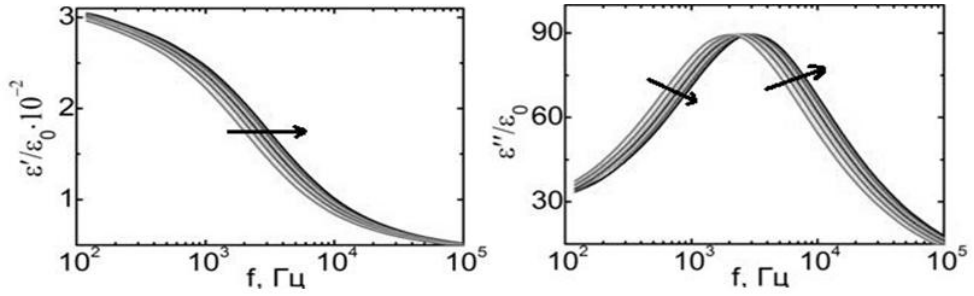


Рис. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамики $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$ в случае взаимно параллельной ориентации B и E при T= 80 K и B = 0, 0.05, 0.20, 0.35, 0.50, 0.65, 0.75 и 0.846 Тл. Стрелками указано направление роста B.

Рентгенографический анализ показал, что получены беспримесные однофазные керамические образцы, имеющие при комнатной температуре структуру, близкую к кубической. Согласно [2], манганит лантана-висмута, $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$, испытывает ферромагнитный фазовый переход при температуре T_{FM}=(100÷120) K. На рисунке представлены частотные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (ε_0 – проницаемость вакуума) керамики $Bi_{0.5}La_{0.5}MnO_3$, измеренные при T = 80 и взаимно параллельной ориентации B и E. Видно, что на "спадающих" кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ наблюдается формирование платообразных участков при низких ($f < 10^3$ Гц) и высоких ($f > 2\cdot10^4$ Гц) частотах, а при 10^3 Гц < f < $2\cdot10^4$ Гц – резкое, с увеличением f, снижение $\varepsilon'/\varepsilon_0$ с максимальной скоростью при частотах, соответствующих максимумам на зависимостях $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$, сдвигающихся в более высокочастотную область при увеличении B. Такое поведение $\varepsilon'/\varepsilon_0(f)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0(f)$ свидетельствует о протекании в объекте при 80 К релаксационного процесса, частота релаксации которого зависит от величины B. Аналогичные закономерности наблюдались и в случае взаимно перпендикулярной ориентации B и E.

В работе обсуждается природа выявленной магнитоуправляемой диэлектрической релаксации на основе модели [3], в которой МДЭ может быть следствием сочетания магнетосопротивления и максвелл-вагнеровской поляризации.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность д. ф. м-. н., проф. Резниченко Л.А. и д. ф. м-. н., проф. Турику А.В. за помощь в постановке эксперимента и обсуждении полученных данных.

[1] Yang C.-H., Lee S.-H., Koo T.Y. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. **75**. P. 140104(R).

[2] Ogawa T., Sandhu A., Chiba M. et al. J. // Magn. Magn. Mater. 2005. V. 290-291. P. 933.

[3] Catalan G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 102902.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТА С ТРУБЧАТЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Пальков Р.С.

Россия, Филиал ФГУП «НПЦ АП им. академика Н.А. Пилюгина» - «ПО «Корпус»; Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., romankzcs@list.ru

На сегодняшний день наиболее распространенным способом модификации свойств полимеров является введение в их состав различных наполнителей (включений). Для прогнозирования свойств композита требуется умение теоретически определять эффективные параметры композита, в зависимости от свойств, входящих в его состав матрицы и включений. Между матрицей и включением образуется межфазный слой с особыми свойствами. Подтверждением существования межфазного слоя является различие между экспериментальными значениями модуля Юнга E и его значениями, рассчитанными без учета переходного слоя.

Наличие межфазного слоя существенно усложняет применение численных методов для определения эффективных характеристик композитов. Кроме того, параметры самого межфазного слоя, как правило, являются неоднородными по толщине. По сравнению с проблемой, связанной с неоднородностью межфазных слоев, в случае однородного покрытия определение эффективных характеристик гораздо легче.

В работе приводятся результаты исследования зависимости эффективных механических характеристик композиционного материала, как при изменении внешнего и внутреннего радиусов включения, так и от толщины межфазного слоя. Для упрощения считается, что характеристики межфазного слоя постоянны по толщине и совпадают со средними их значениями. В дальнейшем используется метод представительной ячейки, как и в работе [1], однако соответствующие краевые задачи решаются не методом граничных, а методом конечных элементов (МКЭ). Во всех случаях определялись эффективные упругие свойства в направлении перпендикулярном к плоскости массива и, таким образом, необходимо было рассматривать только двумерные задачи упругости.

На рис. 1 приведена структура поперечного сечения композитного материала, а также контур расчетной области для включений в виде длинных трубок круглой формы. Представительная ячейка это прямоугольник $2a$ x $2a$ в безразмерных значениях. Трубчатые включения радиуса R показаны на рисунке штриховкой. Начало прямоугольной системы координат разместим в центре ячейки.

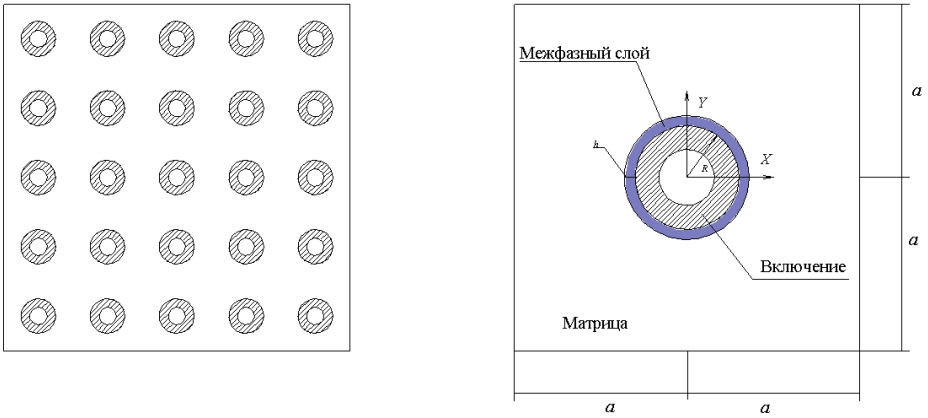


Рис. 1. Структура композитного материала и контур представительной ячейки

Материалы матрицы и включений считаем изотропными. Для численного анализа толщина межфазного слоя принималась равной 0,2 от внешнего радиуса включения [2]. Исходные данные, использованные при математическом моделировании, приведены ниже:

- матрица имеет модуль Юнга $E_1 = 1.53 \cdot 10^9$ Па, коэффициент Пуассона $\nu_1 = 0.45$;
- волокна имеют Юнга $E_2 = 10^{12}$ Па, коэффициент Пуассона $\nu_2 = 0.27$.

На рис. 2 и 3 приведены графики зависимости $G_e / G_1^{(2)}$ и $E_e / E_1^{(2)}$ от внешнего радиуса трубки, соответственно. Здесь $E_e / E_1^{(2)}$, $G_e / G_1^{(2)}$ – отношение эффективного модуля Юнга к двумерному модулю Юнга основного материала (матрицы), отношение эффективного модуля сдвига к двумерному модулю сдвига основного материала (матрицы).

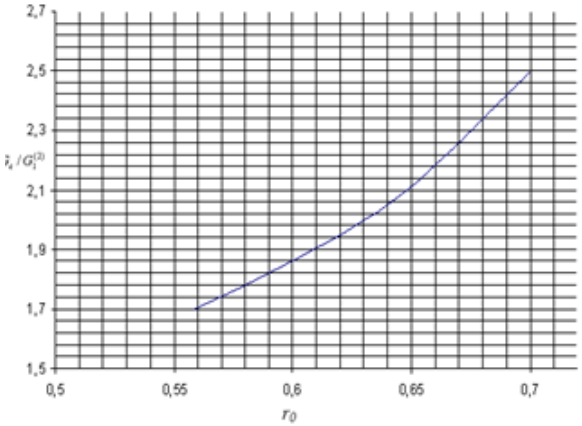


Рис. 2. График зависимости $G_e / G_1^{(2)}$ от внешнего радиуса трубки

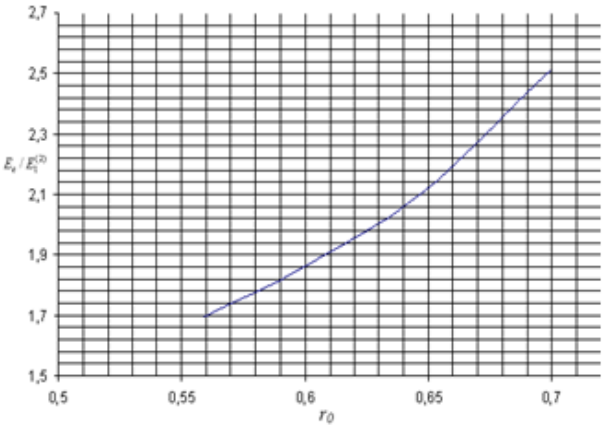


Рис. 3. График зависимости $E_e / E_1^{(2)}$ от внешнего радиуса трубки

Далее было проведено исследование влияния толщины межфазного слоя на эффективные механические характеристики композиционного материала $E_e / E_1^{(2)}$, $G_e / G_1^{(2)}$. Толщина межфазного слоя h варьировалась от $0{,}05r_0$ до $0{,}2r_0$. Результаты для $r_0 = 0{,}6$ приведены на рис. 4, 5.

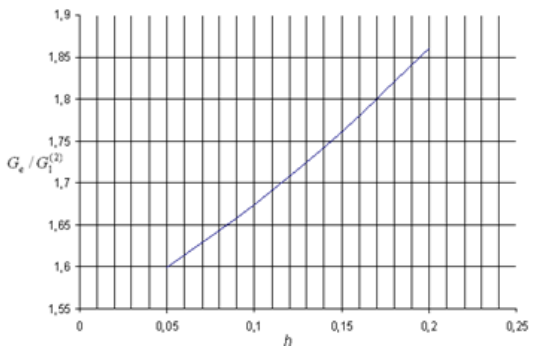


Рис. 4. График зависимости $G_e / G_1^{(2)}$ от толщины межфазного слоя h

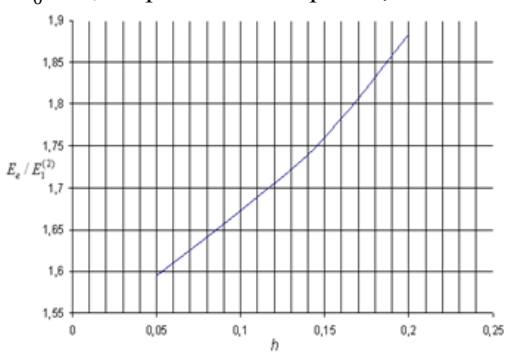


Рис. 5. График зависимости $E_e / E_1^{(2)}$ от толщины межфазного слоя h

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы: при изменении внешнего радиуса трубки от 0,56 до 0,7 мы наблюдаем увеличение эффективных упругих характеристик ($G_e / G_1^{(2)}$ и $E_e / E_1^{(2)}$) композиционного материала в 1,48 раза при неизменной концентрации включений 20%. Таким образом трубки большего радиуса и меньшей толщины оказывают больший эффект усиления. Кроме того, по мере увеличения толщины *h* межфазного слоя, эффективные упругие модули упругости композиционного материала E_e, G_e также увеличиваются.

Литература

1. Пальков Р.С., Павлов С.П., Бабенкова Т.В., Определение и прогнозирование упругого поведения материала АКП-1ПК методом граничных элементов, Труды ФГУП «НПЦ АП», №4, 2012г., с. 42-50.

2. Люкшин Б.А., Люкшин П.А. Влияние свойств межфазного слоя на напряженно-деформированное состояние полимерного композита в окрестности включения// Механика композиционных материалов и конструкций, том 4, №2, 1998г, с. 56-68.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Павлову С.П.

ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Паунов А.К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Москва, Ленинский пр., 49, paunov_ak@mail.ru

Для решения задач обработки сигналов и временных рядов, нахождения аппроксимаций предлагается использование метода орторекурсивных разложений (ОРР). Данный метод позволяет решать классическую задачу анализа, а именно разлагать фиксированный элемент Гильбертова пространства по базису этого пространства или другой системе элементов, в линейной оболочке которой лежит раскладываемый элемент. Для ортогонального базиса решение поставленной задачи связано с рядами Фурье, исследование которых было начато в работах Бернулли, Эйлера, Фурье и является актуальным в настоящее время. Однако методология рядов Фурье в случае неортогональной системы оказывается неприменимой. Один из подходов к решению этой задачи основан на орторекурсивных разложениях, которые были предложены Т.П.Лукашенко в 1999 году [1]. Данные разложения являются естественным обобщением рядов Фурье и обладают рядом свойств ортогональных разложений.

Введем определение орторекурсивных разложений [1]. Пусть H - Гильбертово пространство, $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$ принадлежит H\{0}. Для произвольного элемента f из H положим $r_0(f) = f$; если уже определен $r_n(f)$, то положим $f_{n+1} = \frac{(r_n(f), e_{n+1})}{(e_{n+1}, e_{n+1})}$, $r_{n+1} = r_n - f_{n+1} e_{n+1}$. Ряд $\sum_{n=1}^{\infty} f_n e_n$ называется орторекурсивным разложением элемента f по системе $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$.

Для орторекурсивных разложений так же как и для рядов Фурье остаются верны неравенство Бесселя и равенство Парсеваля [1]. Одним из преимуществ данных разложений является отсутствие необходимости ортогонализации системы перед разложением по ней, что иногда невозможно сделать с нужной точностью [2].

Довольно часто орторекурсивные разложения выгодно рассматривать по переполненным системам для избежания ошибок в вычислениях. В качестве примера такой системы можно рассмотреть систему Фабера-Шаудера со сдвигами [3]. Орторекурсивное разложение по данной системе выдерживает любое конечное число ошибок, допущенных при вычислении коэффициентов. Системы, обладающие таким свойством, также выдерживают бесконечные количества относительных и абсолютных ошибок из некоторых классов (результат В.В. Галатенко) [2]. Бывает удобно рассматривать орторекурсивные разложения по базисам систем вложенных подпространств. В качестве более общего результата для данных систем выступает следующая теорема.

Теорема.

Пусть $H_1 \subset H_2 \subset H_3 \subset \dots$ - последовательность вложенных конечномерных Гильбертовых пространств; $H = \overline{\bigcup_{i=1}^{\infty} H_i}$; $\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$ - базис в H_i, где $d_i = \dim H_i$; H^i - матрица Грама для H_i и базиса

$\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$; $c_i = max_{j=1,..d_i} \sum_{k=1}^{d_i-1} |(e_k^i, e_j^i)|$-1. Тогда если существует константа C и возрастающая последовательность натуральных чисел l_k, такая что c_{i_k}<C<1/2, то $\forall f \in H$ OPP_f по системе $\{\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}\}_{i=1}^{\infty}$ сходится к f по норме в H.

Данная теорема позволяет проводить орторекурсивные разложения для систем, не удовлетворяющим ранее полученным достаточным условиям сходимости. Дальнейшие исследования посвящены определению и оценке непрерывных аналогов орторекурсивных разложений интегрального вида. В непрерывном обобщении в роли орторекурсивного разложения выступает интеграл $\iint_T \hat{f}_t e_t dt$, а остаток удовлетворяет следующим уравнениям:

$$\frac{\partial r_t}{\partial t} = -\hat{f}_t e_t;$$

$$\hat{f}_t = \frac{(r_t, e_t)}{(e_t, e_t)}.$$

Исследование посвящено вопросам сходимости и явного нахождения непрерывных орторекурсивных разложений, построению разложений по подмножествам вложенных подпространств и обработки сигналов. Для непрерывных разложений данного вида остаются верны интегральные аналоги неравенств Бесселя и равенства Парсеваля [1], в то время как нахождение условий устойчивости к шумам является открытой проблемой.

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

Список литературы

1.Лукашенко Т. П. О свойствах орторекурсивных разложений по неортогональным системам. Вестник МГУ. Сер.1. Матем., мех. 2001, №1, с.51-53.

2. Кашин Б.С., Саакян А.А. Ортогональные ряды Изд.2, доп. М.: Изд-во АФЦ, 1999, с.127.

3. Лукашенко Т.П. Об орторекурсивных разложениях по системе Фабера- Шаудера. Тезисы докладов 10-й Саратовской зимней школы. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2000, с.168.

НОВАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОБСТВЕННЫХ АКУСТИЧЕСКИХ МОД ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РЕЗОНАТОРА.

Раймуканов А.С.

Россия, Московский физико-технический институт, sasharaymuk@gmail.com

Пьезоэлектрический резонатор – элемент электрической цепи, в котором пьезоэлектрический эффект и явление акустического резонанса используются для построения высокодобротного резонансного контура. В настоящее время разнообразие применений пьезоэлектрических резонаторов охватывает такие направления, как радиоэлектроника, биология, химия, медицина и др. Пьезоэлектрические резонаторы нашли применение в приборах и датчиках измеряющих скорость, ускорение, массу тела, давление, температуру и др.

За последние десятилетия применение пьезоэлектрических резонаторов нашло развитие в акустооптике и фотоакустике. Неожиданное применение пьезоэлектрических свойств кристаллов нашлось в современной оптике. Например, для измерения киловаттной мощности оптического излучения с сохранением качества пучка (параметр-M^2). Применение пьезоэлектрических свойств кристаллов нашлось и в нелинейной оптике, т.к. все нелинейно оптические кристаллы являются пьезоэлектриками. Наиболее важным в этой области является использование высокой чувствительности нелинейно оптических кристаллов к температуре [1]. В самых последних исследованиях производят измерения температуры кристалла, коэффициентов поглощения кристалла для разных длин волн в оптическом диапазоне в условиях генерации второй и третьей гармоники [2].

При возбуждении в кристалле пьезоэлектрических резонансов возникают смещения и деформации, которые необходимо идентифицировать. В настоящее время определение объёмного распределения полей и деформаций внутри кристалла возможно только методами математического

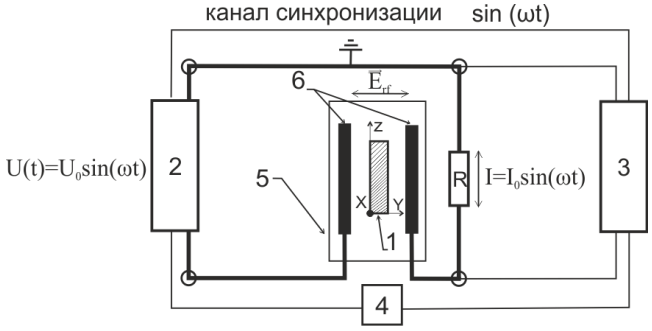
моделирования. Для корректного решения этой задачи производят сравнение спектра резонансных частот вычисленного на основе модели и экспериментального. Но несоответствие расчётных и экспериментальных спектров делает актуальной задачу корректной идентификации мод, т.е. сопоставления теоретически вычисленных частот экспериментальным.

В настоящее время наиболее точным методом идентификации резонансов является их визуализация, но он позволяет определять только поверхностные смещения и деформации. Один из способов идентификации визуализацией - интерферометрический метод [3].

Недавно предложенный метод идентификации мод, основанный на анализе зависимости частот резонансов от температуры [4], но наблюдаются случаи, когда несколько мод имеют близкие частоты и температурные сдвиги, и выполнить корректную идентификацию мод не представляется возможным.

В настоящей работе в качестве альтернативного метода идентификации мод предлагается анализировать зависимость частот резонансов от геометрии образца. Для каждого резонанса можно рассчитать его сдвиг при изменении размеров образца. Измерив спектр резонансов для нескольких размеров образца, можно определить, а затем сопоставить каждый экспериментальный резонанс с тем рассчитанным, который имеет наиболее близкий сдвиг.

Для экспериментального исследования нами разработана и создана установка, блок схема которой представлена на рис. 1.



1 – кварцевый резонатор;
2 – радиочастотный генератор;
3 – синхронный детектор;
4 – компьютер;
5 –термостат;
6 – электроды.

Рис.1 Блок схема экспериментальной установки по измерению импеданса (адмиттанса) кварцевого резонатора:

Переменное синусоидальное напряжение подаётся на электроды (6) с РЧ генератора (2). Переменное электрическое поле возбуждает в пьезоэлектрическом кристалле механические колебания. При совпадении частоты одной из собственных мод резонатора и частоты колебаний возбуждаемых полем возникает пьезоэлектрический резонанс, что приводит к резкому изменению электрического импеданса резонатора (импеданс– $Z(t)=\frac{U(t)}{I(t)}$, Z(t)=Z'(t)+iZ"(t)). Для измерения тока в электрической цепи резонатора с помощью синхронного детектора (3) проводится измерение зависимости напряжения и фазы на сопротивлении R от частоты сигнала с РЧ генератора. Примеры таких измерений в частотной области одного из резонансов приведены на рис. 2. Напряжения на резисторе R обратно пропорциональна импедансу резонатора и прямо пропорциональна его адмитансу (адмитанс–Y(t)=Z(t)$^{-1}$).

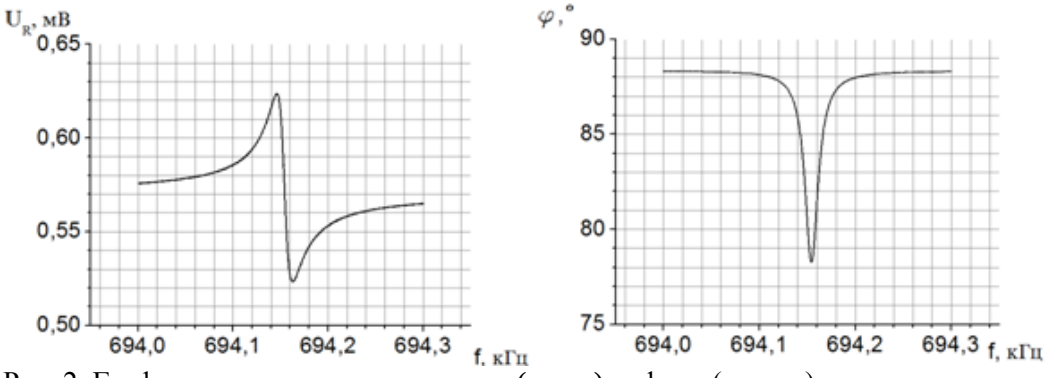


Рис. 2. График зависимости напряжения (слева) и фазы (справа) на сопротивлении R от частоты сигнала с РЧ генератора.

Были измерены спектры частот пьезоэлектрических резонансов для двух положений кристалла кварца с размерами L_x=3 мм, L_y=3мм, L_z=30мм после последовательных изменений L_y на 10 мкм. На рис. 3 показаны изменения зависимости напряжения и фазы на сопротивлении R от частоты сигнала с РЧ генератора при изменении L_y на 10мкм.

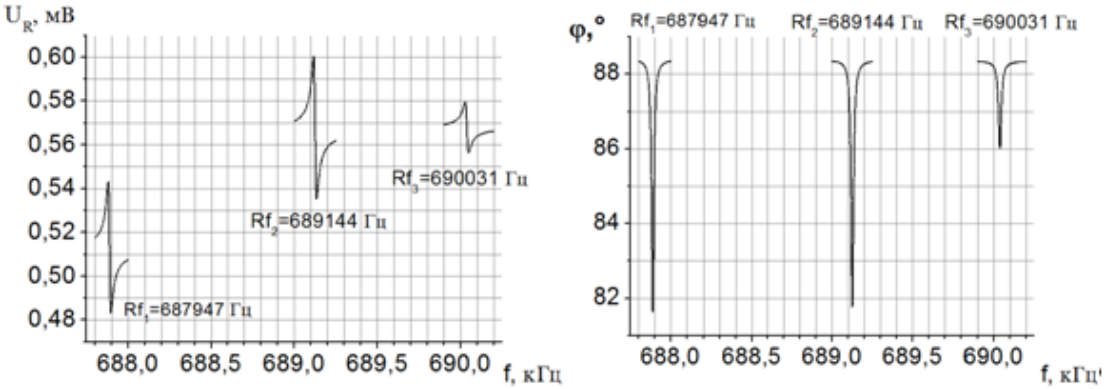


Рис. 3 Графики зависимостей напряжения и фазы на сопротивлении R от частоты сигнала с РЧ генератора при разных значениях L_y.

При изменении размера L_y на 10 мкм изменения резонансных частот составляют от 0.5 до 4.5 кГц. При изменении же температуры на 1 °С изменения резонансных частот составляют от 10 до 100 Гц. Проведённое исследование показывает, какую важную роль играет точное определение геометрических размеров кристалла. Впервые удалось показать возможность идентификации собственных мод пьезоэлектрического резонатора предложенным методом.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – кандидату физико-математических наук, руководителю отдела квантовой электроники ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН Рябушкину Олегу Алексеевичу.

Литература:

1.O.A. Ryabushkin, D.V. Myasnikov, A.V. Konyashkin, V.A. Tyrtyshnyy, “Equivalent temperature of nonlinear-optical crystals interacting with laser radiation”, Journal of the European Optical Society – Rapid publications, vol. 6, pp. 11032 (1-8), June 2011.

2.A.V. Konyashki, O.A. Ryabushkin, D.V. Myasnikov, V.A. Tyrtyshnyy, A..Baranov, “Equivalent Temperature of Nonlinear-Optical Crystals in Process of Laser Frequency Conversion”, The European Conference on Lasers and Electro-Optics and the International Quantum Electronics Conference, May 2013

3.Ogi H., Sato K., Asada T., Hirao M., “Complete mode identification for resonance ultrasound spectroscopy” // J. Acoust. Soc. Am., - 2002. - Т. 112, - №. 6, - С. 2553-2557.

4.Мясников Д.В., Коняшкин А.В.. Рябушкин О.А. “Идентификация собственных мод объёмных пьезоэлектрических резонаторов в акусторезонансной спектроскопии” // Письма в «Журнал технической физики». - 2010. - Т. 36, вып. 13. - С. 103-110.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕССВИНЦОВЫХ КЕРАМИК СИСТЕМЫ $(Na,K,Li)(Nb,Sb,Ta)O_3$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ $(Bi_2O_3+Fe_2O_3)$.

Садыков Х.А.

Россия, НИИ физики ЮФУ, hasadykov@sfedu.ru

Отказ от использования крайне токсичных соединений свинца при производстве сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ) является одной из приоритетных задач современного материаловедения [1]. Перспективным кандидатом для замены твёрдых растворов (ТР) классических свинецсодержащих систем может стать керамика на основе системы $NaNbO_3 – KNbO_3$[2]. Несмотря на пристальное внимание к ней в последние годы, электрофизические свойства ряда ТР этой системы всё ещё не достаточно изучены [3-6]. В целях восполнения этого пробела и была проделана представляемая работа.

Объектами исследования стали керамики ТР системы $[(K_{0,5}Na_{0,5})_{1-x}Li_x](Nb_{1-y-z}Ta_ySb_z)O_3$, модифицированные $(Bi_2O_3 + Fe_2O_3)$. Добавки вводили сверх стехиометрии в количествах (0,5; 1; 1,5) масс. % (x). Синтез осуществляли в две стадии при температурах: $T_{синт.1,2}$ = (850 ÷ 870)ºС в течение $\tau_1 = \tau_2$ = 6 часов; спекание при - $T_{сп.}$ = 1200ºС в течение 2 час. Рентгеноструктурные исследования осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3. Диэлектрические спектры исследовали на

лабораторном стенде "ЮКОМП 2.0" с использованием измерителя импеданса Е7-20 в интервалах температур (25 ÷ 700)ºС, частот - 25Гц -1МГц.

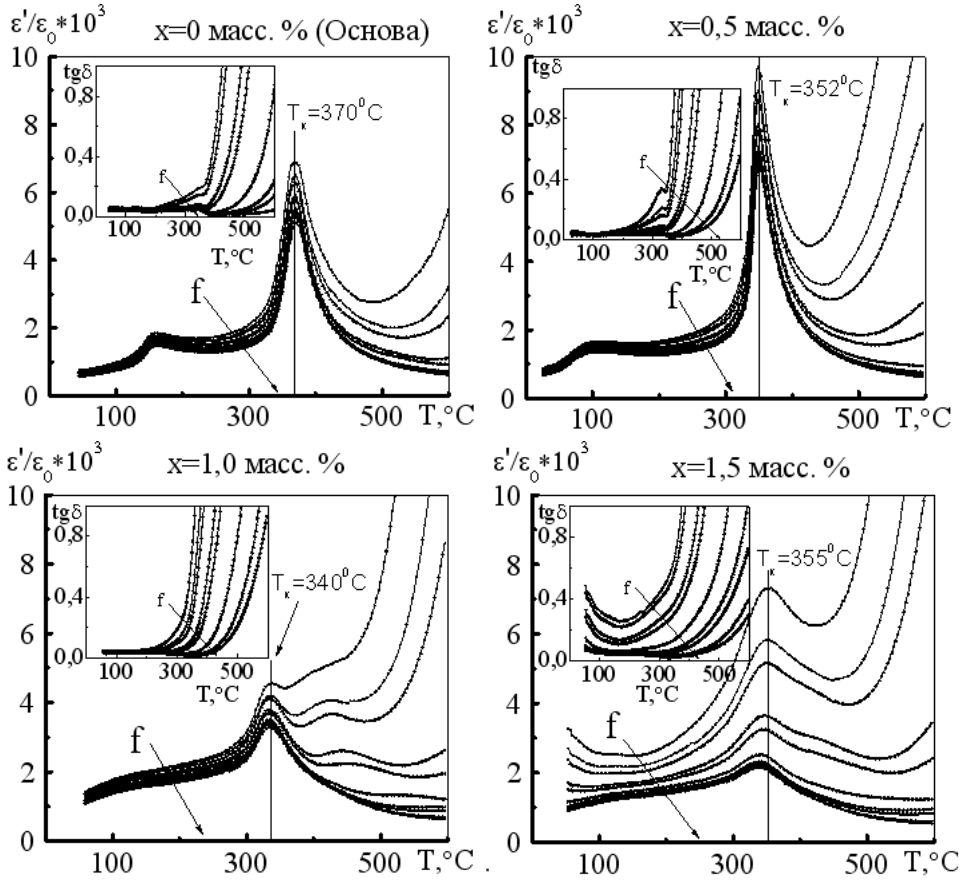


Рис. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ от температуры в частотном диапазоне 20Гц-1000Гц, твердых растворов на основе $(Na_{0.46}K_{0.54})_{1-x}Li_x(Nb_{0.9}Ta_{0.1})_{1-x}Sb_xO_3$ (x=0.02), модифицированных Bi_2O_3+Fe_2O_3. ($T_{сп}$ =1180ºС).

На рисунке приведены диэлектрические спектры изученных образцов. Все диэлектрические спектры обладают чётко выраженным максимумом при (340÷370)ºС, соответствующим температуре Кюри (T_K). Однако, в сегнетоэлектрической области наблюдается также дополнительный максимум, смещающийся при увеличении содержания модификатора в низкотемпературную область. Указанная аномалия, вероятно, связана с фазовым переходом (ФП) между орторомбической и тетрагональной (О-Т) фазами [7-10]. Смещение О-Т перехода в область более низких температур приводит к усилению пьезоэлектрических откликов, аналогично ранее наблюдавшемуся при введении других модификаторов Li_2CO_3 [7], CuO [8], $SrTiO_3$ [9], $BaTiO_3$ [10]. Установлено, что с положением этого ФП связана повышенная пьезоэлектрическая активность ряда керамик указанной системы. При дальнейшем увеличении содержания модификатора ФП смещается в область более низких температур, что приводит к росту электропроводности, усилению дисперсии $\varepsilon/\varepsilon_0$ и затрудняет поляризацию керамик.

На спектре ТР, модифицированного 1 масс. % (Bi_2O_3+Fe_2O_3), в высокотемпературной области ~ (400 ÷ 500)ºС также наблюдается максимум $\varepsilon/\varepsilon_0$, вырождающийся при дальнейшем модифицировании в широкое плато. Подобные явления в керамиках на основе ниобатов щелочных металлов, вероятно, связаны с изменением валентного состояния ниобия $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$ [11].

Анализ диэлектрических спектров показывает, что наиболее перспективными для практического применения, например, в датчиках микроперемещения, являются керамики содержащие 0,5 масс. % (Bi_2O_3+Fe_2O_3).

Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., проф. Резниченко Ларисе Андреевне. Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (НИР № 2.5940.2011; № 2.5930.2011), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0587) на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Литература.

1. Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Сахненко В.П. Разработка и создание бессвинцового сегнетоэлектрического материала и экологически комфортного технологического процесса получения на его основе пьезоэлектрических датчиков с рабочей температурой > 1400К, высокими пьезосвойствами и их бесконечной анизотропией. // Экология промышленного производства. 2007.Т.4. С.45 – 47.

2. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: «Мир». 1974. – 288С.

3. Cross E. Lead-free at last// NATURE. 2004.V.432.№4.PP 24-25.

4. Lin D., Kwok K.W., Lam K.H., Chan H.L.W. Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li– and Sb-modified $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ lead-free ceramics. // J.Phys.D: Appl. Phys. 2007. V40. PP.3500-3505.

5. Yang Z., Chang Y., Wei L. Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,96-x}Ta_xSb_{0,04})O_3$ piezoelectric ceramics. // Applied Physics Letters. 2007. V90. PP. 042911-1-3.

6. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. $(Na_{0,5}K_{0,5})NbO_3$ – $LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. //Materials Letters 2005.V.59. PP.241-244.

7. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$LiNbO_3$ ceramics. // Applied Physics Letters, V. 85. P. 4121-1-3. (2004).

8. Matsubara M., Yamaguchi T., Kikuta K., Hirano S. Sintering and piezoelectric properties of potassium sodium niobate ceramics with newly developed sintering aid. // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, V.44. P. 258-263. (2005).

9. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$SrTiO_3$ ceramics. // Solid State Communications, V.129. P. 279-284. (2004).

10. Guo Y. P., Kakimoto K., Ohsato H. Structure and electrical properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$-$BaTiO_3$ ceramics. // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, V. 43. 6662-6666. (2004).

11. Vezzoli G.C. Electrical properties of NbO_2 and Nb_2O_5 at elevated temperature in air and flowing argon. // Phys. Rev. B. 1982. V.26. № 7. P. 3954–3957.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ

Самсонова М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, ИМЕТ РАН, r_sm@inbox.ru

Теоретически моделировали (методом Thermo-Calc TCW 5.0 с применением базы данных TCFE 6.0) и экспериментально изучали структуру и фазовый состав сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ, перспективных для теплоэнергетики в качестве жаропрочных материалов, с рекомендуемой температурой службы 680°С.

Термодинамические расчеты равновесного фазового состава при 680 °С сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ. Варьирование содержания легирующих элементов в этих сталях показало возможность существенно влиять на тип и количество фаз, выделяющихся в них при указанной температуре, в том числе – наноразмерных упрочняющих фаз.

Согласно расчётам, в стали 02Х18Н12АГ11МФБ при 680 °С в аустените могут присутствовать частицы z-фазы (образующейся преимущественно из карбонитридов типа MeX на основе V и Nb в процессе длительных изотермических выдержек), карбиды типа $M_{23}C_6$ и нитриды хрома, выделения σ-фазы. Поскольку Ni заметно подавляет образование σ-фазы, а Mn и V, напротив, способствуют её образованию, варьирование содержания в стали 02Х18Н12АГ11МФБ Ni, Mn и V может оказывать существенное влияние на содержание этой фазы. При этом Ni, Mn не оказывают влияния на содержание остальных избыточных фаз. Cr и Mo влияют на увеличение доли σ-фазы в меньшей степени и не влияют на количество других фаз (объемная доля z-фазы – 4,5%, карбидов $M_{23}C_6$ и нитридов хрома менее 1%). Ванадий в присутствии значительного содержания хрома в стали и азота, способствует образованию z-фазы типа CrVN и увеличению её объемной доли; соответственно при этом происходит уменьшение объемной доли нитридов хрома до 0%. Изменение содержания Nb не приводит к существенному изменению фазового состава. Увеличение содержания углерода в стали 02Х18Н12АГ11МФБ приводит к уменьшению объемной доли σ-фазы и величению содержания специальных карбидов типа $M_{23}C_6$. Увеличение содержания азота приводит к снижению объёмной

доли σ-фазы, и увеличению объемной доли z-фазы, образованию и росту объемной доли нитридов хрома; объемная доля карбидов $M_{23}C_6$ весьма незначительна (~0.5%).

В аустените стали 01Х15Н22АГ2В4ТЮ при 680 °С могут присутствовать: карбонитриды типа МеХ (ГЦК) на основе титана (Ti(C,N)); фаза Лавеса; интерметаллид типа Ni_3Ti; σ-фаза. Повышение содержания Mn свыше 1% приводит к образованию и увеличению количества σ-фазы. При содержании Cr более 15% наблюдается: снижение объемной доли фаз Лавеса с 4 до 1,5%; образование σ-фазы и дальнейшее увеличение её объемной доли, по уравнению: $V_{об}^{\sigma\text{-фазы}}$ = 3,6*%Cr-54. В зависимости от содержания W в стали 01Х15Н22АГ2В4ТЮ могут присутствовать: нитриды титана, фаза Лавеса, интерметаллид типа Ni_3Ti. Повышение его содержания способствует образованию σ-фазы. Повышение содержания Al приводит к снижению объёмной доли интерметаллидов типа Ni_3Ti с 2% до 0,5%, уменьшению объемной доли σ-фазы с 2% до 0% и увеличению объемной доли фаз Лавеса с 3,2 до 3,8%, количество карбонитридов типа МеХ (ГЦК) на основе титана остается неизменным (0,7%). Добавление Ti в оптимальной концентрации приводит к уменьшению объемной доли нитридов алюминия AlN и карбидов типа $M_{23}C_6$ до 0. Последующее увеличение его содержания не приводит к существенному изменению фазового состава, но если повысить его до 2% это будет способствовать образованию и увеличению объемных долей Ni_3Ti и σ-фазы. Также установлено влияние изменений концентраций углерода и азота в стали 01Х15Н22АГ2В4ТЮ на вид и количество избыточных фаз, в том числе их концентрации, при которых не образуется σ-фаза.

Экспериментальное исследование фазового состава сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ. Исследовали образцы сталей, испытанных на жаропрочность при температурах 680 и 730 °С и напряжениях 220, 260 и 140, 180 МПа соответственно, предварительно подвергнутых перед испытаниями на жаропрочность ковке – ТО-1, либо ковке с последующей закалкой (1150^{o}С, 1 ч, вода) и старением (750^{o}С, 10ч) – ТО-2. Исследование фазового состава сталей, предварительно подвергнутых ТО-2, после испытаний при t=680 °С и σ = 220 МПа, производилось с использованием методики дифференциального рентгеноструктурного фазового анализа, на рентгеновском аппарате УРС 2.0 (Kα излучение Cr).

Идентификация типа обнаруженных выделений показала, что фазовый состав головки и рабочей части образцов одинаков. При этом, по данным ранее проведенных металлографических исследований, количество выделений избыточных фаз в аустените рабочей части образцов больше,

чем в металле головки образцов. Установлено, что основной (по объемной доле) фазой, выделяющейся в аустените, является σ-фаза (типа FeCr). Дифракционные линии этой фазы содержали как точечные так и нормальные компоненты, что указывает на большой разброс по размерам частиц σ-фазы.

После удаления частиц σ-фазы из осажденного металла 02Х18Н12АГ11МФБ выявлено присутствие сложной z-фазы (V,Nb)N. Дифракционные линии этой фазы смещены в область меньших параметров кристаллической решетки относительно чистых фаз VN, NbN. Рентгенограмма позволяет выявить две разновидности фазы (V,Nb)N. Первая – с несколько большими параметрами решетки и точечными дифракционными пиками (что указывает на крупный размер частиц); вторая – с меньшими параметрами кристаллической решетки и меньшим размером частиц.

После удаления частиц σ-фазы из осажденного металла 01Х15Н22АГ2В4ТЮ выявлено присутствие нитрида и карбида титана (TiN и TiC). При этом дифракционные линии нитрида титана были точечными, что указывает на большой размер частиц, а в случае карбида титана – имели место диффузные линии, что позволяет сделать вывод о мелкодисперсности этой фазы.

Исследования на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D с применением МРСА позволили установить морфологию выделившихся частиц и их распределение в структуре стали.

В структуре стали 02Х18Н12АГ11МФБ выделения σ-фазы располагаются как по границам, так и в теле зерна аустенита. Эта фаза присутствует в данной стали и после ТО-1 и после ТО-2 и после всех режимов испытаний. После ТО-1 увеличение напряжения с 220 до 260 МПа при 680 °С приводит к росту выделений σ-фазы; увеличение напряжения с 140 до 180 МПа при 730 °С – к уменьшению размера выделений σ-фазы. После ТО-2 увеличение температуры испытания с 680 до 730 °С при напряжении 220 МПа приводит к снижению количества выделений σ-фазы, как по границам, так и внутри тела зерна.

Данный метод подтвердил наличие в структуре стали частиц z-фазы (V,Nb)N, обогащенных ванадием, ниобием и азотом. Независимо от вида предварительной ТО они расположены полосчатыми скоплениями вдоль оси растягивающих напряжений и выделяются на границах σ-фазы. При этом, после ТО-1 эти частицы имеют неправильную, преимущественно вытянутую, форму. Независимо от режимов испытаний частицы (V,Nb)N имеют одинаковый размер ~5×10 мкм. После ТО-2 и испытаний

при 680 °С и 220 МПа частицы (V,Nb)N имеют неправильную, немного вытянутую форму; также присутствуют частицы, тяготеющие к размерам ~2.5×2.5 и 4,3×4,3 мкм. После испытаний при 730 °С и 220 МПа размер частиц достигает ~4,3×4,3 мкм.

В структуре стали 01Х15Н22АГ2В4ТЮ, после испытаний по всем режимам, кроме 730 °С и 140 МПа, и предварительной ТО-1 в структуре стали данным методом были обнаружены выделения σ-фазы, которые располагаются по границам зерен аустенита. Выделения σ-фазы обогащены Fe, Cr, Ni и W. Размер выделений σ-фазы не превышает 0,2×1 мкм.

В данной стали, предварительно подвергнутой ТО-1 и ТО-2, указанным методом также подтверждено наличие частиц нитрида титана (TiN) после всех режимов испытаний. Частицы TiN расположены полосчатыми скоплениями вдоль оси растягивающих напряжений. Частицы имеют правильную (квадратную, треугольную, прямоугольную) форму, расположены как внутри зерна, так и на границах. Увеличение температуры испытаний и напряжений не влияет на размер частиц TiN.

После ТО-1 и испытаний при 680 °С и напряжениях 220 и 260 МПа в структуре данной стали была обнаружена фаза Лавеса (типа Fe_2W) игольчатой формы, которая преимущественно располагается рядом с границами зерен аустенита. После испытаний при 730 °С и 140 и 180 МПа выделения частиц Fe_2W, игольчатой формы, были обнаружены только в стали, испытанной при более высоком напряжении. Эти частицы выделялись вблизи от границ зерен, ориентируясь вдоль определенных кристаллографических плоскостей аустенита.

После ТО-2 и испытаний при 680 °С и 220 МПа игольчатых частиц Fe_2W обнаружено не было. Границы зерен окаймляют выделения σ-фазы, размер которой не превышает 1×0,25 мкм. Увеличение температуры до 730°С приводит к выделению игольчатых частиц Fe_2W и укрупнению выделений σ-фазы до 1,5×1 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 12-03-31745.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., доц. М.В. Костиной, а также д.т.н., проф. В.М. Блинову за содействие в выполнении работы и обсуждении результатов, П.А.Козлову и А.А. Корнееву в получении и обработке данных.

МЛЕКЛУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИФФУЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Ni-Al

Санников А.В.

Алтайский государственный технический университет, пр.Ленина 46, Барнаул, Россия, avsannikov@bk.ru

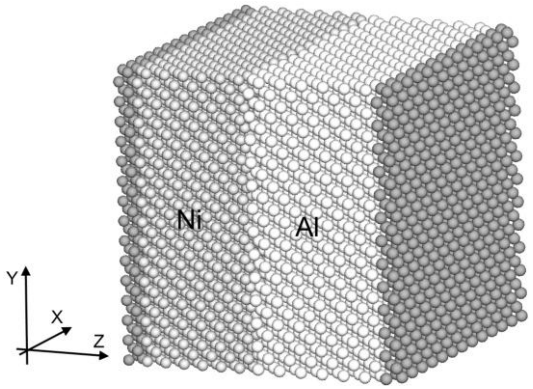
Введение. Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики атомной структуры межфазной границы Ni-Al (в трехмерной модели) и механизма диффузии вдоль нее в условиях твердофазного контакта. В работе рассматривались ориентации межфазной границы в плоскостях (100) и (111). В качестве металлической системы была взята система, состоящая из двух ГЦК металлов Ni и Al с параметрами решеток 3,52 и 4,05 Å соответственно.

Описание модели. Межфазная граница создавалась в центре расчетного блока (рис.1). Плоскость границы имела ориентацию (100) или (111). Размеры блока подбирались таким образом, чтобы вдоль межфазной границы можно было использовать периодические граничные условия. То есть вдоль осей X и Y на рис.1 имитировалось бесконечное повторение расчетного блока. Вдоль оси Z были наложены жесткие условия, - атомам вблизи поверхностей расчетного блока, параллельных плоскости границы, в процессе компьютерного эксперимента не позволялось двигаться

Количество атомов в расчетном блоке составляло от 15000 до 20000. Расчетный блок имел форму близкую к форме куба с длиной граней от 5 до 7 нм.

Для приведения структуры расчетного блока в равновесное состояние (в данных условиях) проводилась структурная релаксация. В результате релаксации температура расчетного блока повышалась, поэтому после ее завершения расчетный блок охлаждался до 0 К. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики варьировался от 5 до 10 фс. При описании межатомных взаимодействий использовались парные потенциалы Морзе.

При создании межфазной границы разориентация кристаллов Ni и Al не производилась, поскольку было выяснено, что при любой разориентации алюминий вблизи границы стремится имитировать кристаллическую ориентацию никеля. В результате этого, если Al первоначально был разориентирован относительно Ni, в Al образовывалась граница зерен, параллельная межфазной границе.



Вдоль осей X и Y наложены периодические граничные условия. Атомам, окрашенным в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента двигаться запрещалось (жесткие граничные условия вдоль оси Z).

Рис.1. Расчетный блок с межфазной границей Ni-Al (100).

Для исследования диффузии по межфазной границе и механизма миграции атомов проводились компьютерные эксперименты продолжительностью 100-300 пс при различных температурах расчетного блока от 300 К до температуры плавления алюминия. Температура расчетного блока задавалась через начальные скорости атомов в соответствии с распределением Максвелла. При этом суммарный импульс атомов в расчетном блоке был равен нулю.

Результаты и обсуждение. В процессе структурной релаксации, в ходе которой происходило сопряжение фаз Ni и Al, на межфазной границе образовывались дислокации несоответствия. Они возникали в результате несоответствия параметров решеток контактирующих фаз.

На рис.2 отчетливо видны ядра дислокаций несоответствия, которые в случае границы (100) образуют сетку с квадратными ячейками, состоящую из двух систем дислокаций, а в случае границы (111) – сетку с треугольными ячейками, состоящую из трех систем дислокаций. Эта сетки похожи на сетки винтовых зернограничных дислокаций на границах кручения с ориентациями в тех же плоскостях (100) и (111). Однако, в данном случае дислокации не винтовые, а краевые.

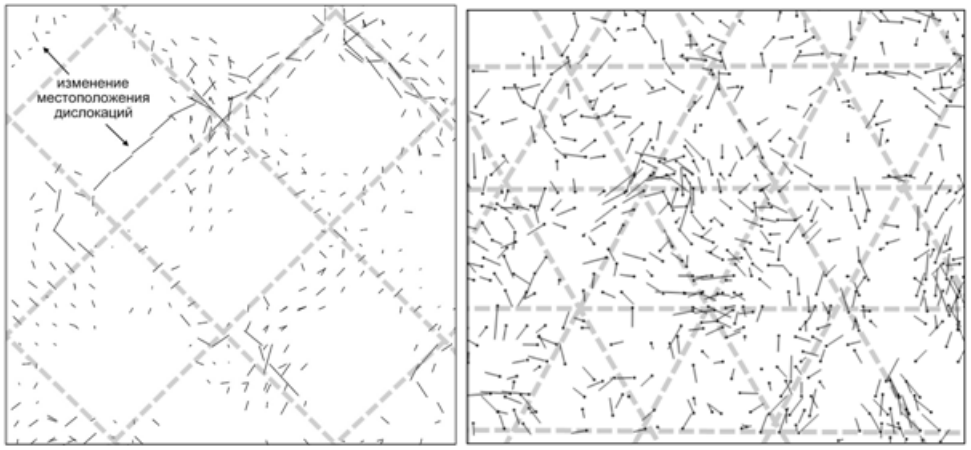


Рис.2. Изображение дислокаций несоответствия и атомных смещений на границах Ni-Al (100) (а) и (111) (б). Серыми жирными прерывистыми линиями показаны примерные положения дислокаций несоответствия. Смещения атомов изображены черными отрезками.

При исследовании диффузии вдоль межфазной границы для каждой заданной температуры в конце молекулярно-динамического эксперимента рассчитывался коэффициент диффузии отдельно для атомов Ni и Al. Температура в процессе эксперимента удерживалась постоянной.

Коэффициент диффузии вдоль плоскости XY (плоскости границы) рассчитывался как среднее арифметическое коэффициентов диффузии вдоль осей X и Y.

Построены графики зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1}. Выяснено, что Al диффундируют вдоль межфазной границы интенсивнее, чем атомы Ni. Это связано с тем, что связи Ni-Ni и Ni-Al значительно крепче связи Al-Al, вследствие чего дефектные области (в виде ядер дислокаций несоответствия) содержат преимущественно атомы Al.

По наклону зависимостей $\ln(D)$ от T^{-1} были найдены энергии активации диффузии вдоль межфазной границы атомов Al и Ni: для границы (100) 0,22 и 0,48 эВ, для границы (111) 0,32 и 0,52 эВ соответственно. Диффузия вдоль границы (111) протекала менее интенсивно, чем вдоль границы

(100). Полученные значения близки значениям энергии активации диффузии по границам зерен в интерметаллиде Ni_3Al: (для Al-0,2-0,3 эВ, для Ni-0,1-0,3 эВ), следовательно, диффузионная проницаемость межфазных границ сравнима с проницаемостью границ зерен.

Атомный механизм диффузии исследовался с помощью визуализатора атомных смещений относительно начальных положений. Было выяснено, что дислокации несоответствия играют ключевую роль в диффузии вблизи межфазной границы в условиях твердофазного контакта. На рис.2 изображены примеры картин атомных смещений вдоль межфазной границы в процессе компьютерного эксперимента. Как видно, смещения атомов происходят преимущественно вдоль ядер дислокаций несоответствия. Следует заметить, что местоположение самих ядер дислокаций со временем может колебаться, что делает диффузионный канал (канал преимущественной миграции атомов) шире с ростом температуры.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю, Г.М. Полетаеву, а также В.Р. Микрюкову, внесшим большой вклад в подготовку материала.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗЕРНИСТОГО БЕЙНИТА В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Святкин А.В.

Россия, ОАО «АВТОВАЗ», AV.Svyatkin@vaz.ru

В течение длительного времени на ОАО «АВТОВАЗ» отмечалось отсутствие стабильности по микроструктуре в поставках металлопроката ∅16,4 мм стали марки АС14ХГН и ∅16,5 мм стали марки АС19ХГН по параметру – преобладание пластинчатого перлита. Данное требование необходимо для обеспечения высокой производительности при обработке на станках автоматах.

Микроструктуру прутков в состоянии поставки условно можно разделить на 3 типа: феррито-перлито-бейнитную с преобладанием пластинчатого перлита (рис. 1 а), феррито-перлитную с преобладанием зернистого перлита (рис. 1 б) и трудноразрешимую феррито-бейнитную с мелкодисперсной карбидной фазой (рис. 2 а, 3 а). Наличие трудноразрешимой микроструктуры приводит к возникновению разногласий в оценке соотношения пластинчатого и зернистого перлита. Было замечено, что калиброванный прокат с данной структурой характеризуется значительным разбросом твердости в состоянии поставки от 187 до 260 НВ. Причиной образования преобладания зернистого перлита является операция отпуска ТВЧ, которой подвергается на заводе-изготовителе металлопрокат, имеющий завышенную твердость. При этом отмечалось ускоренное образование зернистого перлита при термообработке отдельных партий.

Прокат АС19ХГН по техническим условиям имеет достаточно широкий интервал допустимых значений твердости: 197…269 НВ. При твердости проката 200…270 НВ наличие в структуре зернистого перлита является аномальным при содержании в стали феррита от 70 до 85% (в отожженном состоянии в марках АС14ХГН и АС19ХГН – объёмное содержание перлита ~ 15…25% и 20…30% соответственно).

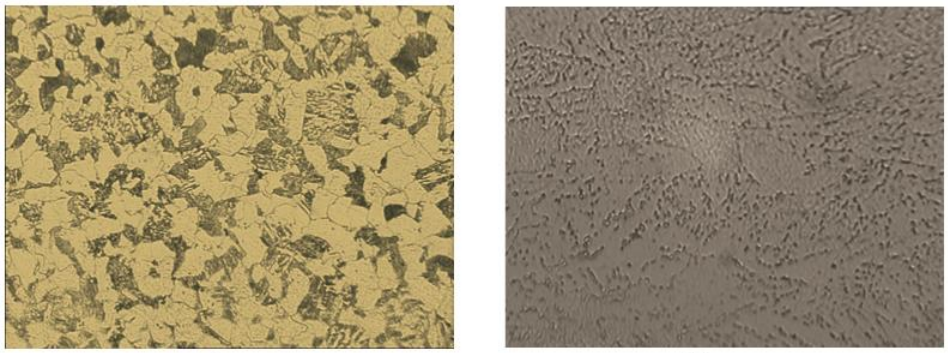
В результате длительного наблюдения за образцами данного проката, направляемыми на входной контроль, установлено, что в металлопрокате, имеющего высокую твердость в состоянии поставки и мелкодисперсную структуру действительно периодически выявляется большое (до 50%) содержание зернистых структур. При этом структура данного металлопроката обладает характерной оскольчатостью и отличается низким объёмным содержанием феррита. Дополнительный отпуск ТВЧ, для снижения твердости в отдельных случаях приводит к распаду бейнита и увеличению количества зернистого перлита.

Изучение трудноразрешимой микроструктуры на электронном микроскопе с большими увеличениями (х5000...х20000) позволило установить, что структура такого проката представляет собой феррит, аустенит, ультрадисперсные точечные карбидные выделения размером до 100…500 нм. Таким образом, на наш взгляд наиболее корректная формулировка для данной структуры: феррит, зернистый бейнит, аустенит. Известно, что зернистый бейнит образуется при непрерывном охлаждении со скоростью 2…8 °С/с [1]. Наличие аустенита объясняет достаточно низкую твердость образцов. До настоящего времени зернистый бейнит является малоизученной структурой. Наиболее полно освещены условия образования зернистого бейнита в стали 20Х2НАч [2], до настоящего времени ограниченно использовавшейся в отечественной промышленности.

Технология производства данного проката предусматривает индивидуальное охлаждение раската в ячеистых холодильниках, т.о. охлаждение раската в бейнитной области в условиях

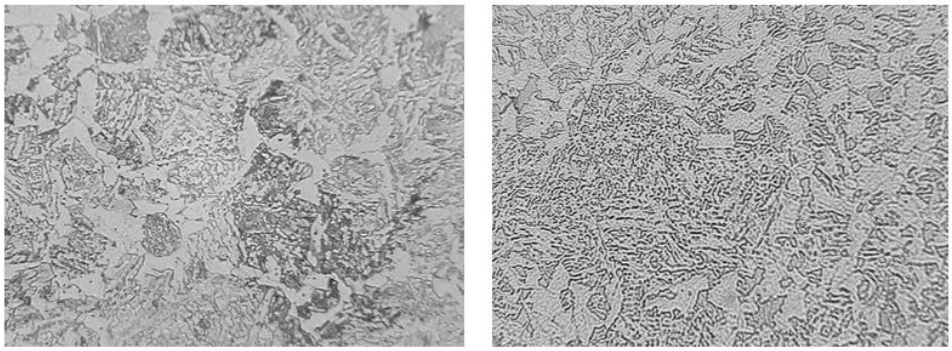
непрерывного теплоотвода в окружающую атмосферу и металл ячейки холодильника, т.о. скорость охлаждения раската превышает скорость охлаждения непосредственно на спокойном воздухе.

Была проведена попытка смоделировать условия образования зернистого бейнита в стали АС19ХГН. Образец размером ∅5 мм и высотой 3 мм после аустенизации при температуре 880° С в течение 10 мин охлаждали на воздухе, температуру образца снимали пирометром через заданный интервал времени (10 с). При этом скорость охлаждения в бейнитном интервале температур (400…600 °С) составила ~ 2,5°С/с. Микроструктура образца после охлаждения – феррит, аустенит и точечные карбидные включения. Анализируя опыт работы [2] можно предположить, что поле, представленное на рис. 3 б) представляет собой мезоферрит, однако для подтверждения необходимо проведение рентгеноструктурного анализа. При повышении температуры нагрева на образцах была получена характерная для верхнего бейнита игольчатая структура. Таким образом, была показана возможность образования на одном раскате игольчатых структур, включающих в себя верхний бейнит с высокой твердостью, а также зернистого бейнита.



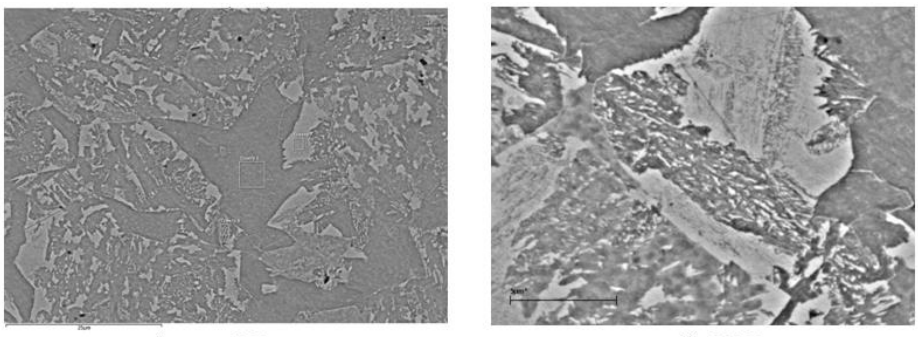
а) б)

Рис. 1 а) микроструктура проката АС19ХГН – феррит, перлит пластинчатый, бейнит (крупные разреженные зерна); б) микроструктура проката АС19ХГН – феррит, перлит зернистый, х500



а) б)

Рис. 2 а) микроструктура проката АС19ХГН – феррит, аустенит, зернистый бейнит;
б) микроструктура опытного образца после охлаждения на воздухе со скоростью 2,5 °С/с, х500



а) х5000 б) х20000

Рис. 3 а) электронное изображение микроструктуры рис. 2 а) – феррит, аустенит (сплошные поля неправильной формы), мелкодисперсные карбиды; б) то же, наглядно представлен распад аустенита и выделение точечной карбидной фазы

Список литературы:

1.Чепрасов Д.В. и др. Исследования структуры низколегированных высокопрочных сталей. Ползуновский альманах. 2004 г., №4. С. 82-84.

2.Свищенко В.В. и др. Образование мезоферрита и зернистого бейнита в низкоуглеродистой низколегированной стали. Металловедение и термическая обработка металлов. 2004 г., №8. С. 7-11.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СДВИГА, ОТРЫВА И СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ

Солдатенков А.П.

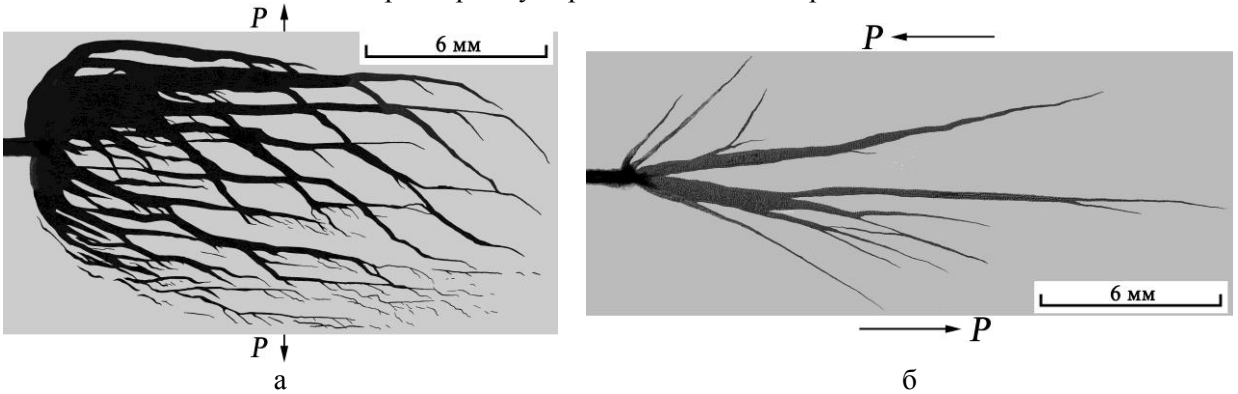
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, alexxx.soldatenkov@yandex.ru

Одной из важных задач механики разрушения является прогнозирование работоспособности и ресурса деталей и конструкций. Для точной оценки долговечности необходимо учитывать возникающие в деталях реальные условия нагружения, которые, как правило, являются комплексными, т.е. сочетающими несколько основных типов нагружения. Такие комбинации нагрузок называют смешанными типами нагружения, и в последнее время им уделяется повышенный интерес ученых, поскольку в большинстве случаев одновременное приложение нескольких типов нагружения негативно сказывается на несущей способности деталей и конструкций. Поэтому целью данной работы было исследование поведения материала при разрушении в условиях отрыва, сдвига и смешанных типов нагружения.

В работе были использованы образцы с надрезом из сталей 20 и 45 с феррито-перлитной структурой. Испытания осуществляли на универсальной машине для растяжения Instron 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин. Процесс нагружения сопровождался регистрацией сигналов акустической эмиссии с помощью 4-х канальной системы InterUnis A-Line 32D и снятием реплик с боковой поверхности образца.

Используя метод реплик, были изучены геометрия (Рис. 1) и эволюция пластических зон в образцах из сталей 20 и 45 в условиях отрыва (тип I), сдвига (тип II) и смешанных типов I-II. Установлено, что в условиях сдвига уменьшается площадь пластической зоны и появляется в ней дополнительная система микротрещин, вследствие чего число микротрещин и сигналов акустической эмиссии увеличивается. Определены характеристики поврежденности на различных стадиях нагружения: параметр k концентрационного критерия и b_{AE}– и b_C–параметры наклона кумулятивных кривых распределения амплитуд акустических сигналов и длин микротрещин, соответственно, которые используются для описания и предсказания вероятности разрушения. Увеличение вклада сдвиговой составляющей нагрузки приводит к снижению всех этих параметров.

Показано, что b_{AE}–параметр связан обратной функцией с максимальным напряжением и коэффициентом интенсивности напряжений при сдвиге K_{II}, но пропорционален углу ориентации надреза относительно оси нагружения β. Появление дополнительной системы микротрещин сопровождается уменьшением относительной доли работы разрушения, связанной со стадией распространения трещины, т.е. растет склонность к хрупкому разрушению. Это согласуется с данными оценки относительных размеров губ среза по изломам образцов.



а б

Рис. 1. Пластические зоны в образцах из малоуглеродистой стали 20 в условиях а) отрыва (тип I) и б) сдвига (тип II). Стрелками показано направление приложения нагрузки.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-3050.2012.3 и Российского Фонда Фундаментальных исследований, проекты № 11-08-00983-а и 12-05-00779-а.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Степанова В.Э.

Россия, Тульский государственный университет, valentina_step@mail.ru

Мониторинг состояния и прогнозирование разрушения нагруженных материалов ставит принципиально важную задачу установления взаимосвязи между кинетическими процессами накопления микроповреждений и эволюцией дефектной иерархической структуры.

Необходимым при анализе импульсной эмиссии нагруженных материалов является выбор таких характеристик, которые можно интерпретировать как предвестники разрушения. Важным представляется также сопоставление характеристик потоков импульсной эмиссии, вызванных зарождением микротрещин (элементарных повреждений) и их прорастанием, кинетическими характеристиками ансамбля кластеров, сформированных дефектами структуры на различных иерархичных уровнях.

В настоящее время лишь методы компьютерного моделирования предоставляют возможность исследовать кинетику накопления микротрещин и эволюции их кластерной структуры как единого процесса эволюции распределенной динамической системы.

Реальные твердые среды в сравнении с идеальными кристаллическими отличаются наличием в них дефектов различных типов и размеров. При нагружении эти дефекты оказываются источниками концентрации напряжений, и в их окрестностях в первую очередь происходит зарождение новых микродефектов. При достижении критической плотности дефектов происходит перколяция, приводящая к образованию дефектов мезоуровня – микротрещин.

Основу для построения модели перколяции составили:

1. Управляющее уравнение модели. Эволюция плотности субмикротрещин в процессе деструкции материала описывалась основе использования начального участка машинной кривой релаксации приложенного к образцу напряжения и предположения, что этот участок кривой соответствует процессу накопления повреждений на микроуровне. Изменение во времени свободной энергии нагруженного материала происходит вследствие затраченной на образование дефектов текущей работы пластической деформации. Исходя из этого получено уравнение эволюции в виде:

$$\rho(t) = \Delta\sigma^2(t) / (u_d \gamma_p E), \quad (1)$$

где $\Delta\sigma(t)$ – текущая релаксация напряжений, u_d – энергия образования субмикротрещины; γ_p – относительная податливость образца, E – модуль упругости.

2. Размер субмикротрещин. Зарождение субмикротрещины обусловлено потерей устойчивости заблокированного дислокационного скопления за счет слияния его ведущих дислокаций с образованием в голове скопления зародыша разрушения в виде сверхдислокации мощности $2 \cdot b$ (b – вектор Бюргерса). Последний, едва возникнув, самопроизвольно растет за счет поглощения до полного исчерпания дислокаций скопления. В результате образуется неспособная к залечиванию субмикротрещина протяженностью $0{,}5 \cdot n^2 \cdot b$ и шириной $n^2 \cdot b$ (n – мощность скопления). При $b = 2{,}88 \cdot 10^{-8}$ см, $n = 30$ протяженность и ширина дефекта составят: $l_{sub} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см, $h = 0{,}87 \cdot 10^{-6}$ см.

3. Шаг перколяции Δ_p – критическое расстояние между дефектами, достижение которого приводит к их слиянию. Величина Δ_p, определяемая по эпюре растягивающих напряжений между ближайшими концами дефектов с использованием критерия Новожилова, составила примерно $2l_{sub}$.

4. Функция распределения дефектов в выделенной области. В качестве модельной рассматривалась прямоугольная область между границами двух зерен при равномерном законе распределения дефектов.

По разработанному алгоритму перколяции выполнено компьютерное моделирование для среднелегированной конструкционной стали 30ХГСА с механическими свойствами: $E = 2{,}1 \cdot 10^5$ МПа, $G = 0{,}79 \cdot 10^5$ МПа, $\sigma_в = 1450$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1270$ МПа, $\delta_{5d} = 7\%$, $\psi = 19\%$. Энергия u_d, рассчитанная по дислокационной модели, составила $1{,}93 \cdot 10^{-18}$ Дж.

Компьютерное моделирование в динамическом режиме перколяции субмикротрещин проводилось в плоской локальной области на основе уравнения (1) до момента образования соединяющего перколяционного кластера. Размер локальной области составил 1000 на 100 единиц, где под единицей понимался размер одной субмикротрещины. Время образования соединяющего кластера (микротрещины) соответствовало примерно 60 мин. после начала нагружения. Пример соединяющего кластера представлен на рис. 1.

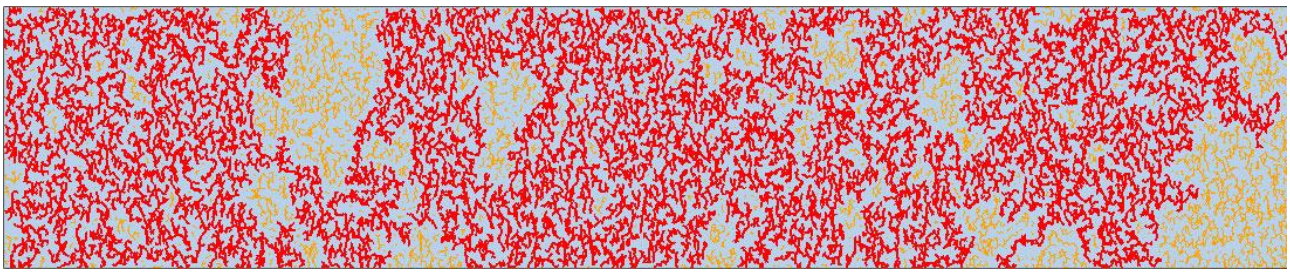


Рис.1

По результатам компьютерного моделирования для различных уровней растягивающего напряжения построены временные зависимости числа кластеров по размерам, определены порог и длительность перколяции, а также размер соединяющего кластера. Последний представляет микротрещину, эволюция которой описывается на основе закономерностей роста малых трещин. Представленные результаты могут быть использованы для построения синергетической модели, связывающую физико-механические свойства и кинетику накопления повреждений с критическими значениями параметров порядка в точках бифуркаций.

Выражение благодарности: научный руководитель, д.т.н., профессор Баранов Виктор Павлович.

О ВЗАИМОСВЯЗИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сыдыков Б.С.

Россия, Бурятский государственный университет, sbulats@gmail.com

Баркер (Barker) [1] для 68 различных твердых тел (в основном для металлов и аморфных полимеров) установил, что произведение модуля упругости при одноосной деформации E на квадрат коэффициента теплового расширения (КТР) α^2 есть величина постоянная

$$\alpha^2 E \cong 150(\text{дин} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}). \qquad (1)$$

Данное сообщение посвящено применению этого правила к двухкомпонентным силикатным, германатным, боратным, фосфатным и халькогенидным стеклам. Необходимые экспериментальные данные взяты из базы данных SciGlass [2] и справочника [3].

Коэффициент теплового линейного расширения α и модуль упругости при одноосной деформации E для ряда стекол

№	Состав стекла, мол.%		$E\cdot10^{-9}$, дин·см$^{-2}$	$\alpha\cdot10^{7}$, К$^{-1}$ ($T<T_g$)	α^2E, дин·см$^{-2}$·К$^{-2}$
	P	Se			
1	2.02	97.98	101	400	162
2	4.18	95.82	104	392	161
3	8.93	91.07	120	370	164
4	8.93	91.07	116	375	164
5	13.58	86.42	115	370	158
6	20.73	79.27	113	383	166
	PbO	B_2O_3			
7	12.8	87.2	311	94	28
8	15.2	84.8	364	83	25
9	16.2	83.8	407	79	25
10	17.7	82.3	449	74	24
11	18.5	81.5	497	71	25

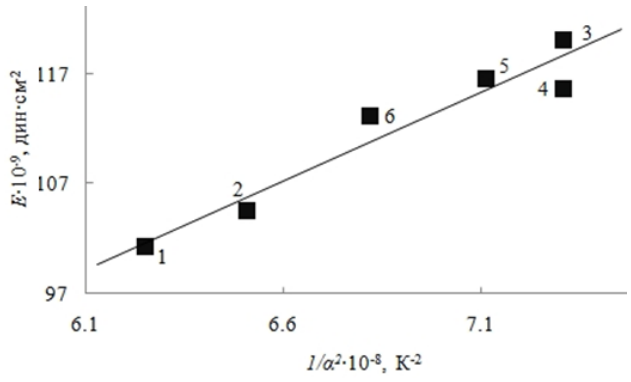


Рис. 1. Линейная корреляция между модулем упругости E и обратной величиной квадрата коэффициента теплового расширения α стекол P-Se. Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице.

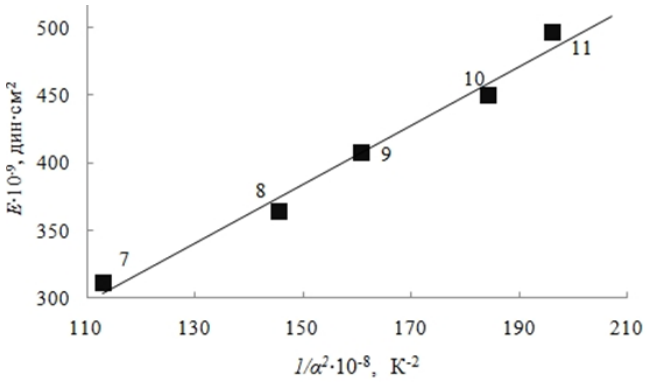


Рис. 2. Линейная корреляция между модулем упругости E и обратной величиной квадрата коэффициента теплового расширения α стекол $PbO\text{-}B_2O_3$. Номера точек соответствуют номерам стекол в таблице.

У большинства исследованных нами стеклообразных систем данное правило выполняется вполне удовлетворительно. Например, у бескислородных халькогенидных стекол P-Se в достаточно широком интервале содержания P (от 2 до 21 мол. %) указанное произведение постоянно (табл.): $\alpha^2 E \approx 160(\text{дин}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-2})$, и между E и $1/\alpha^2$ наблюдается линейная корреляция (рис. 1). Вместе с тем у ряда стекол произведение α^2E постоянно, однако численное значение существенно отличается от правила Баркера (1), в частности, у свинцовоборатных стекол (табл., рис. 2).

При интерпретации полученных результатов привлекается подход Конторовой [4] о связи между механическими и тепловыми свойствами кристаллов, молекулярная теория Френкеля [5], а также концепция Баркера [1], согласно которой постоянство α^2E означает постоянство отношения разности молярных теплоемкостей к молярному объему $(C_P\text{-}C_V)/V$. Особенность правила Баркера заключается в том, что равенство (1) однозначно связывает гармоническую (линейную) E и ангармоническую (нелинейную) α величины. В настоящее время природа этого явления остается во многом неясной [4, 6]. Часто встречается представление о том, что гармонические и ангармонические характеристики твердых тел являются нависимыми друг от друга свойствами.

Выражаю благодарность моему научному руководителю д. ф.-м. н., проф. Сандитову Д. С.

Список литературы:

1) Barker R.E. An approximate relation between elastic moduli and thermal expansitivities // J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34, № 1. – P. 107-116.

2) SciGlass 6.6. 2006 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA (www.sciglass.info)

3) Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.Н. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т.1. – Л.: Наука, 1973. – 444 с.

4) Конторова Т.А. О связи между механическими и тепловыми характеристиками кристаллов // В кн.: Некоторые проблемы прочности твердых тел, под. ред. Журкова С.Н. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 99-107.

5) Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Л.-М.: ОГИЗ, 1948. – 291 с.

6) Сандитов Д.С., Беломестных В.Н. Взаимосвязь параметров теории упругости и эффективный модуль упругости // Журн. техн. физики. – 2011. – Т. 81. –Вып. 11. – С. 77-81.

МОДЕЛЬ Т-Х-У-Z ДИАГРАММЫ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА С МИНИМУМОМ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ОДНОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ

Цынгеев Б.В.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@ipms.bscnet.ru

В литературных источниках, анализирующих геометрическую структуру фазовых диаграмм тройных систем [1-3], представлены варианты строения Т-х-у диаграмм при исчезновении твердофазной растворимости у одного и двух компонентов, тогда как для четверных систем описано [3-5] строение значительно меньшего числа топологических вариантов. Создание компьютерных

моделей фазовых диаграмм [6-7] дает возможность учесть различные модификации геометрического строения диаграммы состояния одного топологического типа получаемые либо при изменении типов ограняющих систем, либо при исчезновении твердофазной растворимости.

В качестве примера рассмотрим модель T-x-y-z диаграммы с пятью эвтектическими разрывами растворимости в бинарных системах и твердофазной растворимостью компонентов C и D. На огранении фазовой диаграммы (рис. 1) две тройные системы ACD и BCD образованны двумя бинарными эвтектическими системами (AD, AC и BD, BC) и третьей системой CD с непрерывными рядами твердых растворов и минимумом на линиях ликвидуса и солидуса [3, 5]. Еще две тройные системы ABC и ABD являются эвтектическими. Твердофазная растворимость рассматривалась со стороны компонентов C и D. Для построения диаграммы принят следующий температурный ряд: $A>B>D>e_{AB}>C>e_{BD}>e_{AD}>\min(C,D)>e_{BC}>e_{AC}>E_{ABC}>e_1>e_2>E_{ABD}>E_{ACD}>E_{BCD}>\varepsilon$. Для задания гиперповерхностей фазовой диаграммы использовался кинематический метод [6-7].

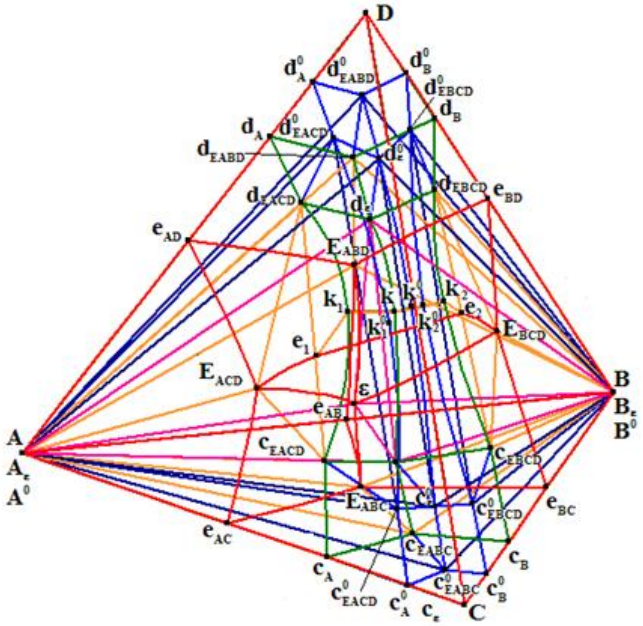


Рис.1. 3D модель T-x-y-z диаграммы эвтектического типа с минимумом твердых растворов в бинарной системе CD

Фазовая диаграмма сформирована 3 гиперповерхностями ликвидуса (рис. 2а), 1 гиперповерхность солидуса (рис. 2б), 5 гиперповерхностями сольвуса (рис. 2в-г), 27 линейчатыми гиперповерхностями с одномерным образующим симплексом, 20 линейчатыми гиперповерхностями с двухмерным образующим симплексом и гиперплоскость при температуре четверной эвтектики.

Рассматриваемая T-x-y-z диаграмма содержит 24 фазовые области: одну однофазную (C(D)), 8 двухфазных (L+A, L+B, L+C(D), A+C, A+D, B+C, B+D, C+D), 10 трехфазных (L+A+B, L+A+C, L+A+D, L+B+C, L+B+D, L+C+D, A+B+C, A+B+D, A+C+D, B+C+D), 5 четырехфазных областей (L+A+B+C, L+A+B+D, L+A+C+D, L+B+C+D, A+B+C+D).

Наиболее сложное строение имеет гиперповерхность ликвидуса, примыкающая в проекции к ребру CD и содержащая разрыв гладкости в виде поверхности $e_1E_{ACD}\varepsilon E_{BCD}e_2$ (рис. 2а). Особенностью строения гиперповерхности солидуса является "вырез" в виде двух смежных поверхностей $c_{EACD}k_1d_{EACD}d_\varepsilon kc_\varepsilon$ и $c_{EBCD}k_2d_{EBCD}d_\varepsilon kc_\varepsilon$ (рис. 2б), а примыкающая гиперповерхность сольвуса имеет "сводообразное" строение (рис. 2в). Две линейчатые гиперповерхности на границе фазовой области L+C+D (рис. 2д-е), образованные скольжением отрезка одним концом по поверхности ликвидуса $e_1E_{ACD}\varepsilon E_{BCD}e_2$, а другим – по фрагментам поверхности солидуса $c_{EACD}k_1kk_2c_{EBCD}c_\varepsilon$ и $d_{EACD}k_1kk_2d_{EBCD}d_\varepsilon$, соответственно, формировались из двух частей. Так же как и линейчатая гиперповерхность (рис. 2ж), получаемая движением отрезка по тем же двум фрагментам поверхности $c_{EACD}k_1kk_2c_{EBCD}c_\varepsilon$ и $d_{EACD}k_1kk_2d_{EBCD}d_\varepsilon$.

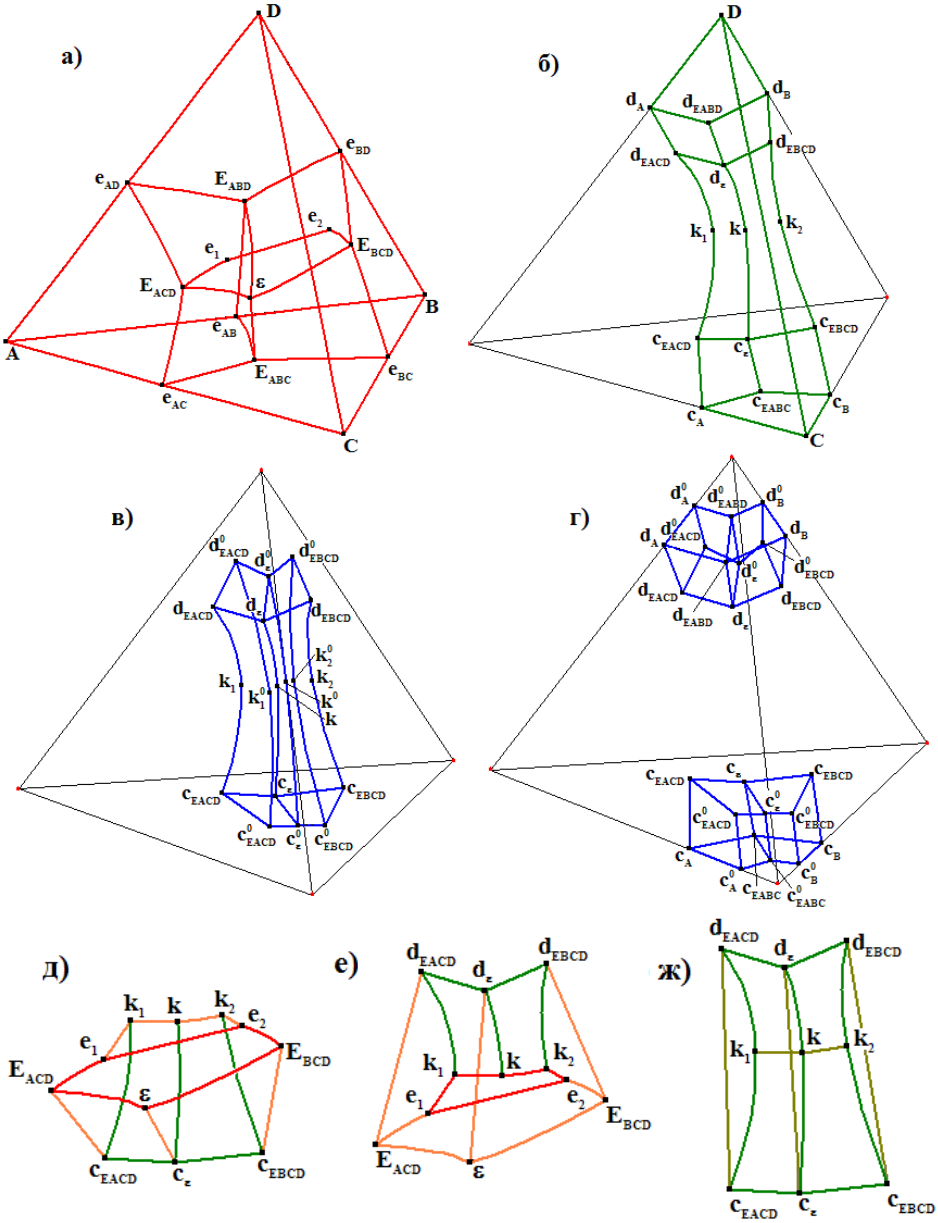


Рис. 2. Гиперповерхности ликвидуса (а); солидуса (б), сольвуса (в-г); линейчатые гиперповерхности на огранении фазовой области L+C+D (д-ж)

Полученная модель фазовой диаграммы может служить шаблоном для построения T-x-y-z диаграмм схожего топологического строения, а так же учесть твердофазную растворимость всех компонентов.

Литература

1. Петров Д.А. Двойные и тройные системы. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
2. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
3. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. М.: Металлургиздат, 1960. 375 с.
4. Петров Д.А. Четверные системы. Новый подход к построению и анализу. М.: Металлургия, 1991. 283 с.
5. Prince A. Alloy Phase Equilibria. N.-Y.: Elsevier Publishing Company, 1966. 290 p.
6. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. // J. Materials, Methods & Technologies, Inter. Sci. Publ. 2008. T. 2. C. 176-184.
7. Луцык В.И., Зырянов А.М., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 5. С. 858-863.

Автор выражает благодарность соавторам: научному руководителю д.х.н., проф. Луцыку В.И. и научному консультанту к.ф.-м.н. Зеленой А.Э.

ВЛИЯНИЕ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ИХ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ В МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯХ.

Черняева Е.А.

Россия, ФГБ ОУВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», mashin@chem.unn.ru

Медь является одним из важнейших материалов, обеспечивающих производство изделий для электронной техники. Примесный состав оказывает существенные влияние на электрические свойства и структуру материалов, поэтому данные аналитического контроля служат главным показателем чистоты для исходных, промежуточных и конечных продуктов производства.

При определении примесей в меди и его соединениях широкое применение нашел атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектра и испарением пробы из вертикально расположенного графитового электрода. Для определения правильности определения примесного состава нами проведены исследования по изучению особенностей влияния варьируемых содержаний матричного компонента на интенсивность спектральных линий в бинарной аналитической системе: оксид меди (наиболее распространенная общая матрица при определении примесного состава в меди и ее соединениях) - порошковый графит.

Для получения аналитических смесей на основе графита готовили образцы с одинаковым содержанием примесных элементов, концентрация оксида меди в которых варьировалось от 0.4 до 50 масс.% Спектры возбуждали в дуговом разряде постоянного тока с применением генератора УГЭ-4 и регистрировали на спектрографе СТЭ-1. Пробу вводили в разряд из кратера графитового электрода (анода) диаметром и высотой по 4 мм и внешним диаметром, равным 6 мм. Межэлектродный промежуток устанавливали равным 2 мм и поддерживали постоянным в процессе разряда.

В аналитические смеси включали примесные элементы, успешно определяемые атомно-эмиссионным методом (магний, кремний, хром, марганец, кобальт, свинец и др.). При изменении содержания примесей в исследуемых смесях ($2\cdot10^{-4}$ - $4\cdot10^{-3}$ масс.%) величина аналитического сигнала – разность почернений линии и фона вблизи нее – находилась на прямолинейном участке характеристической кривой, что исключало возможность их неконтролируемого уширения. В качестве аналитических использовали свободные от наложения наиболее чувствительные «последние» линии исследуемых элементов

Установлено, что изменение интенсивности аналитических линий в данной системе носит нелинейный характер. Так, при концентрациях матрицы свыше 0.2 масс.% наблюдается увеличение интенсивности линий примесных элементов, которые достигают максимума при содержании ее в 5-7 масс.% Непостоянство интенсивности линий примесей при варьировании состава матрицы обуславливает различие в состоянии системы: матричный компонент - примеси в анализируемых и стандартных образцах. Это приводит к смещению градуировочных зависимостей при изменении содержания матрицы, которое свидетельствует как о возможном увеличении аналитического сигнала примесей, так и его снижении и становится определяющим источником систематических погрешностей. Положение градуировочных графиков свидетельствует о том, что при одном и том же значении аналитического сигнала результаты определения примесей элемента неоднозначны – изменяются от 1,5 до 5-10 раз. Статистическая оценка полученных результатов подтверждает значимость наблюдаемых по градуировочным зависимостям отклонений аналитических сигналов определяемых элементов, величина которых не укладывается в пределы, обусловленные воспроизводимостью метода.

Проведены исследования по выявлению факторов, ответственных за наблюдаемую закономерность. Показано, что при небольших содержаниях матричного компонента рассматриваемый эффект может быть объяснен увеличением струйности истечения паров из кратера электрода, что сопровождается значительным возрастанием эффективности их использования на стадии возбуждения.

Полученные данные свидетельствуют, что для обеспечения правильности анализа необходимо устранить различие в содержании основного компонента в стандартных и анализируемых образцах. Знание закономерностей матричного влияния позволяет провести целенаправленный поиск способов его устранения.

Выражаю благодарность за помощь в научно-исследовательской работе к.х.н. Тумановой А.Н. и к.х.н., доценту Машину Н.И.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА GLEEBLE 3500 ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ДИАГРАММ РАСПАДА ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО АУСТЕНИТА

Чукин Д.М.

Россия, ФГБОУ ВПО «МГТУ имени Г.И. Носова», chukindmitry@gmail.com

В практике термической обработки одной из важнейших операций является непрерывное охлаждение после нагрева стали до аустенитного состояния. При этом формирование структуры металла и его свойств во многом определяет скорость охлаждения. Разработка и корректировка существующих режимов термической обработки невозможна без анализа влияния состояния аустенита (его гомогенности и величины зерна) и температурно-временных режимов охлаждения на характер конечных продуктов распада и их свойств. Для этого необходимо изучать кинетику и механизм превращения переохлаждённого аустенита, а также факторы, влияющие на них. Важнейшее значение имеют термокинетические диаграммы распада переохлаждённого аустенита. Построение диаграмм распада переохлажденного аустенита необходимо для прогнозирования структур и свойств сталей при различных производственных процессах, таких как прокатка, волочение, прессование, ковка, штамповка, сварка, и последующая термическая обработка металла после перечисленных видов обработки. Большинство термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита приводятся в различных справочниках по термической обработке и свойствам сталей. Однако опубликованные на данный момент данные по кинетике распада аустенита не дают достаточно полного представления об особенностях фазовых превращений в той или иной стали.

Большие возможности для определения критических точек и построение термокинетических диаграмм открывает использование исследовательского комплекса GLEEBLE 3500 [1]. Этот комплекс, по сути, представляет собой высокоскоростной пластометр, совмещенный с дилатометром [2], с возможностью программирования практически неограниченного числа стадий обработки металлов с постоянной или переменной по ходу обработки температурой или скоростью деформации.

Для моделирования металлургических процессов в комплексе GLEEBLE 3500 предусмотрено следующее.

- Нагрев образца осуществляется прямым пропусканием тока.
- Контроль температуры осуществляется контактными термопарами, при этом имеется возможность контроля температуры по четырём каналам.
- Обработка образцов осуществляется в вакууме (до 10-5 torr), в защитном газе или на воздухе.
- Все параметры работы установки и обработки материала фиксируются в промышленном компьютере с частотой до 50000 Гц.

На предприятиях при операциях термической обработки не всегда удается получить требуемые параметры микроструктуры и свойств. К примеру, при ускоренном охлаждении катанки с прокатного нагрева не достигается сорбитизированная структура, необходимая для последующего волочения стали [3]. При контролируемом охлаждении цельнокатаных колес подвижного состава для железнодорожного транспорта не обеспечивается нужный уровень твердости при отсутствии структур игольчатой морфологии. В связи с этим возникла задача построения термокинетических диаграмм распада переохлажденного аустенита для некоторых марок сталей, используемые в соответствующих технологиях, для чего был использован исследовательский комплекс GLEEBLE 3500.

Дилатометрические испытания образцов осуществлялись в вакууме при нагреве со скоростью 30 °С/с до температуры 930 °С с последующей гомогенезирующей выдержкой, время которой было выбрано в ходе ряда экспериментов. Температурно-временные режимы охлаждения были выбраны в диапазоне от 0,5 до 90 °С/с, исходя из химического состава стали. По результатам исследования были построены термические и дилатометрические кривые, определены критические точки. Для анализа структурно-фазовых превращений при различных скоростях охлаждения был проведен металлографический анализ образцов, определены количественные параметры структуры и твердость.

Анализ всех полученных данных позволил построить термокинетические диаграммы распада переохлажденного аустенита.

В качестве примера приведена термокинетическая диаграмма распада переохлажденного аустенита стали марки 80Р, которая представлена на рисунке.

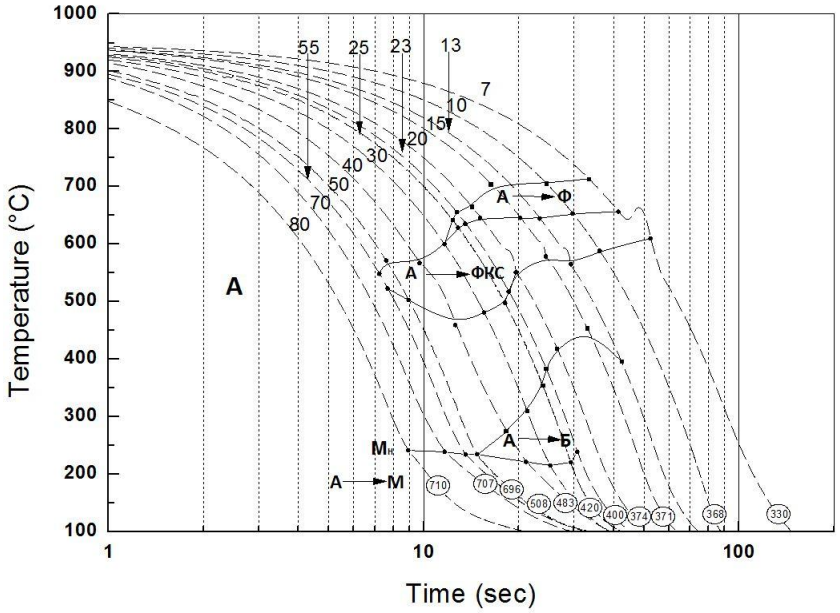


Рис. Термокинетическая диаграмма марки распада переохлажденного аустенита стали марки 80Р

Работа проведена в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием российского высшего учебного заведения (договор 13.G25.31.0061), программы стратегического развития университета на 2012 – 2016 гг. (конкурсная поддержка Минобразования РФ программ стратегического развития ГОУ ВПО), а также гранта в форме субсидии на поддержку научных исследований (соглашение № 14.B37.21.0068).

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Копцевой Наталье Васильевне.

Список используемой литературы

1. Рудской А.И., Колбасников Н.Г., Зотов О.Г., Рингинен Д.А., Немтинов А.А., Кузнецов В.В. Исследование структуры и свойств TRIP-сталей на комплексе GLEEBLE-3800. – Чёрные металлы. 2010. № 2.

2. Венедиктов Н. Л. Дилатометрический метод исследования стали: Методич. указ. к лаб. раб. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2003. 12 с

3. Парусов В.В., Сычков А.Б., Парусов Э.В. Теоретические и технологические основы производства высокоэффективных видов катанки. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2012. – 376 с.

ИНТЕГРАЦИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ БАЗ ДАННЫХ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ. ЕДИНАЯ ТОЧКА ВХОДА

Шмакова Е.Г.

Россия, МИТХТ им М.В. Ломоносова, rusja_lena@mail.ru

Электроника – динамически развивающаяся область высоких технологий, специалисты которой постоянно сталкиваются с проблемой поиска новых, более эффективных веществ и химических соединений. Процесс научного познания включает несколько этапов – сбор, анализ и классификацию данных. Основным источником информации до недавнего времени были справочники и монографии. В настоящее время печатные издания очень быстро устаревают, информация постоянно обновляется, для облегчения доступа публикации распространяются по сети Интернет.

Наиболее удобной прогрессивной формой информационных ресурсов являются компьютерные базы данных (БД), системы управления БД (СУБД), а так же интеграция данных систем в единую крупную ИС.

Разработка информационных систем (ИС) по свойствам неорганических веществ ведется во многих странах. При этом наибольшего прогресса в этом добились США и Япония, которые на базе NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный институт стандартов и технологий, США) и NIMS (National Institute for Materials Science Technology – Национальный институт материаловедения, Япония) предлагают обширные комплексы материаловедческих баз

данных [1]. Россия также обладает неплохим потенциалом и все еще находится в лидирующей группе, однако, в последние годы можно отметить определенный застой в этой области, связанный с недостаточным финансированием. В результате в нашей стране существует ряд специализированных баз данных, разработанных различными организациями, и никак не связанных друг с другом.

Ни одна из разработанных БД по свойствам неорганических веществ и материалов (БД СНВМ) не способна предоставить исчерпывающую информацию обо всей совокупности свойств конкретного вещества или материала. Очень часто специалисты вынуждены просматривать десятки БД СНВМ, чтобы найти необходимые им значения параметров заданного вещества. Одним из путей решения проблемы является интеграция информационных источников с целью предоставления пользователям полной совокупности данных о неорганических веществах. В последние годы необходимость интеграции была осознана не только на национальном, но и на международном уровне, что вызвало появление специальной международной комиссии в рамках известной организации CODATA (http://www.codata.org), направленной на выработку стандартов для интеграции материаловедческих ИС. Однако, несмотря на усилия, предпринимаемые в направлении интеграции материаловедческих данных, говорить об успехах в этой области преждевременно. Основные трудности при интеграции данной информации вызваны не только разными схемами хранения данных, но и особыми условиями доступа к ним.

В данной работе рассматривается создание механизма, позволяющего потребителю данных по свойствам неорганических веществ получить возможность просмотра связанной информации по свойствам заданной химической системы в разных ИС. Другими словами, разрабатывается единая точка входа для пользователя в ИС по свойствам неорганических веществ. Пользователю предоставляется возможность выбрать химические элементы (из таблицы Менделеева), образующие химическую систему. Задав набор элементов, можно провести поиск информационных систем, содержащих сведения о свойствах фаз выбранной химической системы, для чего используется метабаза, разработанная ранее при создании интегрированной системы баз данных ИМЕТ РАН [2].

В метабазе содержится информация по интегрируемым информационным системам (множество D), химическим системам (*множество* S) и их свойствам (множество P). Для описания взаимосвязи между элементами множеств D, S и P определено тернарное отношение W на множестве $U = D \times S \times P$. Принадлежность элемента (d, s, p) отношению W, где $d \in D, s \in S, p \in P$, интерпретируется следующим образом: “в интегрируемой информационной системе d содержится информация по свойству p химической системы s”.

Поиск релевантной информации по конкретной химической системе s сводится к определению отношения R, являющегося подмножеством декартова произведения $S \times S$ (иными словами, $R \subset S^2$). Таким образом, о любой паре $(s_1, s_2) \in R$ можно сказать, что система s_2 является релевантной системе s_1. Т.е., чтобы решить задачу поиска релевантной информации в интегрируемых информационных системах, необходимо определить отношение R. Можно предложить следующие правила для построения R [2]:

1) Для любых множеств $s_1 \in S, s_2 \in S$, состоящих из химических элементов e_{ij}, $s_1 = \{e_{11}, e_{12}, .., e_{1n}\}, s_2 = \{e_{21}, e_{22}, .., e_{2m}\}$ верно, что если $s_1 \subseteq s_2$ (то есть, все химические элементы из системы s_1 содержатся в системе s_2), то $(s_1, s_2) \in R$.

2) Отношение R симметрично. Иными словами, для любых $s_1 \in S, s_2 \in S$ верно, что если $(s_1, s_2) \in R$, то и $(s_2, s_1) \in R$.

При построении единой точки входа в информационные системы по свойствам неорганических веществ в первом правиле можно заменить отношение $s_1 \subseteq s_2$ более строгим $s_1 = s_2$, тогда получим в качестве релевантных только те вещества, которые состоят из одного и того же набора химических элементов, т.е. одинаковые химические системы. Как правило, этот способ построения отношения R является наиболее часто используемым при поиске всех свойств заданного химического вещества или системы через единую точку входа.

Поскольку поиск релевантной информации выполняется в метабазе, единая точка входа предоставляется для всех информационных систем, описанных в метабазе, а значит и в интегрированной ИС ИМЕТ РАН. В настоящее время интегрированная ИС баз данных по свойствам неорганических веществ и материалов объединяет все разработанные в ИМЕТ РАН информационные системы: Фазы, Elements, Диаграмма, Кристалл и BandGap. Благодаря проделанной работе по

международной интеграции, удалось включить в состав интегрированной системы ИМЕТ РАН ИС AtomWork (разработанную в NIMS, Япония), содержащую информацию о более чем 23 тыс. неорганических веществ. В ближайшее время планируется подключение справочника “Термические константы веществ”, разработанного в Объединенном институте высоких температур РАН.

Таким образом, после выбора химической системы в ИС единой точки входа пользователь в виде гиперссылок получает сведения о релевантной информации, содержащейся в распределенных БД интегрированной ИС ИМЕТ РАН. Затем, пройдя по гиперссылкам, пользователь получает возможность ознакомиться с информацией по свойствам выбранной химической системы в разных информационных источниках. Другими словами, создана единая точка входа, используя которую пользователь может получить доступ ко всей информации, содержащейся в интегрированной информационной системе.

На текущий момент интегрированная система по свойствам неорганических веществ и материалов ИМЕТ РАН является единственной успешной попыткой интеграции материаловедческой информации на территории России. Необходимо чтобы единая точка входа по определенным правилам могла самостоятельно формировать URL-адреса для перехода пользователя, если требуется просмотреть свойства того или иного химического вещества. Добавление новых БД СНВМ позволит создать интегрированную систему по свойствам неорганических веществ не имеющую аналогов в мире.

Литература

3.V.A.Dudarev, N.N.Kiselyova, Y.Xu, M.Yamazaki. Virtual integration of the Russian and Japanese databases on properties of inorganic substances and materials // MITS 2009. Symposium on Materials Database (NIMS), 2009. pp. 37-48.

4.V. Kornyshko, V. Dudarev. Software Development for Distributed System of Russian Databases on Electronics Materials // Int. Journal "Information Theories & Applications", v. 13, N. 2, 2006. pp. 121-126.

Благодарности. Дударев В.А. – к.т.н.

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ СОСТАВА SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3:Cr

Абрамов А.Н.

Россия, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, abramovan84@mail.ru

В ходе исследования перспективной системы SiO_2-Al_2O_3:Cr^{3+} для создания новых волоконных источников излучения [1] показано, что необходимыми условиями являются:

1. наличие больших концентраций оксида алюминия для получения хрома в степени окисления +3;
2. продолжительный высокотемпературный отжиг (~1100 ºС) образцов для создания кристаллического окружения ионам хрома.

Но высокие концентрации Al_2O_3 ведут к высокому Δn (разница показателей преломления сердцевины и оболочки). И использование волоконного световода (ВС) в одномодовом режиме становится затруднительным из-за малого размера сердцевины, в которой преобладают механизмы диффузии, приводящие к размытию границы сердцевина – оболочка.

А вследствие действия высоких температур во время отжига волокно становится хрупким и труднообрабатываемым.

Представленная работа посвящена исследованию влияния добавки B_2O_3 в стекло сердцевины на оптические свойства активных ВС. По литературным данным известно лишь, что добавка оксида бора понижает показатель преломления кварцевого стекла. В таблице 1. приведены составы стекла сердцевины ВС, а также значения Δn, полученные при измерении профиля показателя преломления в заготовках ВС. Концентрация хрома в первых четырех световодах оценивается на уровне ~10^{-3} масс.% и дает малый вклад в величину Δn.

Таблица 1.

№	Состав стекла мол.%	Δn
AS664	$8.7Al_2O_3$-$91.3SiO_2$:Cr	20.1
AS668	$15.8Al_2O_3$-$84.2SiO_2$:Cr	36.5
AS701	$22.7Al_2O_3$-$77.3SiO_2$:Cr	52.3
ASB755	$8Al_2O_3$-$22.8B_2O_3$-$91.3SiO_2$:Cr	8
Sh-18-11	$7.1Al_2O_3$-$7.4B_2O_3$-$85.5SiO_2$	14
Sh-27-11	$7.6Al_2O_3$-$12.5B_2O_3$-$79.9SiO_2$	10

Сравнение спектров поглощения ВС с добавкой оксида бора (ASB755) и без нее (AS664), но с близкими концентрациями оксида алюминия (см. рис.1) показывает подобие формы сложной полосы поглощения вблизи 800 нм, принадлежащей ионам Cr^{4+}.

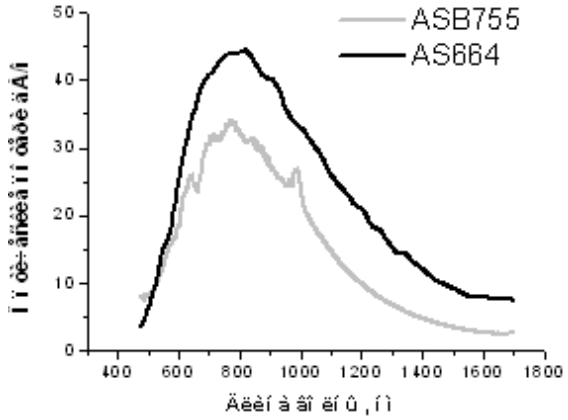


Рис. 1. Спектры оптических потерьВС с близким содержанием Al_2O_3 в сердцевине

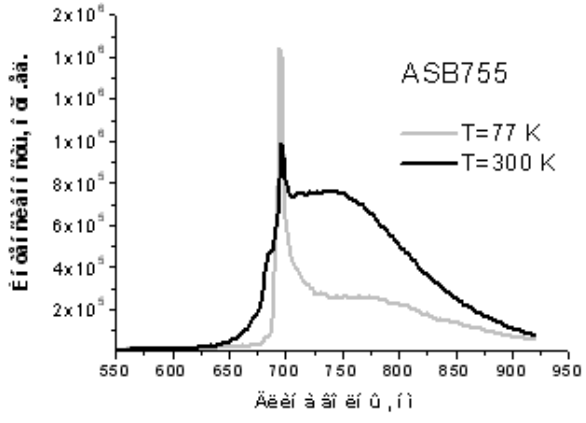


Рис. 1. Спектры люминесценции ВС ASB755 после отжига

Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) выбраны оптимальные параметры отжига образцов для выделения необходимой кристаллической фазы. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что после высокотемпературной обработки в образцах без содержания B_2O_3 для

начала выделения фазы муллита необходимы высокие концентрации $Al_2O_3 \geq 20$ мол.% и продолжительные времена отжига (~60ч при температуре 900 ºС). Тогда как в образцах с C_{B2O3}=12.5 мол.% и C_{Al2O3}=8 мол.% уже после 36ч на рентгенограммах наблюдаются пики фазы муллита.

Следовательно, добавка оксида бора приводит к более мягкому режиму тепловой обработки.

Несмотря на то, что после двухступенчатого непродолжительного отжига T=850ºC (2ч) _ T=1050ºC (1ч) кристаллическая фаза методом РФА вообще не была определена, однако, удалось зарегистрировать (см. рис.2) широкополосную люминесценцию ионов Cr^{3+} при возбуждении излучением на λ = 532 нм. Измерение проводилось как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. По-видимому, все-таки произошла перестройка ближайшего окружения иона хрома в стекле во время такой тепловой обработки, но незначительная, с очень малой объемной долей кристаллической фазы.

Добавка оксида бора усложняет систему, но несомненно, может помочь решить возникающие проблемы с понижением показателя преломления стекла и улучшением кристаллизационной способности новой системы.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гурьянову А.Н. и коллегам: Яшкову М.В., Исхаковой Л.Д.

Литература

1.A.N. Abramov and et al. ” Fabrication and optical parameters of silica based optical fibers with core doped with cromium and alumina of high concentration” 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Paris, June 27th – July 2nd 2010.

ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕРМОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Абубакаров А.Г.

Россия, НИИ физики ЮФУ, iaverbenko@sfedu.ru.

Феррит висмута $BiFeO_3$ является удобным объектом для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур сегнетоэлектрического (СЭ) (T_c ~ 1083 К) и магнитного (T_N ~ 643 К) упорядочений [1].

Однако, широкому практическому использованию материалов на его основе препятствует низкий уровень магнитоэлектрических взаимодействий, обусловленный, с одной стороны, особенностями магнитной и кристаллической структур, а, с другой, - большой разницей между температурами антиферромагнитного и СЭ фазовых переходов (ФП). Кроме того, термодинамическая [2] и кинетическая [3] неустойчивости феррита висмута, определяющие возникновение «сопутствующих» примесей (Bi_2O_3, $Bi_2Fe_4O_9$, $Bi_{36}Fe_2O_{57}$), приводят к высокой электропроводности и диэлектрической нестабильности керамических материалов [4]. Для устранения указанных негативных явлений ранее использовали замещение висмута в А-подрешётке структуры перовскита редкоземельными элементами [5], а также различные методы активации исходных компонентов [6]. Как известно, кроме обычного катионного легирования в ряде случаев эффективным оказывается создание нестехиометрии путём вакансионного модифицирования, либо введения избыточных количеств одного из катионов. Поскольку применительно к $BiFeO_3$ этот аспект изучен недостаточно полно представляется актуальным установление влияния нестехиометрии на диэлектрические характеристики керамик на основе феррита висмута.

Объектами настоящего исследования стали керамики с общей формулой $Bi_{1+x}FeO_{3+3/2x}$ (x=(-0,01÷0,04)). Все образцы получены твердофазным методом из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Температуры и время выдержек на этапах синтеза и спекания подбирали на серии проб с промежуточным контролем фазового состава реагентов и продуктов реакций при помощи рентгенофазового анализа. Температуры синтеза подбирали в интервале $T_{1,2}$ = (750÷850)^{0}C, времена выдержек τ_1 = 10 ч., τ_2 = (2÷5) ч. Температуры и времена выдержек при спекании выбирали в интервале $T_{сп.}$ = (800÷950)^{0}C, $\tau_{сп.}$ = (1÷2) ч.

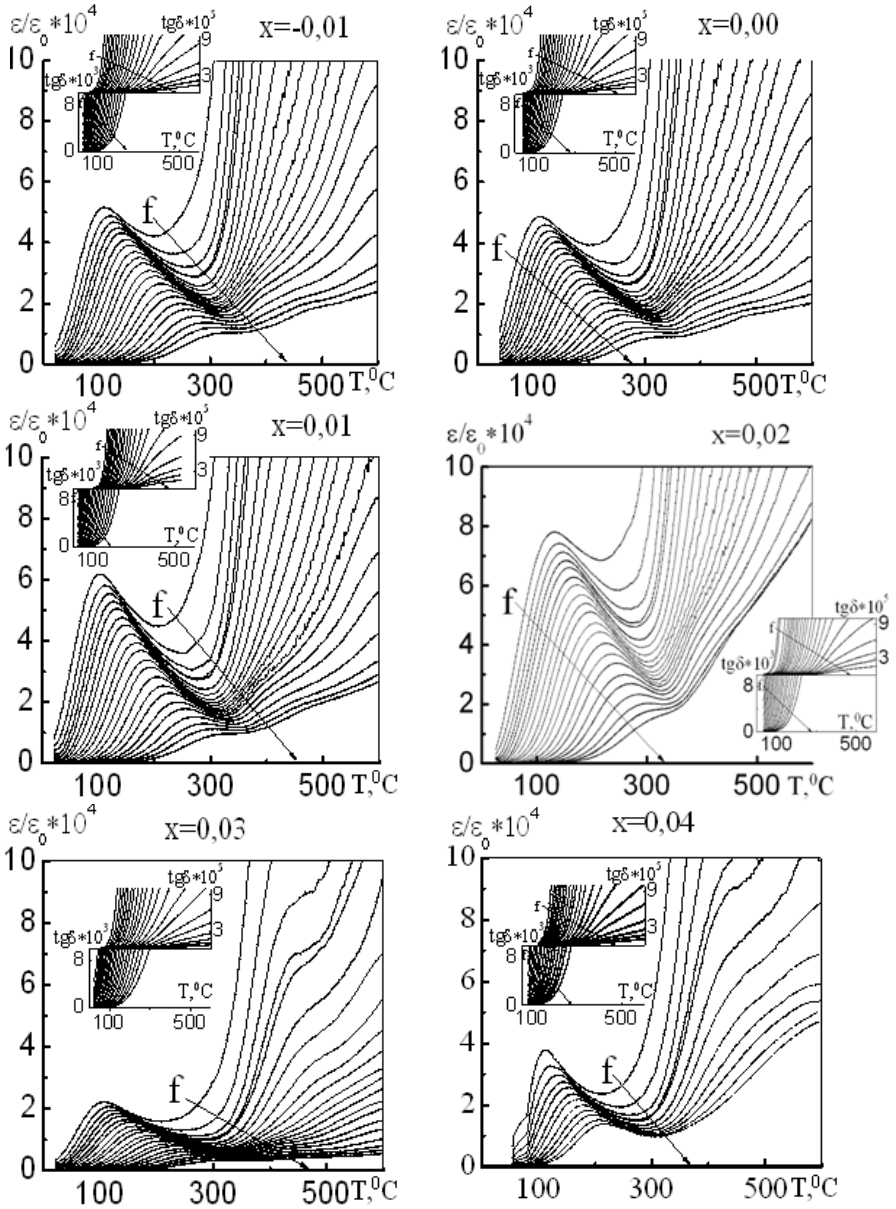


Рис. Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от температуры твердых растворов на основе $Bi_{1+x}FeO_{3+3/2x}$, x=(-0,01÷0,04) в частотном диапазоне 20Гц-1МГц.

На рисунке представлены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и tgδ от температуры в широком частотном диапазоне изученных твердых растворов. Все зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ проходят через чётко выраженный максимум релаксационного характера при T = (150÷300)ºC. Отсутствие в этом температурном интервале ФП, а также стремительное увеличение tgδ в этой области позволяют сделать вывод о том, что указанные аномалии определяются развитием процесса Максвел-Вагнеровской поляризации за счёт формирования многослойной структуры с различной электропроводностью слоёв. В качестве элементов такого композиционного материала могут выступать зёрна и межзёренные прослойки, обогащённые значительным количеством «сопутствующих» примесных фаз. Заметно, что с увеличением содержания висмута величина максимума диэлектрической проницаемости резко снижается. Это, очевидно, свидетельствует о существенном изменении строения поликристаллического материала. На зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$, полученных для ТР с x = (0,03÷0,04) также присутствует более высокотемпературная аномалия при T = 450^0C. Анализ рентгенографических данных [7] показал, что при этих температурах происходят структурные перестройки, связанные либо с внутрифазовыми превращениями, либо с симметрийными переходами.

Автор выражает благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., проф. Резниченко Ларисе Андреевне. Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (НИР № 2.5940.2011; № 2.5930.2011), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной

России» (ГК № 16.740.11.0587) на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Литература

1.Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики. // УФН. Т.137., №3., с. 415-448, (1982)

2.Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic $BiFeO_3$. // Materials Letters. V.62. P. 3984-3986. (2008).

3.Selbach S.M. Structure, stability and phase transitions of multiferroic $BiFeO_3$. // Thesis for degree of Philosophies Doctor. Trondheim. 2009. – 213 p.

4.Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А. Влияние механоактивации на диэлектрические свойства сегнетомагнетика $BiFeO_3$. // Экология промышленного производства. 2012. №4. С. 65-74.

5.Андрюшин К.П., Павелко А.А., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алёшин В.А., Резниченко Л.А. Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков $BiFeO_3$/РЗЭ. // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т.75. №8. С. 1137-1139.

6.Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Свойства механоактивированного феррита висмута. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2012. Т.76. №7. С. 888 – 890.

7.Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Дудкина С.И., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А. Рентгенографические исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, немодифицированного и модифицированного редкоземельными элементами. // Сб. матер. Российско-Украинского Междунар. Симпозиума «Аномальные свойства твёрдых растворов из морфотропной области многокомпонентных окислов, содержащих 3d-металлы». 2011. С. 16-20.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ – ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ, РАБОТАЮЩИХ В СИЛОВЫХ РЕЖИМАХ

Андрюшин К.П.

Россия, Научно-исследовательский институт физики, Южный федеральный университет, kpandryushin@sfedu.ru

В ряду известных электрически активных сред особое место занимают твердые растворы (ТР) бинарной системы $(1-x)PbZrO_3$-$xPbTiO_3$ (ЦТС), ставшие основой практически всех промышленно выпускаемых мировой практикой функциональных материалов, однако, усложнение пьезотехники приводит к необходимости расширения спектра реализуемых в них свойств. Достижение данной цели возможно за счет увеличения числе компонентов в исходной системе, что и явилось предметом настоящего исследования.

Объектами исследования данной работы явились ТР на основе тройной системы $0.98Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$-$0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$, $0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+ 1вес%PbO, $0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+2вес%PbGeO. Образцы получены по обычной керамической технологии: включающей твердофазный двухстадийный синтез при температурах T_1 = T_2 = 1073K и временах изотермических выдержек $\tau_1 = \tau_2$ = 4час. с последующим спеканием при 1443K, τ = 3час без приложения давления. Формирование поляризованного состояния осуществляли методом "горячей" поляризации, при которой электрическое поле к образцам прикладывали при высокой температуре [1]. Рациональный способ поляризации был выбран такой. Образцы загружали в камеру с полиэтиленсилоксановой жидкостью ПЭС-5 при ~ 300K, в течение 0,5 час. осуществляли плавный подъем температуры до 413K, сопровождающийся увеличением создаваемого поля от 0 до 5-7 кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали 20-25 мин и затем охлаждали под полем до ~300K (комнатная температура).

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих параметров ТР при комнатной температуре проводили методом резонанса- антирезонанса [2]. При этом определяли: относительные диэлектрические проницаемости поляризованных ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) и неполяризованных ($\varepsilon/\varepsilon_0$) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь) (tgδ), пьезомодуль (d_{31}), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_M). Относительные погрешности определения указанных параметров составляли для $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2.0\%$, $|d_{31}| \leq \pm 4.0\%$, $Q_M \leq \pm 12\%$.

На рисунке показаны концентрационные зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы $0.98Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$-$0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$, полученных при $T_{сп}$ = 1473K (*а*);

$T_{сп.}$ = 1453K (*b*): $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, tg$\delta$, K_p, d_{31}. Поведение электрофизических характеристик (рисунок) ТР (полученных при $T_{сп.}$ = 1473K) внутри области морфотропного перехода, не монотонно с максимумами вблизи обеих морфотропных границ. При этом наивысшие значения диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик соответствуют наибольшему содержанию ПСК фазы. Как показало исследование температурной зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$, в параэлектрической фазе наблюдаются отмеченные в [3] аномалии на зависимости от *x* фундаментальной характеристики – постоянной Кюри (C_w). Это является следствием проявления эффекта памяти, заключающегося в сохранении в параэлектрической кубической керамике остаточных механических напряжений, накапливающихся в процессе формирования многокомпонентных структур.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил выбрать оптимальные для практического применения ТР систем $0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+ 1вес%PbO; $0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+2вес%PbGeO. Как видно из таблицы, можно выделить группу ТР состава $0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_{0.455}Zr_{0.545})O_3$-$0.02Pb(Nb_{1/3}Bi_{2/3})O_3$+2вес%PbGeO с высокими температурами Кюри T_c (623 ÷ 633)K, достаточно высокими диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (≥1500), пьезоэлектрическими параметрами K_p (0.57 ÷ 0.58), $|d_{31}|$ (≥100 пКл/Н) при низких диэлектрических (tgδ < 0.02) потерях, предназначенных для устройств, работающих в силовых режимах (пьезодвигателях, ультразвуковых излучателях и пр.).

Выделяется также область ТР состава $0{,}98Pb(Ti_{0{,}465}Zr_{0{,}535})O_3 - 0.02Ba(W_{1/3}Bi_{2/3})O_3$ с высокими температурами Кюри T_c (≥ 633K), пьезоэлектрическими параметрами K_p (~ 0.55), $|d_{31}|$ (100 пКл/Н) при средних значениях диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \le 1300$), низких диэлектрических (tg$\delta \le$ 0.02) потерях, которые возможно использовать в качестве основы высокотемпературных преобразователей с широкой полосой пропускания, эксплуатируемых в среднечастотном диапазоне.

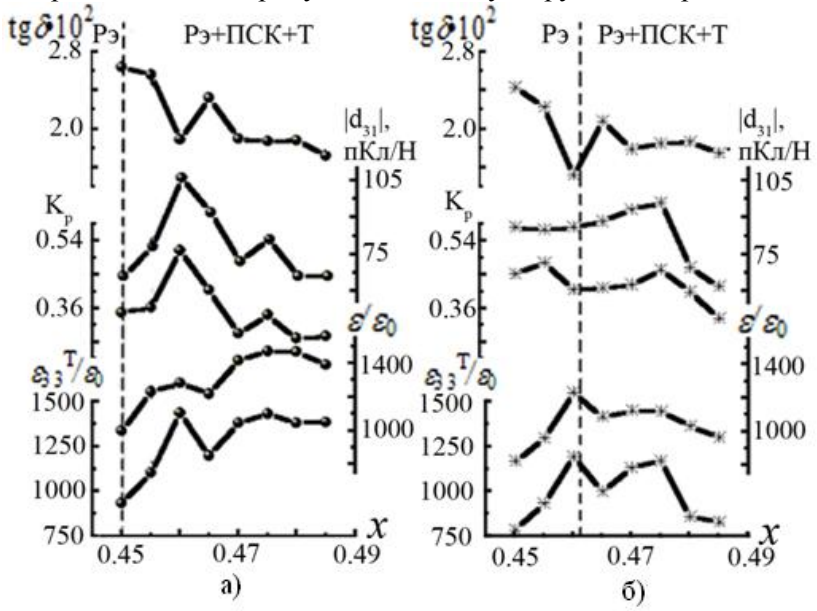


Рис. Концентрационные зависимости электрофизических характеристик твердых растворов системы $0.98Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$-$0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$, полученных при $T_{сп}$ = 1473K (*а*); $T_{сп.}$ = 1453 (*б*) ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, $\varepsilon/\varepsilon_0$, K_p, d_{31}, tgδ).θ

Таблица

Электрофизические характеристики твердых растворов систем 3-х компонентных систем.

Составы ТР	*x*	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	tgδ•10²	K_p	$\|d_{31}\|$, pC/N	$Q_м$
$0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+1вес%PbO	0.465	1630	1.47	0.34	90.2	190
	0.460	1614	1.54	0.34	90.8	171
	0.455	1362	1.96	0.36	88.3	178
	0.450	1184	2.09	0.41	92.1	180
$0.98(Pb_{0.9727}Sr_{0.0273})(Ti_xZr_{1-x})O_3$- $0.02Pb(Nb_{1/2}Bi_{1/2})O_3$+2вес%PbGeO	0.465	1666	1.75	0.51	136	111
	0.460	1507	1.94	0.47	122	120
	0.455	1508	2.14	0.58	145	121
	0.450	1420	2.32	0.56	134	122

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 16.740.11.0587

Литература.

1. Е.Г. Фесенко Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. // М.: Атомиздат. 1972. 248с.

2. ОСТ 11 0444- 87. Материалы пьезокерамические. Технические условия // Введен 01.01.88. Группа Э10. -С.141. .

3. Y. Guo, H. Luo, T. He, H. Xu, Z. Yin Domain Configuration and Ferroelectric Related Properties of the (110) cub Cuts of Relaxor-Based $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ Single Cristals. // Jpn. Appl. Phys. 2002. V.41. P.1451-1454.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЦТС ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСТРОЙСТВАХ ГИДРОАКУСТИКИ

Андрюшина И.Н.

Россия, Научно-исследовательский институт физики,Южный федеральный университет, inandryushina@sfedu.ru

Бинарные твёрдые растворы (ТР) состава $(1-x)PbZrO_3$-$xPbTiO_3$ (ЦТС) сохранили до настоящего времени свою уникальность и практическую ценность, а многокомпонентные системы с их участием стали основой практически всех промышленно выпускаемых сегнетопьезоэлектрических материалов (СПМ). В связи с вышесказанным целью работы явилось установление корреляционных связей состав – структура – электрофизические свойства во всем концентрационном диапазоне этой системы.

Выявлена специфика спекания ТР. Установлено, что, в целом, микроструктура керамик является довольно однородной, мозаичной, достаточно плотной упаковкой изометрических кристаллитов в сечении от 3 мкм до 11 мкм, но имеется ряд особенностей, связанных с компонентным и фазовым составом объектов. Установлена последовательность фазовых превращений в системе и построена реальная диаграмма состояний ее ТР. Наблюдаемая периодичность процессов фазообразования в ромбоэдрической (Рэ)- и тетрагональной (Т)- областях объясняется реальной (дефектной) структурой керамик и, во многом, связана с переменной валентностью ионов Ti и, как следствие, с образованием, накоплением, упорядочением точечных дефектов- кислородных вакансий и исключением их кристаллографическим сдвигом. На основе высокотемпературных рентгенографических исследований построена полная фазовая (x-Т)- диаграмма системы (рис. 1), которой свойственны особенности, обусловленные реальной структурой керамик: изрезанность линии фазовых переходов в параэлектрическое состояние, в большей степени в области Рэ - Т превращения; возникновение при $0.20 \le x \le 1.0$ промежуточной “области нечеткой симметрии”, предваряющей переход в неполярную кубическую фазу при повышении температуры; формирование двух морфотропных областей, сужающейся (ромбически (Р)- Рэ) и расширяющейся (Рэ - Т) по мере повышения температуры; насыщенность односимметрийных фрагментов фазовой диаграммы областями сосуществования фазовых состояний.

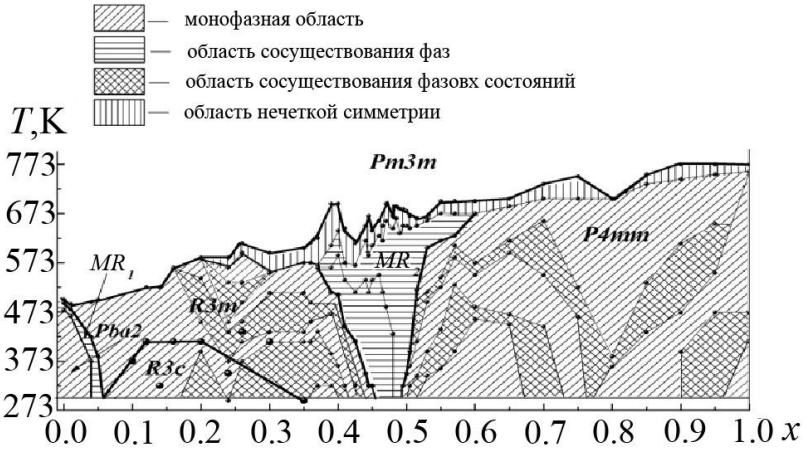


Рис. 1 Полная x-T фазовая диаграмма ТР системы ЦТС

Исследованы макросвойства ТР системы в широком диапазоне температур ($10 \le T \le 1000$K), частот переменного (10^{-2} Гц$\le f \le 10^7$ Гц) и напряженностей постоянного электрического поля. Выделено несколько групп ТР, отличающихся немонотонным «поведением» диэлектрических параметров в

области криогенных температур и при T>300K, обусловленных как дефектной ситуацией, так и полиморфизмом ТР.

На основе проведенных исследований выбраны сегнетомягкие составы из Рэ области (рис. 2), близкой к морфотропной, наиболее отвечающие требованиям приборов, применяемых в гидроакустике.

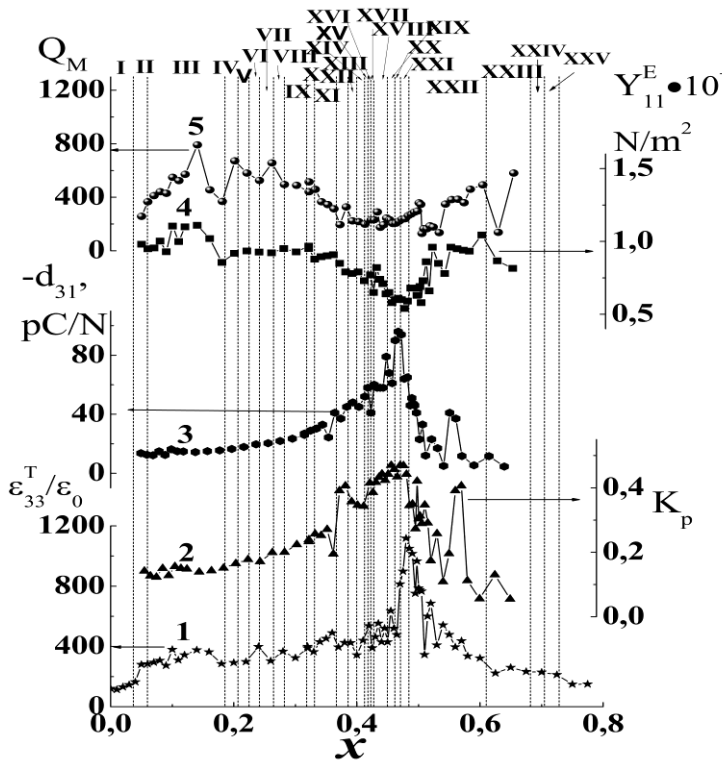


Рис. 2 Зависимость электрофизических свойств от концентрации в ТР $PbTi_xZr_{1-x}O_3$: $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (1), K_p (2), d_{31} (3), Y_{11}^E (4), $Q_м$ (5). Обозначение фаз и фазовых состояний приведено в таблице (ПсК – псевдокубическая).

Таблица.

Локализация фаз, фазовых состояний и областей их сосуществования в системе ЦТС для концентрационного интервала $0.0 \le x \le 1.0$.

Область	Симметрия	Концентрационный интервал	Область	Симметрия	Концентрационный интервал
I	Р	$0.00 \le x \le 0.04$	XV	$Рэ_7$	$0.44 < x \le 0.445$
II	$Р+Рэ_1$	$0.04 < x \le 0.065$	XVI	$Рэ_7+ПсК_1$	$0.445 < x \le 0.45$
III	$Рэ_1$	$0.065 < x \le 0.20$	XVII	$Рэ_7+ ПсК_1+ ПсК_2$	$0.45 < x \le 0.455$
IV	$Рэ_1 +Рэ_2$	$0.20 < x \le 0.22$	XVIII	$Рэ_7+ ПсК_1+ ПсК_2+T_1$	$0.455 < x \le 0.48$
V	$Рэ_2$	$0.22 < x \le 0.24$	XIX	$ПсК_2 + T_1$	$0.48 < x \le 0.49$
VI	$Рэ_2+Рэ_3$	$0.24 < x \le 0.26$	XX	T_1	$0.49 < x \le 0.50$
VII	$Рэ_3$	$0.26 < x \le 0.28$	XXI	T_1+T_2	$0.50 < x \le 0.515$
VIII	$Рэ_3+Рэ_4$	$0.28 < x \le 0.30$	XXII	T_2	$0.515 < x \le 0.65$
IX	$Рэ_4$	$0.30 < x \le 0.34$	XXIII	T_2+T_3	$0.65 < x \le 0.725$
X	$Рэ_4+Рэ_5$	$0.34 < x \le 0.35$	XXIV	T_3	$0.725 < x \le 0.75$
XI	$Рэ_5$	$0.35 < x \le 0.39$	XXV	T_3+T_4	$0.75 < x \le 0.775$
XII	$Рэ_5+Рэ_6$	$0.39 < x \le 0.41$	XXVI	T_4	$0.775 < x \le 0.925$
XIII	$Рэ_6$	$0.41 < x \le 0.425$	XXVII	T_4+T_5	$0.925 < x \le 0.95$
XIV	$Рэ_6+Рэ_7$	$0.425 < x \le 0.44$	XXVIII	T_5	$0.95 < x \le 1.0$

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 16.740.11.0587

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ФГА КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Антонова О.С.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, osantonova@yandex.ru

Фторгидроксиапатит (ФГА) – один из наиболее низкорезорбируемых кальцийфосфатных биоматериалов, что позволяет использовать его для создания прочных долговечных покрытий на титановых имплантатах, а также керамических имплантатов, способных выдерживать физиологические нагрузки [1, 2]. Прочность керамического материала возрастает с уменьшением размеров кристаллов и пористости. Достичь этого можно за счет снижения температуры спекания и уменьшения времени спекания. Активировать спекание керамики можно созданием неравновесных исходных структур порошков, использованием легкоплавких добавок, спеканием в высокочастотных полях [1, 3-5]. Известно, что под воздействием γ-излучения может существенно измениться структура и свойства керамики [6]. Действие радиации приводит к повышению активности при спекании, что является следствием повышения дефектности и роста площади удельной поверхности. Целью данной работы являлось изучение влияния радиационной γ-обработки на стадии изготовления 10 % ФГА-керамики на ее спекание, свойства и структуру.

ФГА с 10 %-ным замещением OH^- на F^- получали осаждением из растворов по реакции:

$10\ Ca(NO_3)_2 + 6\ (NH_4)_2HPO_4 + 7{,}8\ NH_4OH + 0{,}2\ NH4F \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,8}F_{0,2} + 20\ NH_4NO_3 + 6\ H_2O$

Спрессованные образцы подвергали предварительной термообработке при температуре 600 °С. Половину из полученных пористых (открытая пористость 20-30 %) образцов подвергли облучению. Источником гамма-облучения выступал ^{60}Co, доза облучения, поглощенная образцами, составила 7,3 Мрад, мощность поглощенной дозы 0,22 Гр/с по ферросульфатному дозиметру. Затем все образцы подвергали повторному обжигу при температуре 600 °С до достижения плотного состояния. Все образцы (облученные и не облученные) исследовали методом рентгено-фазового анализа перед (после операции облучения) и после повторного обжига. Также образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, были проведены механические испытания.

Проведенные исследования показали, что операция облучения на стадии спекания ФГА-керамики приводит к изменению параметров кристаллической ячейки. В результате облучения происходит увеличение параметра *a*, при этом значение параметра *c* остается постоянным. Такие изменения кристаллической решетки связаны с повышением дефектности структуры керамики.

При спекании облученных керамических образцов происходит формирование более плотной и мелкокристаллической микроструктуры с плотным срастанием кристаллов между собой, что приводит к существенному повышению прочности по сравнению с прочностью контрольных необлученных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-08-00596а и программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (2 ОХ).

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН Баринову С.М., к.т.н. Смирнову В.В., всем сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН, а также к.х.н. Шворневой Л.И., Кочанову Г.П.

Список литературы

1. Barinov S.M., Rustichelli F., Orlovskii V.P., Lodini A., Oscarsson S., Firstov S.A., Tumanov S.V., Millet P., Rosengren A. Influence of fluorapatite minor additions on behavior of hydroxyapatite ceramics // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2004 Mar. V. 15. № 3. P. 291-296.

2. Manjubala I., Sivakumar M., Najma Nikkath S. Synthesis and characterization of hydroxyl/fluoroapatite solid solution // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 5481 – 5486.

3. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и свервысокочастотных полях // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 7, с. 30 – 35

4. Кожевников В.Ю. Спекание керамических материалов в сверхвысокочастотном элекромагнитном поле // Вестник СГТУ. 2006. № 1. С. 99-104

5. Wang X., Fan H., Xiao Y., Zhang X. Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite/β-tricalcium phosphate ceramics by microwave sintering // Materials Letters 2006. № 60. P. 455–458

6. Weber W.J. Ewing R. C., Catlow C. R. A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L. W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A. T., Nastasi M. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium // J. Mater. Res. 1998 V. 13. № 6. P. 1434 – 1484

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ДОПИРОВАНИЯ

Белова К.Г.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Институт естественных наук, kaji@ mail.ru

Возросший интерес к разумному природопользованию привел к развитию водородной энергетики, что, в свою очередь, вызвало широкомасштабный поиск твердых электролитов с высокими показателями ионной (в частности кислородной и протонной) проводимости и хорошими конструкционными характеристиками. Керамики сложнооксидных электролитов отвечают конструкционным требованиям и обладают высокими долями кислород-ионного и протонного транспорта, однако существует комплекс дополнительных требований, предъявляемых к электролитам в топливных элементах, таких как минимальная пористость, совместимость с материалами катода/анода, которым в полной мере не удовлетворяет ни один твердый электролит. Важным вопросом является снижение рабочей температуры топливного элемента, что также требует новых исследований в области твердых оксидных электролитов.

К настоящему времени накоплено большое количество данных по протонным проводникам, и сейчас исследования идут по пути улучшения свойств уже известных веществ. Одним из наиболее легких в исполнении и, тем не менее, дающих ощутимые результаты методов является допирование – введение в структуру твердых электролитов атомов другого размера, валентности и природы. На сегодняшний день широко распространено катионное допирование, но это не единственный вариант оптимизации структуры, кроме него существуют возможности анионного допирования, а также введения на место катиона металла группы атомов с выраженными неметаллическими свойствами.

В нашем исследовании помимо прочего мы попытались оценить влияние каждого из вышеперечисленных методов допирования на электрические свойства исходного соединения. В качестве матрицы мы выбрали $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, который имеет средние по величине электрические характеристики, в качестве катионного допанта в B-подрешетку был использован V^{5+}, анионное замещение проводилось на фторид-ионы, также на место Nb была введена группа $[PO_4]$.

Нами были синтезированы ряды составов $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}V_xO_{11}$, $Ba_4Ca_2NbO_{11-0.5x}F_x$, $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}[PO_4]_xO_{11-4x}$ с $0 \le x \le 0.3$, подтверждена их однофазность, изучена возможность поглощения воды твердыми растворами и формы ее нахождения в структуре, особое внимание было уделено исследованию электрических свойств.

Синтез осуществлялся по стандартной керамической технологии в температурном интервале 600-1350^{o}C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Все изученные образцы в независимости от замещения образуют твердые растворы в указанном интервале концентраций допантов и изоструктурны недопированному $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ (имеют структуру двойного перовскита).

Все составы способны к поглощению воды, которая в структуре содержится в виде неэквивалентных OH^-– групп. При этом наблюдается тенденция к уменьшению количества внедряющейся воды с ростом концентрации допантов.

Основным же вопросом исследования было определение оптимального варианта допирования для получения твердого электролита с высокими показателями протонной проводимости.

Исследования проводимости образцов проводились в широком температурном интервале (300-900^{o}C) в атмосферах сухого (pH$_2$O=10^{-5} атм.) и влажного воздуха (pH$_2$O=0.02 атм.) для оценки возможности и доли протонного транспорта. В изученном интервале количества допантов наиболее высокие значения проводимости достигнуты при малых количествах добавки (x=0.05), причем значения электропроводности образцов с разными вариантами допирования отличаются незначительно.

Однако при дальнейшем допировании образцы ведут себя неодинаково. В образцах, содержащих ванадий или группу PO_4, с ростом концентрации допанта электропроводность системы уменьшается, причем наиболее резко проводимость падает для системы, содержащей ванадий. В то же время для ряда, содержащего фтор, значительных изменений в электропроводности не наблюдается во всем исследуемом интервале значений x.

Таким образом, если проводить оценку влияния разных видов допирования на электрические свойства твердого электролита $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$, наиболее продуктивными вариантоми допирования являются анионное допирование фторид-ионами и оксоанионное допирование группой $[PO_4]$.

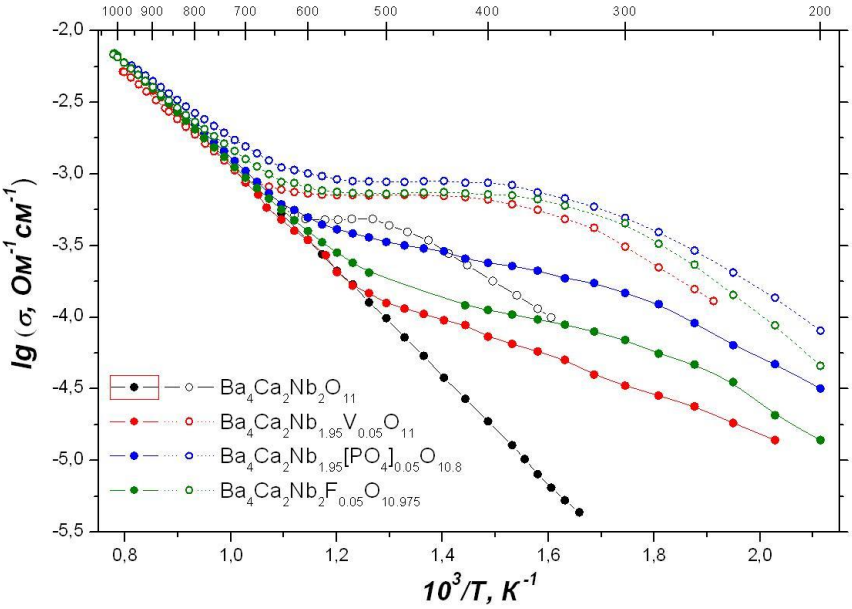


Рис. 1 Температурные зависимости проводимости допированного и недопированного $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а

Благодарности. Автор выражает благодарность доктору химических наук Анимице Ирине Евгеньевне за постоянное участие, помощь в постановке задач исследований и ценные консультации во время выполнения и написания работы.

ВЛИЯНИЕ Li- И Mn- СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРОВ НА РАЗМЫТИЕ СЕГНЕТО-ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КЕРАМИКЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

Болдырев Н.А.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, huckwrench@gmail.com

Феррониобат свинца, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), - представитель семейства сегнетомагнетиков со структурой типа перовскита. Переход из сегнетоэлектрической (СЭ) в параэлектрическую (ПЭ) фазу в этом соединении происходит при температуре Кюри, T_C, ~(368÷385) К, варьирующейся, как и его сегнетопьезоэлектрические характеристики, в зависимости от термодинамической предыстории образцов. Стабилизация свойств керамики PFN, в ряде случаев, достигается введением сверх стехиометрии на стадии синтеза объекта таких модификаторов, как Li_2CO_3 и MnO_2. Целью настоящего исследования явилось установить закономерности влияния вышеуказанных модификаторов на размытие СЭ→ПЭ фазового перехода феррониобата свинца.

Объектами исследования явились керамики PFN чистого и модифицированного 1 масс. % Li_2CO_3 (PFNL) и 1 масс. % MnO_2 (PFNM). Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\cdot\varepsilon''/\varepsilon_0$ (ε' и ε'' – действительная и мнимая части ε^*, соответственно, ε_0 – электрическая постоянная) производили при $T = (300\div600)$ К на частоте $f = 10^5$ Гц с помощью LCR-метра HIOKI 3522-50. Петли диэлектрического гистерезиса при f = 50 Гц получали с помощью осциллографической установки Сойера – Тауэра. Это позволяло оценить остаточную поляризацию, P_R, исследуемых образцов.

Рентгенографически установлено, что полученные образцы практически беспримесны и при комнатной температуре обладают ромбоэдрической структурой.

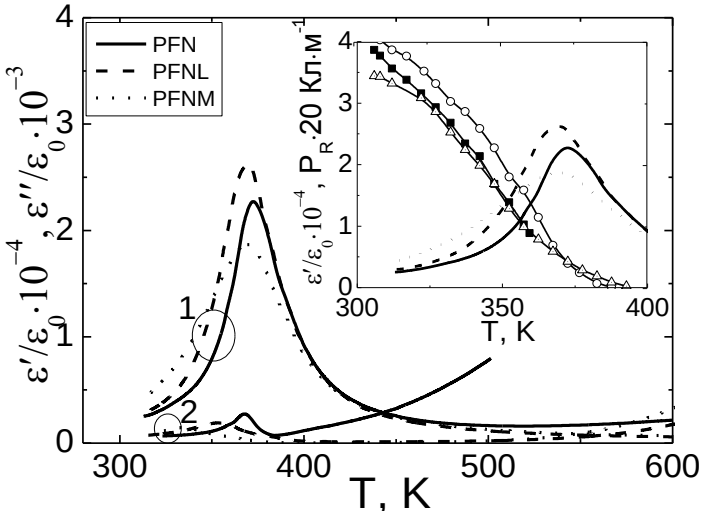


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ (1) и $(\varepsilon''/\varepsilon_0)(T)$ (2) при T = (300 ÷ 600) К керамик PFN, PFNL и PFNM. На вставке – соответствующие зависимости $P_R(T)$ (закрашенные маркеры) и $(\varepsilon'/\varepsilon_0)(T)$ (сплошные линии) при T = (300 ÷ 400) К.

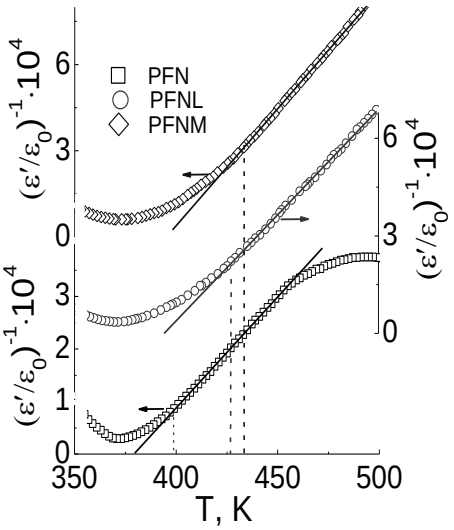


Рис. 2. Зависимости $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (T) при T = (350 ÷ 500) К. Сплошные линии – иллюстрация выполнения закона Кюри – Вейсса.

Как видно из рис. 1, введение модификаторов привело к снижению T_C, соответствующей максимуму $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, с 371 К, наблюдаемой в PFN, до 369 К и 370 К - в случаях PFNL и PFNM, соответственно. В PFNL и PFNM P_R (рис. 1, вставка) стремится к нулю при T, превышающих более чем на 20 К их T_C, а выполнение закона Кюри - Вейсса в ПЭ области (рис. 2, сплошные линии) наблюдается, начиная с температур, возрастающих в ряду PFN→PFNL→ PFNM так же, как и значения ширин, ΔT, спектров $\varepsilon'/\varepsilon_0$, взятых на половине высоты пикового значения $\varepsilon'/\varepsilon_0$: PFN($\Delta T$=29 К)→PFNL($\Delta T$=41 К)→PFNM($\Delta T$=54 К). Вышеприведенные результаты, свидетельствуют о принадлежности исследуемых объектов к СЭ с размытым фазовым переходом, а введение обоих модификаторов привело к существенному усилению размытия СЭ→ПЭ фазового перехода.

В работе обсуждаются причины наблюдаемых эффектов с учетом кристаллохимической специфики вводимых модификаторов, а также возможного частичного встраивания катионов Li^{1+} и Mn^{4+} в кристаллическую структуру базового соединения.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность д. ф. м-. н., проф. Резниченко Л.А. и к. ф. м-. н. Павленко А.В. за помощь в постановке эксперимента и обсуждении полученных данных.

ОБЛЕГЧЕННЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Большакова А.Н.

ФГУП «Научно-исследовательский ордена Трудового Красного Знамени институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»), Россия, Москва, labnr@yandex.ru, alexa20486@mail.ru

В настоящее время разработки в области композиционных теплозащитных материалов для космической техники являются крайне перспективными. Задачей теплоизоляционного слоя является защита космических аппаратов от аэродинамического нагрева в процессе запуска. При запуске двигателей температура поверхности аппарата поднимается быстро и резко, что носит характер термоудара. При этом происходит сильная вибрация всего изделия. Теплозащитное покрытие должно выдержать все нагрузки и предотвратить нагревание поверхности космического аппарата. В настоящее время общая масса теплозащитного покрытия головного обтекателя диаметром до 5 м достигает 100 кг и задача снижения массы покрытия и всего изделия стоит очень остро. Перед разработчиками летательных аппаратов в качестве одной из актуальных и важнейших проблем стоит проблема снижение массы аппаратов в пользу полезных нагрузок. Эта проблема может быть решена лишь с применением облегченных теплозащитных материалов. Теплозащитные покрытия для космических аппаратов должны обладать специальной совокупностью физико-механических и тепловых характеристик: прочностью, эластичностью, низкой плотностью, высокой теплоемкостью (не менее 1.4 кДж/кг К) и низкой теплопроводностью (не более 0,102 Вт/м К).

Для устранения недостатков теплозащитных материалов используемых в настоящее время в

лаборатории неорганических реактивов ФГУП ИРЕА был разработан метод получения теплозащитного материала из сухой порошкообразной смеси. Для получения теплозащитного материала достаточно только смешения сухой порошкообразной смеси с водой. На основании проведенной большой теоретической и экспериментальной работы по подбору составляющих композиции, были выбраны сочетания материалов с различной формой частиц и морфологией поверхности. Подобранные оптимальные составы сухих порошкообразных смесей включают неорганические и синтетические наполнители, армирующие волокнистые добавки и связующее на основе гибридной матрицы, которая представляют собой комплекс из редиспергируемых латексов и цементной составляющей. Добавление латексов придает материалам такие полезные свойства как высокая адгезия, превосходные технологические характеристики при нанесении как вручную, так и механизированным способом, высокую гидрофобность, очень высокую стойкость к перепадам температур, а главное - повышенную прочность при изгибе и эластичность. А цементная составляющая придает материалам прочности.

Это методика уникальна тем, что за счет включения в состав неорганических наполнителей и редиспергируемых латексов, осуществляется переход к экологически чистым материалам, за счет отказа от использования органических растворов полимеров и органических наполнителей, таких как фенолформальдегидные микросферы, также данный метод позволяет получать теплозащитные материалы с низкой плотностью (320-380 кг/м^3). При исследовании разработанных теплозащитных материалов были проведены физико-механические (плотность теплозащитного материала, адгезия к материалам, разрушающее напряжение при растяжении (0,7-1,4 МПа), относительное удлинение при разрыве(0,8-1,9 МПа)) и тепловые испытания (коэффициент теплоемкости (не менее 1,6 кДж/кг) и удельная теплопроводность (не более 0,102 Вт/м К)). На основании, которых следует, что разработанный материал превосходит известные и применяемые на данный момент теплозащитные материалы, что позволит в случае их применения значительно улучшить энергомассовые характеристики космических аппаратов.

Соавторы работы - **Емельянова О.Н., Кудрявцева Е.П.**

БИФАЗНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТ МАГНИЯ

Бритвина Л.С.

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

Материалы на основе фосфатов кальция являются перспективными для применения в инженерии костной ткани [1]. Одним из применяемых на сегодняшний день в виде гранул и пористых имплантов материалов является композит в системе гидроксиапатит (ГА) – трикальций фосфат (ТКФ), обладающий повышенной скоростью биорезорбции, возрастающей с увеличением количества ТКФ[2]. При этом известно, что введение в композиционный материал ионов Mg^{2+} в количестве до 6 масс. % способствует стабилизации ТКФ и увеличивает резорбцию материалов. Исследований по увеличению степени замещения Ca^{2+} на Mg^{2+} в большем, чем 6 масс. % количестве не проводилось. Целью данной работы было исследование влияния 5, 10, 20 и 40 масс. % замещения Mg^{2+} на фазовый состав, дисперсность и термическую стабильность порошков, а также на микроструктуру и прочность фосфатно-кальциевой керамики. Синтез порошков проводили методами механохимическим и осаждением из водных растворов. Согласно данным рентгенофазового анализа порошки, полученные механохимическим синтезом состояли из ГА и ТКФ (рис.1). Материалы, полученные осаждением из водных растворов, также состояли из ГА и ТКФ, но характеризовались меньшей степенью закристаллизованности. Площадь удельной поверхности порошков, полученных осаждением из водных растворов, находилась в диапазоне от 63 до 82 м^2/г, для материалов, полученных механохимической активацией, она не превышала 0,18 м^2/г. Таким образом, синтез методом осаждения из водных растворов является более предпочтительным, так как позволяет получить двухфазные порошки с более высокой удельной поверхностью.

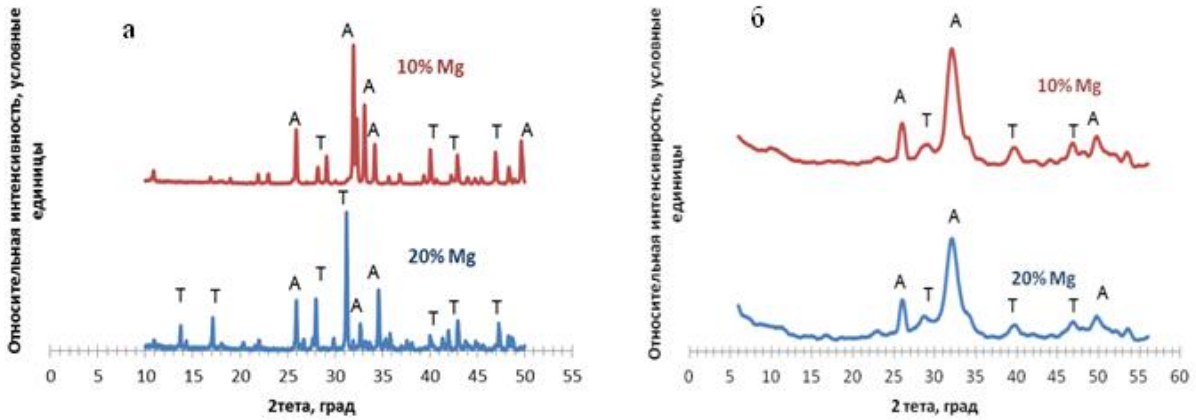


Рис. 1 Порошки, с содержанием 10 и 20% Mg^{2+} полученные механохимической активацией (а) и осаждением из водных растворов (б)

После спекания при 1500º С в керамических материалах фазовый состав практически не изменился. Керамика, полученная из порошков, синтезированных методом осаждения из водных растворов, характеризовалась мелкодисперсной структурой с размером зерна 1-2 мкм (рис. 2).

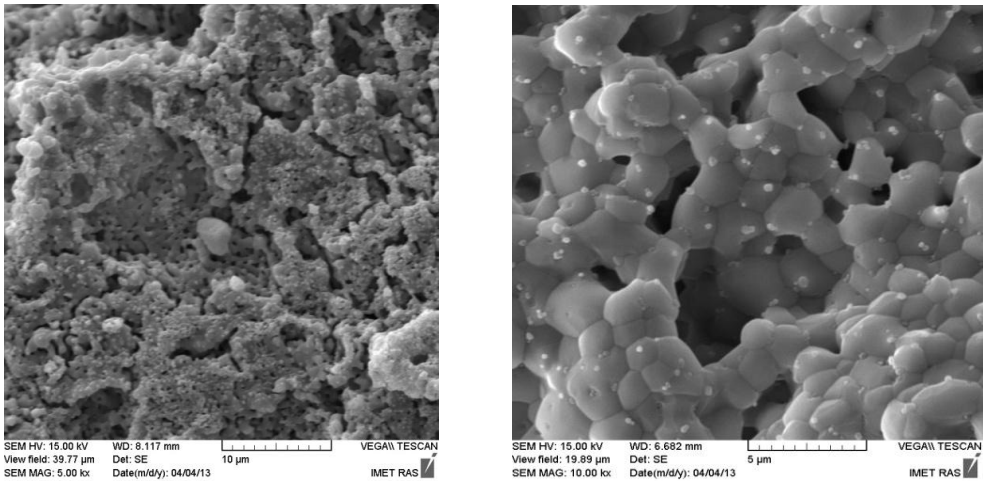


Рис. 2 Микроструктура керамики, полученной методом осаждения из водных растворов, спеченная при различных температурах.

Таким образом, установлено, что синтез методом осаждения из водных растворов позволяет получить мелкодисперсные порошки, спекающиеся при 1500°С с формированием мелкодисперсной структуры.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 2ОХ.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

1.С.М. Баринов, В.С. Комлев Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука- 2005. -154с.

2.Baralet J. E., Knowles J.C., Best S., Bonfield W.// J. Mater. Sci.: Med. – 2002. – V.13. – P 629-633.

НОВЫЕ 2-СТИРИЛ-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

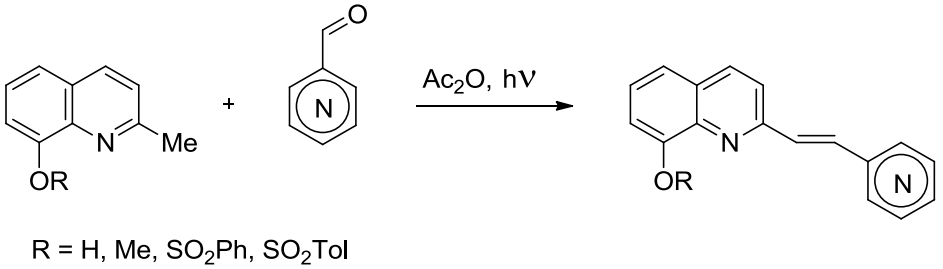
Буров О.Н.

Россия, Южный научный центр Российской академии наук, bboleg@gmail

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина и его производных широко используются в качестве светоизлучающих и электронопроводящих материалов при конструировании органических светоизлучающих диодов (OLEDs – organic light emitting diodes). Электролюминесцентные и проводящие свойства этих металлокомплексных полупроводников существенно зависят от структуры используемой лигандной системы, целенаправленно варьируя строение которой можно получать эмиссионные материалы для OLEDs с нужными спектральными, рабочими и эксплутационными

характеристиками. Одним из перспективных методов модификации 8-гидроксихинолиновых лигандов является введение во второе положение хинолинового фрагмента стирильных заместителей, повышающих растворимость и термическую стабильность соответствующих металлокомплексов, что позволяет использовать современные высокопроизводительные технологии при производстве OLEDs, а также сдвигать их излучение в красную область по сравнению с металлокомплексными люминофорами, содержащими незамещенные хинолиновые лиганды. Кроме того, через винильный заместитель можно ввести в 8-гидроксихинолиновый фрагмент различные флуорофорные группы, что позволяет существенно расширить набор органических и металлокомплексных люминофоров.

В связи с этим нами была предпринята попытка получения новой 8-гидроксихинолиновой лигандной системы, содержащей во втором положении хинолинового кольца 2-винилпиридиновый заместитель, для дальнейшего синтеза на ее основе фото- и электролюминесцентных металлокомплексов для OLEDs. При взаимодействии незамещенного и замещенных хиналидинов с соответствующими 3- и 4-пиридин альдегидами в уксусном ангидриде при 70-90 °С и облучении прямым солнечным светом в течение 2-3 часов нами был получен ряд 8-гидрокси(метокси, арилсульфонилокси)-2-(2-винилпиридил)хинолинов (схема), строение которых было установлено элементным анализом, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ИК, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией, методами квантовой химии высокого уровня и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.



R = H, Me, SO_2Ph, SO_2Tol

Схема

Полярность растворителя практически не влияет на спектры поглощения2-(2-винилпиридинил)-8-гидроксихинолинов и их производных. Их край длинноволнового поглощения в толуоле, ацетонитрил и ДМСО лежит при λ_{max}= 338-344 нм. Сами 2-стирил-8-гидроксихинолины люминесцируют при λ_{fl}= 405-510 нм с низким квантовым выходом (φ = 0.001-0.045), что обусловлено фотоинициированным внутримолекулярным переносом протона (ESIPT - excited-state intramolecularly proton transfer) с гидроксильной группы фенольного фрагмента на кольцевой атом азота хинолинового цикла в возбужденном состоянии. При переходе к метоксильным и арилсульфонильным производным стирилхинолинов интенсивность флуоресценции их существенно возрастает (φ = 0.18-0.41, λ_{fl}= 430-481 нм) по сравнению с незамещенными стирилхинолинами. Полярность растворителя повышает квантовый выход люминесценции стирилхинолинов и сдвигает ее в красную область. Все это указывает на то, что металлокомплексы на основе 2-(2-винилпиридинил)-8-гидроксихинолиновых лигандов будут интенсивно люминесцировать, поскольку безизлучательная дезактивация возбужденного состояния в них в результате отсутствия ESIPT-процесса, а также их жесткой структуры существенно затрудняется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. И.Е. Михайлову за помощь при выполнении данной работы.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $(Bi_{1-X}R_X)FeO_3$: R = La, Nd, Sm, Eu, Gd; X = (0,2÷0,5)

Вербенко И.А.

Россия, НИИ физики ЮФУ, iaverbenko@sfedu.ru.

Спрос на технологии, позволяющие увеличить скорость, производительность и объём памяти компьютеров, постоянно возрастает в полном соответствии со знаменитым законом Мура (производительность компьютеров удваивается каждые два года [1, 2]). Однако, дальнейшее совершенствование информационных технологий предполагает создание принципиально новых

материалов, сочетающих несколько способов записи, хранения и воспроизведения данных. Наиболее перспективны в этой связи высокотемпературные мультиферроики, среди которых особо выделяется феррит висмута, обладающий рекордными температурами магнитного и сегнетоэлектрического (СЭ) упорядочений. Но его практическому применению препятствуют термодинамическая неустойчивость, недостаточно высокие магнитоэлектрические коэффициенты, высокие коэрцитивные поля и удельная электропроводность. Одним из наиболее эффективных методов оптимизации свойств материалов на основе $BiFeO_3$ является введение редкоземельных элементов (РЗЭ). В работах [3-6] детально изучены структура и свойства твёрдых растворов (ТР) состава $Bi_{1-x}R_xFeO_3$ (где R – РЗЭ; x = (0÷0,2)), что же касается ТР этих же систем с $x \geq 0,2$, то они исследованы явно недостаточно. Настоящая работа посвящена установлению термодинамических и кинетических факторов, определяющих процессы фазообразования при синтезе ТР указанных бинарных систем вида $(Bi_{1-x}R_x)FeO_3$.

Все образцы получены твердофазным методом из оксидов Bi_2O_3 и Fe_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Температуры и времена выдержек на этапах синтеза и спекания подбирали на серии проб из интервала $T_{1,2\ синт.} = (800÷930)^0C$, $\tau_1 = \tau_2 = 10$ ч с промежуточным контролем фазового состава реагентов и продуктов реакций на основе рентгенографических данных.

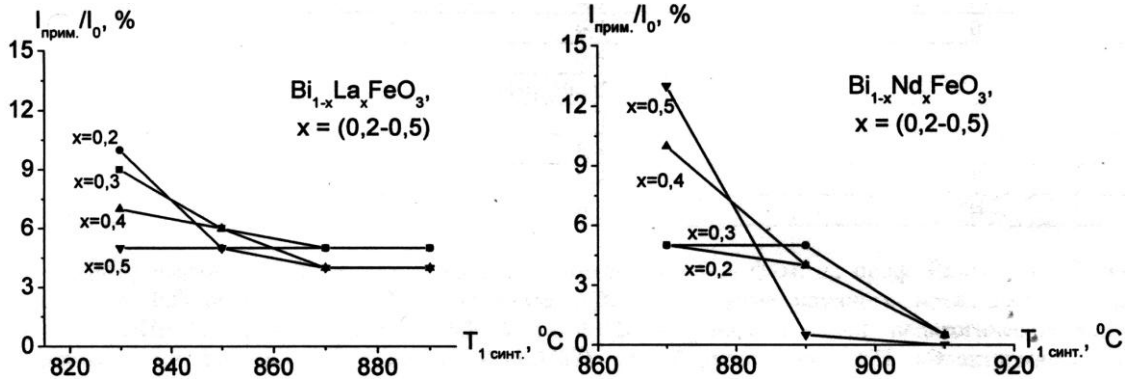


Рис. Относительные интенсивности рентгеновских максимумов ($I_{прим.}/I_0$), соответствующих содержанию примесной фазы $Bi_2Fe_4O_9$ в ТР систем $(Bi_{1-x}R_x)FeO_3$, где R – La, Nd; x = (0,2÷0,5), синтезированных при разных температурах синтеза. ($I_{прим.}$ – интенсивность наиболее яркой линии примесной фазы на рентгенограмме; I_0 - интенсивность наиболее яркой линии основной фазы на рентгенограмме)

На рисунке представлена динамика изменения содержания основной примеси ($Bi_2Fe_4O_9$) [7] в продуктах первой стадии синтеза ТР систем, включающих наиболее крупные из катионов РЗЭ (La и Nd). Хорошо видно, что при введении РЗЭ уже после первого синтеза удаётся получить продукты с малым содержанием примесей (≤ 5%). Но при этом заметно, что La-содержащие ТР существенно отличаются «поведением» от Nd-содержащих. При низких температурах (~820^0C) с увеличением содержания La количество примесей довольно заметно снижается, хотя при повышении температуры примесный состав в ТР с различной концентрацией La практически выравнивается и после 870^0C остаётся неизменным независимо от дальнейшего увеличения температуры синтеза. Наблюдаемое, вероятно, свидетельствует о смене лимитирующей стадии процесса. Так, можно предположить, что если до 870^0C решающим фактором являлся рост термодинамической стабильности образующегося ТР и, следовательно, значимым фактором являлась концентрация РЗЭ, то выше этой температуры скорость общего процесса определяется, скорее всего, лишь стадией диффузии реагентов и продуктов гетерогенной реакции. Последний вывод подтверждается также тем, что обновление поверхности взаимодействующих фаз при промежуточном помоле, предшествующем второй стадии синтеза, позволило получить практически полностью беспримесный продукт уже при 870^0C.

Введение Nd приводит при низких температурах к обратной картине: с увеличением содержания РЗЭ количество примесной фазы на первом этапе синтеза возрастает, но с ростом температуры содержание $Bi_2Fe_4O_9$ снижается заметно резче, чем в случае La-содержащих ТР, и при 910^0C примесь практически полностью исчезает уже при первом синтезе. Такое «поведение», вероятно, связано с большей прочностью химических связей в оксиде неодима, что требует для его активации использования более высоких температур. Это, при достижении активационного барьера, обеспечивает более высокую скорость протекания реакции и её завершённость уже при первом обжиге. Таким образом, в данном случае фазообразование во всём интервале температур определяется лишь кинетическими факторами. Синтез ТР систем $(Bi_{1-x}R_x)FeO_3$, где R – Sm, Eu, Gd; x = (0,2÷0,5) протекает аналогично синтезу Nd-содержащих ТР и во всех случаях завершается образованием беспримесных продуктов уже при $T = (870÷890)^0C$ (табл).

Таблица.

Результаты первого этапа синтеза ТР систем $(Bi_{1-x}R_x)FeO_3$, где R – Sm, Eu, Gd; x = (0,2÷0,5)

Температура синтеза, °С	x	$I_{прим.}/I_0$ при $T_{1синт.}$, %
$(Bi_{1-x}Sm_x)FeO_3$		
870	0,2	8
890	0,2	4
870	0,3	0
870	0,4	< 1
870	0,5	< 1
$(Bi_{1-x}Gd_x)FeO_3$		
870	0,2	0
870	0,3	< 1
870	0,4	0
870	0,5	0
$(Bi_{1-x}Eu_x)FeO_3$		
870	0,2	< 1
870	0,3	< 1
870	0,4	0
870	0,5	0

Автор выражает благодарность научному консультанту д. ф.-м. н., проф. Резниченко Ларисе Андреевне. Работа выполнена при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (НИР № 2.5940.2011; № 2.5930.2011), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0587) на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

Литература

1.Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики. // Успехи физических наук. 1982. Т.137. №3. С. 415-448.

2.Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic $BiFeO_3$. // Materials Letters. 2008. V.62. P. 3984-3986.

3.Selbach S.M. Structure, stability and phase transitions of multiferroic $BiFeO_3$. // Thesis for degree of Philosophies Doctor. Trondheim. 2009. – 213 p.

4.Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А. Влияние механоактивации на диэлектрические свойства сегнетомагнетика $BiFeO_3$. // Экология промышленного производства. 2012. №4. С. 65-74.

5.Андрюшин К.П., Павелко А.А., Вербенко И.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Алёшин В.А., Резниченко Л.А. Термическая устойчивость и электропроводность мультиферроиков $BiFeO_3$/РЗЭ. // Изв.РАН. Сер. физ. 2011. Т.75. №8. С. 1137-1139.

6.Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. Свойства механоактивированного феррита висмута. // Изв.РАН. Сер. физ. 2012. Т.76. №7. С. 888 – 890.

7.Филипьев В.С., Смолянинов Н.П., Фесенко Е.Г., Беляев И.Н. Получение $BiFeO_3$ и определение элементарной ячейки. // Кристаллография. 1960. Т. 5. С. 958-959.

ОПТИМИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ FE-CR-(7-13)%CO СПЛАВОВ

Вомпе Т.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tvompe@gmail.com

Магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co обладают хорошим сочетанием магнитных ($H_{св}$ = (40-80) кА/м, B_r = (1,1-1,6) Тл, $(BH)_{max}$ = (32-72) кДж/м^3) и механических свойств ($\sigma_в$ = (800-1000) МПа) [1]. Они деформируются в горячем и холодном состоянии, а также обрабатываются другими методами обработки металлов давлением.

Сплавы Fe-Cr-Co в зависимости от способа получения делятся на: литые, деформируемые и порошковые.

В зависимости от содержания дорого компонента – кобальта сплавы условно можно разбить на три группы: сплавы с 8-10% Co, имеющие коэрцитивную силу 18-25 кА/м, сплавы с содержанием 13-

16% Co, обладающие коэрцитивной силой 40-48 кА/м и сплавы с содержанием 20-25 % Co, которые обладают коэрцитивной силой до 72 кА/м [2].

Сплавы с пониженным содержанием кобальта представляют повышенной интерес с экономической точки зрения. В работах [3, 4] было показано, что на сплавах Fe-Cr-10%Co можно получать магнитные гистерезисные свойства: $H_{св}$ = (34-44) кА/м, B_r = (1,20-1,47) Тл, и $(BH)_{max}$ = (30-42) кДж/м^3.

Цель данной работы – провести предварительную оптимизацию магнитных свойств порошковых магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-(7-13 масс.)%Co.

Для изучения магнитных свойств были изготовлены порошковые образцы с различным химическим составом Fe-(25-31)%Cr-(7-13)%Co-(0,3-4)%Mo-0,5%Si. Для их приготовления использовали промышленные порошки высокой чистоты Fe, Cr, Co, Mo и Si. Порошки смешивали в турбулентном смесителе С2.0. Компактирование образцов проводили путем прессования на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. После спекания разница в размерах нижнего и верхнего диаметров составляла не более 0,2 мм. Сырые прессовки имели относительную плотность 76,7-80,3 %. Спекание спрессованных образцов проводили в течение 2,5 часа при температуре 1420 °С в шахтной печи СШВ-1,25/24-И1 в вакууме 10^{-2} Па. Относительная плотность готовых образцов составляла 97,4-99,9 %. Химический состав образцов контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра с волновой дисперсией ARL OPTIM'X фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисографе «Permagraph L».

Оптимизацию режима термообработки на каждом сплаве проводили с использованием метода планирования эксперимента с помощью программы Statgraphics. Матрицу планирования эксперимента выбирали в виде композиционного плана 2^2 плюс звездные точки, где факторами оптимизации служили коэрцитивная сила $H_{св}$, остаточная индукция B_r и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$, а переменными были температура начала термомагнитной обработки T_2 и скорость охлаждения v_1.

Для всех сплавов подобрали одинаковый базовый режим термообработки исходя из литературных данных. В качестве нулевого уровня эксперимента принимали температуру начала термообработки 660 °С (0) и скорость охлаждения 60 °С/ч (0); изменение T_2 составило ± 20 °С (+1, -1), а изменение v_1 ± 20 °С/ч (+1, -1). Обработка нулевого уровня (рис 1.) состоит из: предварительной закалки 1250 °С в воде, нагреве до температуры 720 °С, выдержке при этой температуре в течение 15 минут, охлаждении в магнитном поле со скоростью 60 °С/ч с температуры 660 °С до 600 °С, последующем охлаждение без поля до температуры 500 °С со скоростью 8 °С/ч. Всю термообработку, включая термомагнитную, проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом, обеспечивавшем напряжённость магнитного поля Н = 320 кА/м.

Были получены уравнения регрессии для B_r, H_c и $(BH)_{max}$ и построены диаграммы Парето, из которых определили статистическую значимость коэффициентов уравнений регрессии. Полученные экспериментально магнитные гистерезисные свойства сравнивали с данными оценки уравнений регрессий.

Выбранные параметры оптимизации (скорость охлаждения v_1 и температура начала обработки T_2) оказывают влияют на магнитные гистерезисные свойства. По полученным поверхностям отклика выбраны интервалы наилучшей термообработки для каждого сплава.

По результатам проведенных термообработок на изученных сплавах получены следующие максимальные магнитных гистерезисные свойства: Fe-26%Cr-12%Co-1%Mo-0,5%Si – $H_{св}$ = 42 кА/м, B_r = 1,34 Тл, $(BH)_{max}$ = 36 кДж/м^3; Fe-25%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si – $H_{св}$ = 31 кА/м, B_r = 1,35 Тл, $(BH)_{max}$ = 20 кДж/м^3; Fe-26%Cr-12%Co-3%Mo-0,5%Si – $H_{св}$ = 45 кА/м, B_r = 1,25 Тл, $(BH)_{max}$ = 30 кДж/м^3.

В данной работе проведена предварительная оптимизации магнитных гистерезисных свойств порошковых магнитотвердых сплавов Fe-Cr-(7-13 масс.)%Co. Изучен уровень свойств при проведении одинаковой термообработки на всех сплавах. Видно, что необходимо продолжение данной работы, так как для некоторых сплавах выбранный базовый режим термообработки не подходит, например, на сплаве Fe-28%Cr-7%Co-2%Mo-0,5%Si получены магнитные гистерезисные свойства ниже, чем на других сплавах $H_{св}$ = 15 кА/м, B_r = 1,05 Тл, $(BH)_{max}$ = 6 кДж/м^3;

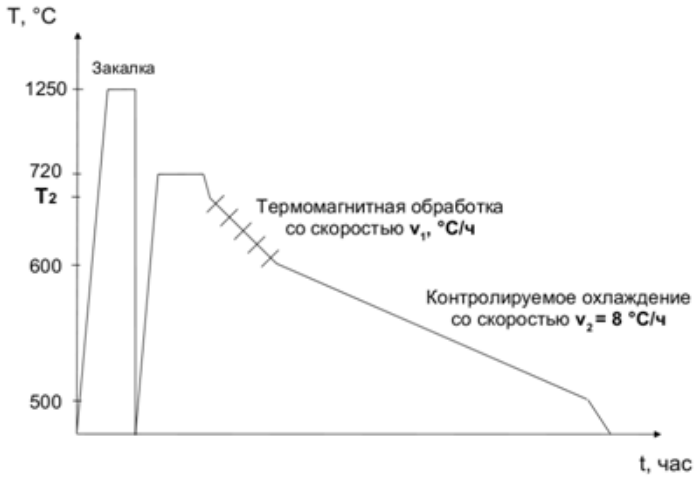


Рис. 1 Схема режима термомагнитной обработки исследуемых сплавов

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН Алымову М.И., д.т.н. Миляеву И.М., д.т.н. Юсупову В.С., н.с. Анкудинову А.Б.

Работа поддержана грантом **РФФИ № 12-03-31296.**

Литература

1. ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. Марки, технические требования и методы контроля. – М. 1981.

2. Постоянные магниты: Справочник / Альтман А.Б., Герберг А.Н., Гладышев П.А. и др. Под ред. Ю.М. Пятина. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Энергия, 1980.

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

4. Вомпе Т.А., Миляев И.М., Юсупов В.С. Магнитные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-10 масс.%Co. // Перспективные материалы. - № 4. – 2013. – С. 59 - 63.

ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ Fe_2TiO_5+TiO_2 И Fe_3O_4+TiO_2 В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ (PVP) И ИХ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Герасимова Т.В.

Россия, Институт химии растворов РАН, t_v_gerasimova@mail.ru

Разбавленные магнитные полупроводники (DMS) являются одними из наиболее перспективных материалов спинтроники. Среди обширной группы материалов, относящихся к DMS, наибольший интерес представляют системы на основе оксидов цинка и титана, допированные 3-d металлами, поскольку температура Кюри для таких наномагнетиков близка к комнатной. В настоящее время для получения DMS структур используются, в основном, методы синтеза из газовой фазы (CVD и PVD), молекулярно-лучевой эпитаксии, каталитического рост по механизму ПЖК (пар-жидкость-кристалл), импульсного лазерного осаждения. Вместе с тем, эти методы используют высоковакуумную технику, синтез проводится при высоких температурах, что не позволяет получать нанокомпозиционные материалы с органической матрицей. Среди современных методов золь-гель синтез обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокомпозитов с полимерной матрицей как с использованием в качестве реакционной среды растворов полимеров, так и проводя полимеризацию мономерных частиц в присутствии сформированной системы золей.

В представленной работе магнитные материалы Fe_2TiO_5+TiO_2 и Fe_3O_4+TiO_2 в полимерной матрице (PVP) были получены различными способами. Синтез кристаллического Fe_2TiO_5+TiO_2 осуществлялся в одну стадию, путем смешения двух растворов. Первый был получен в процессе пептизации магнетита в сильнокислой водной среде, при перемешивании и нагревании до 70^{o}C, а второй раствор был приготовлен смешением изопропилового спирта и изопропилата титана. Синтез систем Fe_3O_4+TiO_2 в полимерной матрице , с различной концентрацией магнитной фазы, был

произведен путем взаимодействия золей магнетита и диоксида титана, полученных низкотемпературным золь-гель методом.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Кривые намагничивания материалов в виде пленок были получены с помощью вибрационного магнетометра при комнатной температуре. Измерения были проведены в Воронежском государственном университете.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований №8 Президиума РАН по направлению: «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА БИОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ГИДРОКСИАПАТИТ - КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Гольдберг М.А.

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

Материалы на основе системы гидроксиапатит (ГА) – карбонат кальция (КК) являются перспективными для инженерии костной ткани. В технологии данных материалов основной технологической сложностью является низкотемпературное разложение КК, которое препятствует получению прочной керамики [1]. Так же установлено, что материалы, в которых КК является преобладающей фазой, не достигают плотноспеченого состояния при спекании после синтеза методом осаждения из водных растворов [2]. Для увеличения активности к спеканию порошков, содержащих 70 и 80 масс.% КК предложено провести механохимическую активацию (МХА). Согласно данным рентгенофазового анализа, фазовый состав материалов после МХА не изменяется – порошки состояли из КК с решеткой кальцита и карбонат-замещенного гидроксиапатита (КГА). При этом наблюдается уширение пика кальцита и смещение его в сторону больших углов дифракции. Согласно данным расчета по формуле Шеррера, средний размер частиц после МХА незначительно уменьшился. Параметр *a* кристаллической решетки кальцита несколько уменьшается после МХА, при увеличении параметра *c*, что свидетельствует о росте величины соотношения *c/a* и деформированности элементарной ячейки, связанным с уменьшением ее плотности упаковки в порошках обоих составов. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что порошок после МХА характеризуется большей однородностью по размерам частиц, для порошка, содержащего 70 масс.% КК средний размер составляет 30 нм с отдельными зернами до 50 нм, частицы порошка, содержащего 80 масс.% КК были размером 50-70 нм. Исследование открытой пористости материалов показали, что материал состава 20/80 достигает плотности, близкой к теоретической, уже при температуре 620 ^{o}C (пористость 1,4%). При этом дальнейший рост температуры не приводит к увеличению плотности керамики, напротив при T=680 ^{o}C наблюдается незначительное увеличение открытой пористости до величины 2,5%. Пористость материала 30/70 ГА/КК уменьшается с ростом температуры, достигая наименьшей величины 15,5% при 700 ^{o}C .

Механическая активация позволила повысить прочность при изгибе керамики до 8о МПа для материала, содержащего 70 масс.% КК, и до 130 МПа, содержащего 80 масс.% КК (рис. 1). При этом рост температуры спекания состава, содержащего 80 масс.% КК, не приводил к значительному изменению прочности, которая находилась в диапазоне от 115 до 130 МПа при спекании в температурном диапазоне от 620-680^{o}C, что свидетельствует о высокой технологичности материала.

По данным исследования керамики методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), спеченной при 680 ^{o}C в атмосфере CO_2, в материалах после МХА наблюдалось формирование слоистой структуры, что наиболее заметно в материале с наибольшим количеством КК, сопровождающееся значительным увеличением размера зерен (рис. 2). В материалах, содержащих 70 масс.% КК, присутствуют зерна КК размером 2-2,5 мкм разрушающиеся сколом и мелкие частицы КГА, размером менее 1 мкм. Керамика, содержащая 80 масс.% КК характеризуется плотной равномерной структурой с размером зерен 2-4 мкм. Разрушение происходило по смешанному транс- и интеркристаллитному механизму.

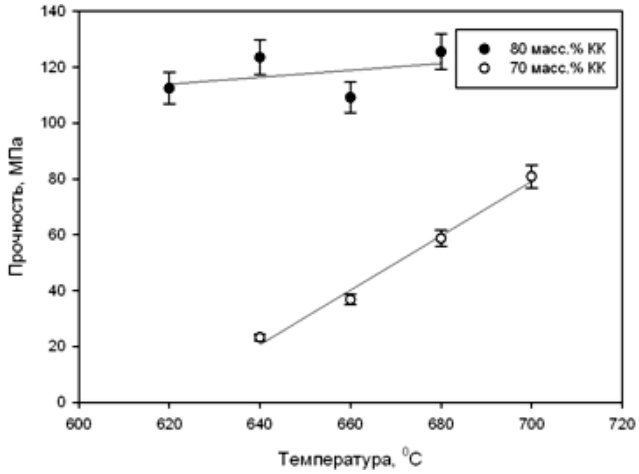


Рис. 1. Зависимость прочности керамики от температуры.

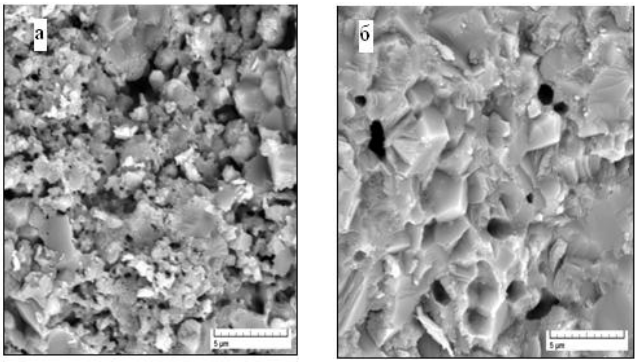


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности разрушения керамики, где а – состав 30/70, б- состав 20/80.

Таким образом, МХА активация позволила повысить активность к спеканию материалов системы ГА- КК с преобладанием фазы КК и получить плотноспеченную керамику с прочностью при изгибе до 130 МПа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11–08–00596а и программы Президиума РАН 7 ОХ.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также академику РАН Иевлеву В.М, к.ф.-м.н ,в.н.с. Шворневой Л. И., к.т.н., в.н.с. Куцеву С.В.

1.Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Куцев С.В., Шибаева Т.В., Шворнева Л.И., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Баринов С.М. Композиционные керамические материалы системы гидроксиапатит-карбонат кальция // Неорганические материалы. 2010. – Т.46, № 11. – С.1397–1402

2.Goldberg M.A., Smirnov V.V., Barinov S.M., Shvorneva L.I., Bakunova N.V. Influence of the synthesis conditions on sintering and properties of the hydroxyapatite -calcium carbonate system // Powder Metallurgy Progress. 2011. – V.11, No 3-4. – P.244-249.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ АМОРФНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК – ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

Григорьев Е.С.

Россия, Воронежский государственный технический университет, grigoryev_eu@mail.ru

Магнитоэлектрический (МЭ) эффект представляет собой явление связи двух полей, в котором приложение магнитного поля вызывает электрическую поляризацию, а электрическое поле вызывает макроскопическое намагничивание. Магнитоэлектрический композит – это такой вид мультиферроиков, в котором одновременно сосуществуют как ферромагнитная, так и сегнетоэлектрическая фазы. В нём наблюдаются свойства не только исходных материалов – ферромагнетизм и сегнетоэлектричество, но и новое свойство, отсутствующее в исходных компонентах – магнитоэлектрический эффект.

В последнее время интерес в исследовании магнитоэлектрических композитов постепенно перемещается к наноструктурированным композитам. Кроме чисто фундаментального интереса, магнитоэлектрические композитные наноструктуры обладают уникальным поведением МЭ связи, которое даёт возможность создавать управляемые микроструктурой магнитоэлектрические эффекты и развивать тенденцию к миниатюризации магнитоэлектрических электронных устройств.

В этой работе выявлялись закономерности поведения прямого магнитоэлектрического эффекта в композитах на основе структур аморфный ферромагнетик $Fe_{0,45}Co_{0,45}Zr_{0,1}$ – поляризованный сегнетоэлектрик $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$ (далее FCZ – PZT).

Данный композит, по сути, представлял собой трёхслойную структуру FCZ – PZT – FCZ, полученную нестандартным образом. Основу композитов составляла подложка, изготовленная по стандартной керамической технологии из сегнетоэлектрика PZT, размерами 8 × 6 × 0,3 мм^3, на б*о*льшие грани которой методом ионно-лучевого распыления [1] наносились плёнки ферромагнитного

материала FCZ толщиной 10, 20, 30, 40 и 45 мкм, которые, в свою очередь, из-за малого электрического сопротивления (~ 0,8 Ом) являлись одновременно и электродами композита. Перед осаждением ферромагнетика FCZ сегнетоэлектрические подложки заполяризовывали.

При напылении на пьезокерамику плёнка FCZ формировалась аморфной, о чём свидетельствует рентгеноструктурный анализ, проведённый на установке D2-Phaser. Толщина ферромагнитной плёнки FCZ контролировалась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

При исследовании МЭ эффекта в данных композитах установлено, что продольный магнитоэлектрический коэффициент по напряжению меньше, чем поперечный. Поэтому в дальнейшем речь будет идти о поперечном МЭ эффекте.

На рисунке 1 представлена частотная зависимость поперечного магнитоэлектрического коэффициента по напряжению α_{31} для композита FCZ – PZT – FCZ с толщиной слоёв ферромагнетика 45 мкм и пьезоэлектрика 0,3 мм. На рисунке выделяются четыре пика, соответствующие частотам электромеханического резонанса композита в целом. Аналогичные пики были получены и для других толщин магнитных слоёв композита. На рисунке 2 показана зависимость МЭ коэффициента по напряжению α_{31} от величины подмагничивающего поля. Из него явно видно, что с ростом постоянного магнитного поля МЭ взаимодействие сначала резко возрастает, достигая максимального значения при ~ 50 Э, затем наблюдается спад, и в поле 550 Э величина α_{31} практически не меняется. Кроме того, на рисунке 2 наблюдается гистерезис, связанный с магнитным гистерезисом в FCZ. Такая зависимость является характерной для слоистых МЭ композитов.

Анализируя частотные зависимости α_{31} для композитов, было установлено, что при изменении толщины магнитной составляющей композитов резонансы сдвигаются по шкале частот. В связи с этим были рассчитаны частоты возможных колебаний образцов в форме параллелепипеда. Частоты продольных резонансных колебаний по трём направлениям (длине, ширине, толщине) рассчитывались по формуле [2]:

$$f_{p(прод)} = \frac{n}{2l} \cdot \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s}},$$

где n – номер гармоники; l – длина, ширина или толщина образца; $\rho = \nu_m\rho_m+\nu_p\rho_p$ – плотность композитной структуры в целом; $s = s_m s_p/(\nu_p s_m+\nu_m s_p)$ – средняя упругая податливость; ν – объёмная доля составляющей композит компоненты; индексы «m» и «p» означают принадлежность величины к магнитной или пьезоэлектрической фазе соответственно.

Частоты изгибных колебаний по длине и ширине определялись по формуле [3]:

$$f_{p(изг.)} = \frac{\pi h}{4L^2} \sqrt{\frac{1}{3 \cdot \rho \cdot (1-\mu)^2 \cdot s}} \cdot A,$$

где h – толщина образца; L – длина или ширина образца; μ – коэффициент Пуассона для пьезоэлектрической фазы; $A = (m\text{-}0{,}5)^2$ – коэффициент, зависящий от числа узлов m гармоники n (m=2 при n=1; m=3 при n=2; m=4 при n=3).

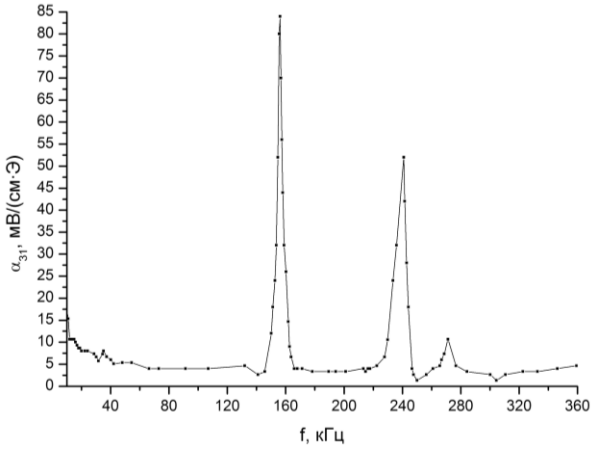


Рис. 1 Частотная зависимость поперечного МЭ коэффициента по напряжению для композита с толщиной слоёв ферромагнетика 45 мкм.

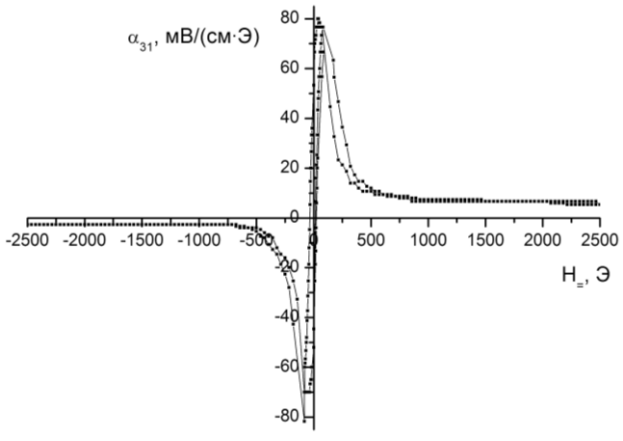


Рис. 2 Полевая зависимость коэффициента α_{31} для композита с толщиной слоёв ферромагнетика 45 мкм на частоте резонанса 185,5 кГц.

Сопоставляя эксперимент с теорией, был сделан вывод о принадлежности резонансов к определённым типам колебаний. Первый резонанс в диапазоне частот 17,84 – 39,40 кГц

соответствовал изгибным колебаниям по длине композита; второй (137,50 – 185,48 кГц) – продольным колебаниям по длине; третий (240,90 – 251,28 кГц) – продольным колебаниям по ширине; четвёртый (261,42-280,45 кГц) – продольным колебаниям по длине (для второй гармоники).

Список литературы

1. Ю.Е. Калинин, А.В. Ситнитков, О.В. Стогней Физические свойства нанокомпозитов металл – диэлектрик с аморфной структурой // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Вып. 10. С. 9 – 21.

2. J.G. Wan, Z.Y. Li, Y. Wang, M. Zeng, G.H. Wang, J.-M. Liu Strong flexural resonant magnetoelectric effect in Terfenol-D/epoxy-Pb(Zr, Ti)O_3 bilayer // Appl. Phys. Let. 2005. Vol. 86. P. 202504.

3. Р. Муртазин О низкочастотных пьезомеханических фильтрах // Компоненты и технологии. 2009. Вып. 11. С. 24 – 26.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. кафедры физики твёрдого тела Воронежского государственного технического университета Калинину Юрию Егоровичу, а также Каширину Максиму Александровичу за помощь в создании образцов.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТВЕРДОЙ СМАЗКИ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ НА ОСНОВЕ СИЛУМИНОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Дорфман И. Е.

Украина, Киев, Национальный Технический Университет Украины «КПИ», Dorfman_igor@ukr.net

Одним из главных факторов, определяющих долговечность и производительность, как полиграфического оборудования, так и оборудования в целом, есть детали трущихся соединений, прежде всего, детали из антифрикционных материалов.

Это в полной мере касается ряда деталей трения, работающих со смазкой в узлах печатных машин - при повышенных нагрузках (2-4 МПа) и скоростях (1-3 м / с) в условиях агрессивной среды (воздуха), что является характерным для работы различных модификаций печатных режущих машин, в частности, трехножевых машин Wohlenberg Trim-tec 560, Wohlenberg Trim-tec 607, фальцаппаратов Heidelberg IF-50ST и др..

В реальных условиях работы трущиеся детали как полиграфического, так и оборудования в целом в отдельные моменты времени или в течение всей эксплуатации также работают в режиме, при котором происходят локальные нарушения масляной пленки, что приводит к повышенному износу и образованию задиров. В таком режиме находятся не только тяжелонагруженные тихоходные узлы, но и все механизмы в моменты пуска, остановки, реверсирования движения и в процессе приработки. Наиболее очевидным подтверждением этого факта является износ, сопровождающий работу деталей узлов трения всех машин.

Это связано, прежде всего, с неудовлетворительными функциональными свойствами указанных деталей трения полиграфических машин, что в свою очередь является следствием несовершенства технологий их изготовления и финишной обработки рабочих поверхностей.

В то же время авторами [1] было проиллюстрировано реальную возможность и целесообразность использования шламовых отходов силумина АК12ММгН как дешевую и одновременно ценное сырье для изготовления нового типа антифрикционных деталей с повышенной износостойкостью. Однако недостатками этого антифрикционного материала является неудовлетворительный уровень триботехнических свойств - высокий коэффициент трения и интенсивность изнашивания при повышенных скоростях скольжения и предельно нагрузках при трении без смазки жидким маслом на воздухе (положительные свойства данный материал [1] демонстрировал только при работе с жидкой смазкой).

Поэтому задача повышения износостойкости и долговечности деталей трения полиграфических режущих машин, фальцаппаратов путем создания новых технологий изготовления и обработки новых эффективных антифрикционных деталей на основе шлифовальных отходов силуминов, соответствующих современным требованиям полиграфического машиностроения и которые способны работать без смазки, а также были бы недорогими, весьма актуальна и требует дальнейших исследований.

В связи с этим целью работы было исследование влияния добавок твердой смазки MoS2 при изготовлении композиционных деталей трения для полиграфической техники на основе силуминовых отходов АК12ММгН и установление закономерности формирования функциональных свойств полученных деталей.

Шлифовальные отходы сплава АК12ММгН после операций очистки от загрязнений абразивной крошкой и высушивания от влаги [2], смешивали с порошками дисульфида молибдена MoS2 в количестве 9,0-12,0 мас.%, Прессовали при давлении 450-500 МПа при комнатной температуре. Образующиеся брикеты подвергали горячему прессованию при 300 МПа и температуре внешнего нагрева 400 ºС.

Применение разработанных технологических операций по изготовлению заготовок из нового материала обеспечило получение сложной гетерогенной структуры. Структура полученного материала представляет собой металлическую матрицу α-твердого раствора на основе алюминия с равномерно распределенными в ней включениями второй фазы - твердой смазки - дисульфида молибдена, которая приведена на рис. 1.

Структурные исследования (рис.1) указывают на то, что добавленный порошок дисульфида молибдена не только равномерно распределен по сечению образца без сегрегационных скоплений, но и представляют собой мелкодисперсную составляющую.

Триботехнические свойства определяли на воздухе при скорости скольжения 1,0-3,0 м/с, нагрузках на пару трения 2,5-4,0 МПа в паре с контртелом из стали 45 (45-48 HRC_e) без смазывания жидкой смазкой (в условиях самосмазывания), табл. 1.

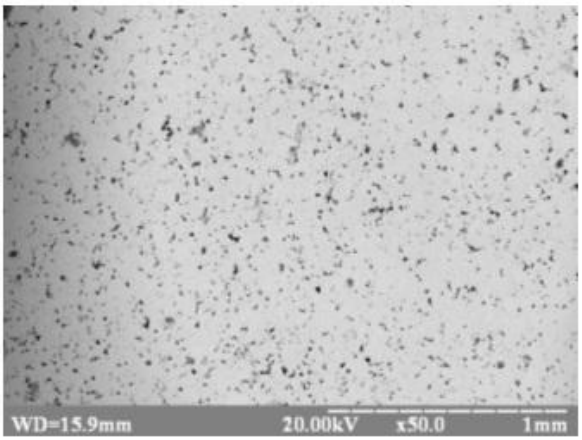


Рис. 1. Структура образца материала из шламовых отходов сплава АК12ММгН + 9% MoS2 (шлиф не травленый)

Таблица 1

Триботехнические характеристики композиционных деталей из антифрикционного материала на основе отходов алюминиевого сплава АК12ММгН с добавлением MoS2

Состав материала, мас.%	Предельно допустимая нагрузка, МПа	Коэффициент трения (f) и интенсивность изнашивания (I), мкм/км, при нагрузках, МПа				Предельно допустимая скорость скольжения, м/с
		2,5		4,0		
		f	I	f	I	
АК12М2МгН + 9 MoS_2	4,0	0,097	12,41	0,12	12,68	3,0
АК12М2МгН + 10 MoS_2	4,0	0,094	12,38	0,11	12,66	3,0
АК12М2МгН + 12 MoS_2	4,0	0,091	12,42	0,13	12,69	3,0
АК12М2МгН [3]	2,5	0,27-0,31	39,82	0,39-0,42	48,43	1,0

Приведенные в табл.1 данные показывают, что добавка дисульфида молибдена обеспечивает деталям трения более высокие триботехнические характеристики при повышении предельно допустимых нагрузок на пару трения и скоростей скольжения по сравнению с деталями на основе отходов сплава АК12ММгН, которые удовлетворительно работают при наличии жидкой смазки. Благодаря присутствию дисульфида молибдена в процессе трения на поверхности материала формируется антизадирная смазывающая разделительная пленка, состоящая из MoS2 и комплексных химических соединений элементов пары трения - образца и контртела.

Литература

1. Роїк Т. А. Розробка технологічних режимів виготовлення підшипникових антифрикційних деталей для поліграфічної техніки/ Роїк Т. А., Дорфман І. Є.// Междунар. сб. науч. тр. «Прогрессивные технологии и системи машиностроения». - Донецк: ДонГТУ. - 2012. - Вып. 44. - С. 219-225.

2. Роїк Т.А. Аналіз ефективності технології виготовлення антифрикційних деталей на основі відходів силуміну для різальних машин/ Т. А. Роїк, А. П. Гавриш, П. О., Киричок Ю. Ю. Віцюк, І. Є. Дорфман//Технологічні комплекси. – 2013- №1(7) . – С. 165-170.

3. Белецкий В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение)/ В.М. Белецкий, Г.А Кривов. - Киев: Коминтех, 2005. ISBN 966-8550-25-0

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю д. т. н. проф. Роик Т.А.

ОСТЕОКОНДУКТИВНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (M=Na, K) С ПОВЫШЕННЫМ УРОВНЕМ РЕЗОРБЦИИ

Евдокимов П.В.

Россия, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, pavel.evdokimov@gmail.com

Разработка биоматериалов, на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани, является одним из важных направлений современного неорганического материаловедения. В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью. Синтетический гидроксиапатит кальция ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – ГАП), является одним из основных компонентов современных биоматериалов из-за своего структурного сходства с минеральной составляющей костной ткани, однако такие материалы имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции *in vivo*, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях.

Одним из известных способов повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов является переход к химическому модифицированию ГАП. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фосфаты кальция, в частности, трикальциевый фосфат $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ). Целью настоящей работы является получение материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГАП и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и щелочных металлов общей формулой $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (x=0÷1, M=Na, K) со структурой β-ТКФ (x<0.15), β-$CaNaPO_4$ и $CaKPO_4$ (x=1). Стратегия повышения резорбируемости, принятая в работе, основана на уменьшения энергии решетки вследствие замены катиона Ca^{2+} на крупный однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа β-ТКФ→β-$CaMPO_4$. В работе поставлены и решены следующие задачи: 1. Уточнение фазовых диаграмм систем $Ca_3(PO_4)_2$-$CaMPO_4$; 2. Оценка условий синтеза двойных фосфатов кальция и натрия $Ca_{(3-x)}Na_{2x}(PO_4)_2$ с максимальным содержанием высокотемпературных фаз; 3. Получение керамических материалов на основе $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (x=0÷1, M=Na, K).

Исследование прочностных характеристик плотных керамик показало, что прочность (на изгиб) выше у средних составов $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ x=0.6-0.7 для Na и x=0.7 для K. Для экстремальный ход зависимости прочности от состава коррелирует с плотностью керамик, хотя не может быть полностью объяснен только различной плотностью. Трещиностойкость (оцененная по длине медианных трещин вокруг отпечатка индентора Виккерса) также проходит через максимум меняясь от 0.6 для крайних составов до 1.2 МПа·$м^{1/2}$.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазового анализа, высокотемпературного рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термогравиметрии, дифференциального термического анализа, дилатометрии, ИК-спектроскопии, ионометрии растворов.

Выражение благодарности. Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю доц., к.х.н Путляеву В.И. (Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И СМАЧИВАЕМОСТИ, ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ПОРИСТЫХ МАТРИКСОВ БИОПОЛИМЕРАМИ

Егоров А.А.

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

Разработка биологически совместимых материалов, предназначенных для регенерации поврежденных костных тканей, — одна из важнейших задач. Перспективная медицинская технология — инженерия костной ткани, основана на имплантировании пористого матрикса в область дефекта костной ткани. В настоящее время для реконструкции костных дефектов в ортопедии, травматологии и хирургической стоматологии, наиболее распространенным материалом является кальций-фосфатные имплантанты. Одним из подходов, направленным на улучшение механических свойств биоматериалов на основе гидроксиапатита, стало недавно сформированное направление исследований, ориентированное на получение композитов гидроксиапатита с полимерами. Новым решением проблемы является создание гибридных материалов на основе гидроксиапатита и полимеров, способных к биодеградации. Основной проблемой является создание матрикса, который должен иметь высокую пористость и размер взаимосвязанных пор, достаточный для жизнедеятельности остеобластов. Для получения пористой керамики используют метод вспенивания и репликации полимерной пены с последующим выжиганием. Существенным недостатком такой керамики, которая используется в качестве конструкционного материала, является низкая прочность из-за высокой пористости, которая может достигать 80-90 %. Повысить прочность материала можно при помощи модифицирования внутренней поверхности пористого тела, которое привело бы к упрочнению поверхности материала, залечиванию трещиноподобных дефектов и к снижению концентрации напряжений, создаваемой порами.

Модифицирование внутренних поверхностей пористой керамики полимером представляется весьма интересным подходом к решению проблемы упрочнения и снижения хрупкости. Эффективность упрочнения зависит от взаимодействия керамики и полимера на границе раздела.

Установлено, что на смачиваемость фосфата кальция влияет модифицирование хитозана различными кислотами. Хитозан, модифициованный фосфорной кислотой, смачивает керамику лучше (краевой угол смачивания 39°) чем хитозан, модифицированный уксусной и глутаминовой кислотами (71° и 78° соответственно). Увеличение концентрации хитозана в растворе приводит к увеличению краевого угла смачивания керамики от 66° до 78°, т.е. уменьшению смачиваемости. Показано, что с ростом концентрации хитозана адгезия к фосфатам кальция увеличивается. Наибольшей адгезией к керамике обладают хитозан, модифицированный глутаминовой кислотой (1,87 $Н/м^2$), что можно объяснить присутствием в молекулах этих полимеров активных амино- и карбоксильных групп.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ДЛЯ РЕЗОРБИРУЕМОЙ КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗУ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ

Казакова Г.К.

Россия, ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова, skelet17@gmail.com

В современном мире значительное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для использования при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Учитывая это, актуален регенеративный подход, где акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов. Ион магния является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации. Влияет на активность остеобластов и остеокластов, то есть на скорость роста костной ткани. Поэтому актуально создание материалов содержащих фазы способные при растворении выделять ионы магния. Такими могут быть материалы на основе гидрофосфатов, ортофосфатов и пирофосфатов кальция и магния. Для получения резорбируемого керамического материала на основе пирофосфата магния, необходимо разработать метод получения порошковых прекурсоров этой фазы, в которых соотношении Mg/P=1. Примерами соединений, имеющих такое соотношение являются ньюберит ($MgHPO_4•3H_2O$) и струвит ($(NH_4)MgPO_4×6H_2O$).

Ньюберит может быть синтезирован в результате реакции обмена при взаимодействии хлорида магния и гидрофосфатов аммония, натрия и калия, а образование струвита возможно при взаимодействии хлорида магния и гидрофосфатов аммония. При нагревании синтезированные ортофосфаты магния смогут трансформироваться в пирофосфат магния.

Некоторые сопутствующие продукты синтеза гидрофосфатов магния благодаря своей способности разлагаться с образованием летучих соединений при нагревании могут быть отнесены к удаляемым при термообработке (сушке, обжиге). Выбор хлорида магния и гидрофосфата аммония, натрия и калия в качестве исходных реагентов привлекателен еще и тем, что сопутствующими продуктами реакции будут хлорид натрия, калия и аммония – вещества, способные легко покидать синтезированный порошок при термообработке. Термическая нестабильность нитрата аммония дает основание полагать, что его влияние на процесс спекания термической конверсии ортофосфатов магния в пирофосфат магния будет не значительным. Такие сопутствующие продукты реакции как хлорид калия или натрия также могут быть удалены из порошковой заготовки, но только после достижения температуры плавления этих солей, когда проявляется высокая летучесть сопутствующих продуктов.

В связи с этим целью настоящей работы было синтезировать порошок ортофосфата магния, пригодный для получения керамики, содержащей преимущественно фазу пирофосфата магния.

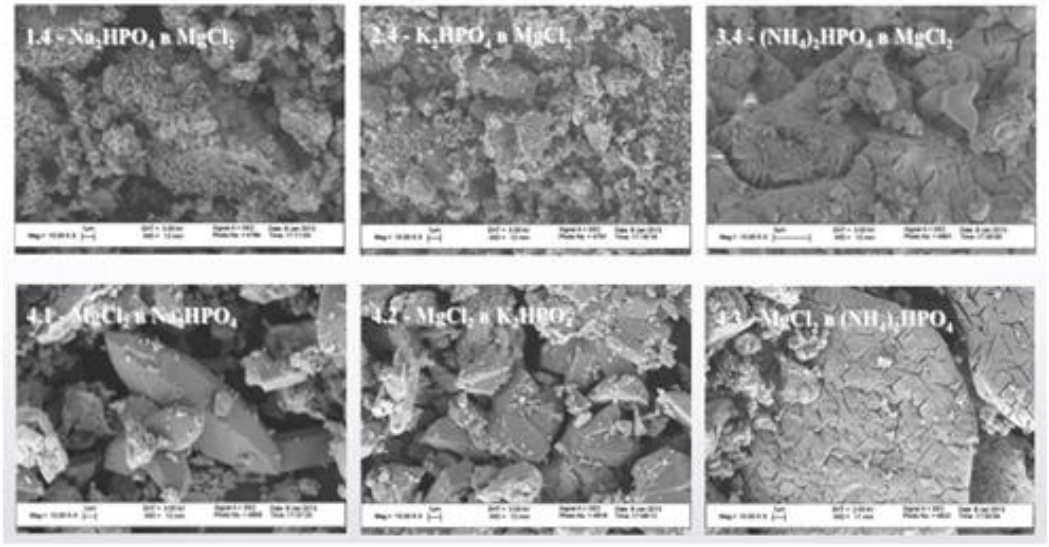
Синтез порошков ортофосфатов магния проводили по реакциям (1-3), путем сливания 1М раствора хлорида магния в 1М растворы гидрофосфаты калия, натрия, аммония и обратно при комнатной температуре.

$$(NH_4)_2HPO_4 + MgCl_2 + xH_2O \rightarrow MgHPO_4{*}3H_2O/\ NH_4MgPO_4{\times}6H_2O + NH_4Cl \quad (1)$$

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + 3H_2O \rightarrow MgHPO_4{*}3H_2O + 2NaCl \quad (2)$$

$$K_2HPO_4 + MgCl_2 + 3H_2O \rightarrow MgHPO_4{*}3H_2O + 2KCl \quad (3)$$

На рисунке представлены микрофотографии синтезированных порошков.



Таким образом, данные РФА порошков, полученных при различном порядке сливании хлорида магния и гидрофосфатов калия, натрия, аммония, свидетельствуют о том, что фазовый состав каждого порошка был представлен ньюберитом ($MgHPO_4{\bullet}3H_2O$) и струвитом ($(NH_4)MgPO_4{\times}6H_2O$). В случае приливания раствора хлорида магния к растворам гидрофосфатов калия, натрия, аммония частицы имеют более крупные размеры, чем при обратном. Дилатометрические исследования заготовки из порошков, синтезированных в рамках настоящей работы, свидетельствуют о том, что заметное уплотнение начинается только при 800^{o}C. Все синтезированные порошки могут быть использованы в качестве порошкового прекурсора для получения керамического материала, содержащего фазу пирофосфата магния.

Выражаю благодарность научным руководителям: к.т.н. Сафроновой Т.В. и к.х.н., доценту Путляеву В.И.

ПЕРЕСТРОЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ ДИГИДРАТА В СТРУКТУРУ ОКТОКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

Карпихин А.Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, antigop90@rambler.ru

Повышенный интерес к исследованию кристаллических структур дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД, брушит) и октакальциевого фосфата (ОКФ) в настоящее время проявляется в связи с развитием принципа биоминерализации в остеопластике, согласно которому формирование частиц фосфатов кальция, прекурсоров апатита, определенного размера и морфологии, и их последующую конверсию в апатит, следует изучать в среде, аналогичной сложившейся в организме [1].

Структура ОКФ состоит из двух фрагментов, фрагмента со структурой гидроксиапатита(ГА) (рис. 1) и гидратного фрагмента, содержащего молекулы воды [2].

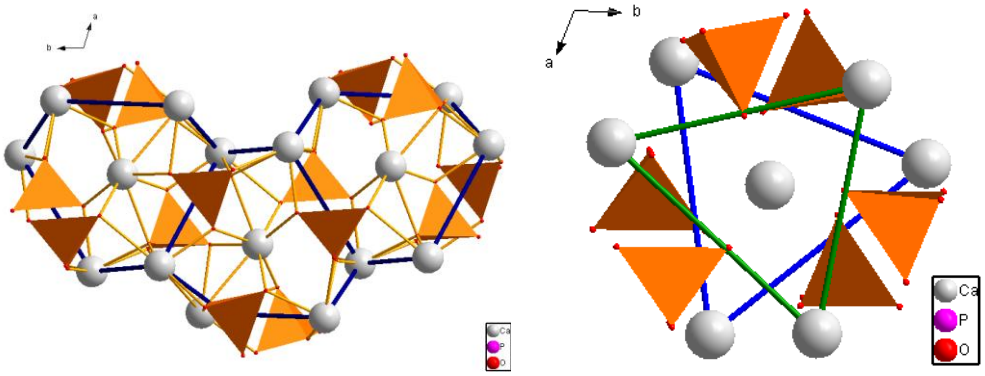


Рис. 1. ГА фрагмент ОКФ (слева) и осевой координационный многогранник (справа)

Структура первого фрагмента, так же как и структура ГА может быть представлена упаковкой взаимопроникающих координационных многогранников осевого типа, бесконечных вдоль оси *c*, в которых катионы кальция занимают положения на оси *c* расстояниями Ca-Ca 0,0; 0,5; 1,0 (Ca1) и формируют треугольники вокруг оси *c* в плоскостях, отсекающих на ней отрезки 0,25; 0,75; 1,25. Тетраэдры PO_4 также образуют треугольники, расположенные в плоскостях перпендикулярных этой оси, отсекая на них отрезки 0,25; 0,75; 1,25.

Основной фрагмент кристаллической структуры ДКФД (рис.2) – слои, образованные зигзагообразными плоскими цепочками кальция и тетраэдров PO_4, упакованными попеременно вдоль оси *a* таким образом, что плоскости, в которых расположены цепочки Ca одного слоя находятся на одном уровне по оси *a* с плоскостями тетраэдров соседних слоев. Внутри слоев катионы кальция имеют по две связи с двумя тетраэдрами PO_4 и по одной связи с двумя другими тетраэдрами. Между слоями расположены молекулы воды, осуществляющие связь между ними за счет водородных связей (на рис. 2 не показаны).

Брушит рассматривается обычно как достаточно нестабильная фаза, по сравнению с ОКФ, распадающаяся в активных средах. При выдержке его кристаллов в DMEM растворе механизм распада контролируется следующей реакцией [3]:

$$10CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O + 2Ca^{2+} + 4H_2PO_4^- + 15H_2O$$

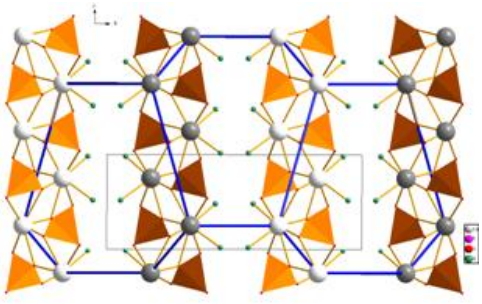


Рис. 2 Структура ДКФД, в промежутках между слоями обозначены молекулы воды.

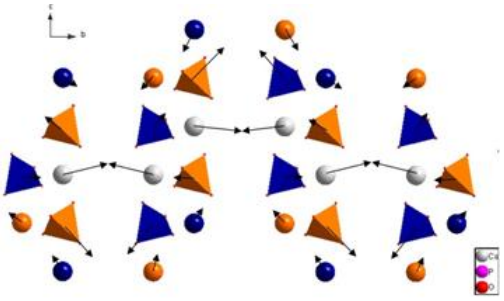


Рис. 3 Схема перемещения атомов при перестройке из ДКФД в ОКФ

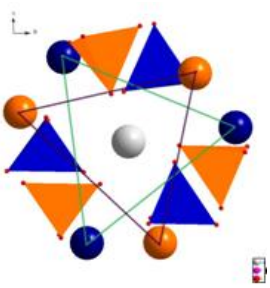


Рис. 4 Фрагмент структуры ДКФД после перестройки в ОКФ

Превращение брушита в октокальциевый фосфат стимулируется механизмом гетерогенного зарождения, в котором существенную роль играют кристаллоструктурные дефекты на поверхности кристаллов брушита.

В результате такого превращения и частичной потери воды межслоевым пространством возможны следующие изменения в исходной структуре брушита, способные привести к формированию гидроксиапатитного слоя ОКФ. На проекции вдоль оси *a* структуры брушита можно выделить координационные многогранники которые преобразуются в координационные многогранники выделенные в решетке гидроксиапатита ОКФ так, как показано на рис. 3.

Вследствие потери молекул воды (рис. 2) из промежуточного слоя, слои, составляющие основу структуры брушита, начинают сближаться и пары близкорасположенных Ca1, сдвигаясь навстречу друг другу, каждый в своей плоскости, выстраиваются вдоль оси параллельной оси *a*, занимая положения 0,0; 0,5; 1,0, образуя ось координационного многогранника. Остальные катионы кальция и тетраэдры PO_4 смещаются одновременно вдоль оси *a* и в плоскости *вс* (рис. 3). В направлении оси *a* в пределах одной элементарной ячейки половина катионов Ca и тетраэдров PO_4 (обозначены на рис. темным цветом) смещаются в плоскость, отсекающую на оси 0,25*a*; остальные смещаются в плоскости, отсекающие 0,75*a*. В плоскости *вс* смещения катионов кальция и тетраэдров PO_4 на рис. указаны стрелками. Тетраэдры PO_4 при смещении одновременно вращаются вокруг одной из осей 4 порядка.

Фрагмент структуры, образовавшийся в результате указанной выше перестройки, приведенный на рис. 4 достаточно точно воспроизводит строение фрагмента гидроксиапатита в ОКФ.

Автор выражает благодарность научным руководителям – член-корр. С.М. Баринову, проф., д.ф-м.н. В.Ф. Шамраю и консультанту – с.н.с., к.х.н. В.П. Сиротинкину.

Литература

1.Баринов С.М., Комлев В.С. Остеоиндуктивные керамические материалы для восстановления костных тканей: октакальциевый фосфат // Материаловедение. 2009. № 10. С. 34-41.

2.M. Mathew, W.E. Brown, L.W. Schroeder Crystal structure of octocalcium bis (hydrogenphosphate) tetrakis (phosphate) pentahydrate, $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$// Journal of Crystallographic and spectroscopic reseach, Vol. 18, №3, 1988, P. 235-250.

3.Selen Mandel, A. Cuneyt Tas Brushite ($CaHPO_4{\cdot}2H_2O$) to octacalcium phosphate ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4{\cdot}5H_2O$) transformation in DMEM solutions at 36.5 °C// Materials Science and Engineering C 30 (2010) 245–254.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ТЕТРОКАЛЬЦИЙФОСФАТ – БРУШИТ

Касимова М.Р.

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

Значительная часть населения подвержена заболеваниям костных тканей. В медицине существуют способы реконструкции костных тканей посредством замещения дефекта имплантатом для обеспечения возможности нормального функционирования поврежденного органа. Значительный прогресс достигнут при использовании цементных материалов на основе системы тетрокальцийфосфат – брушит.

Целью данной работы является исследование и разработка технологии получения цементных материалов на снове системы тетрокальцийфосфат-брушит.

В исследовательской работе отработана технология получения цементных образцов - это соотношение количества цементного порошка и цементной жидкости, определение времени схватывания и времени смешивания, измерение прочности цементов и определение растворимости цементов при различных температурах.

Для получения цементного материала на онове системы тетрокальцийфосфат-брушит смешение материала и жидкости проводилось с разным временем. Время смешения материала было выбрано 20, 60, 120 и 180 секунд. После смешения и его затвердения цементы подвергались смачиванию в течение 1, 3, 5, 7, 14, 30 суток в жидкости. Время смешения оказывает влияние на прочность и фазовый состав цемента на основе ТетКФ. Выявлено, что чем меньше время смешения, тем меньше компоненты провзаимодействовали между собой, т.е. взаимодействие продолжается в процессе схватывания и твердения. С увеличением времени смешения образуется большое количество конечной фазы, что

приводит к получению структуры материала, в котором почти завершился процесс фазообразования, следовательно схватывание идет менее интенсивно и прочность материала падает. В материале на основе брушита таких изменений выявлено не было, прочность материала с разным временем смешения оставалась постоянна. Действие жидкости в процессе смачивания усиливает и облегчает взаимодействия между компонентами, поэтому наибольшая прочность набдлюдается, когда время смешения минимально.

Расствоpимость образцов определяется при 2-х температурах: 20 и 37 градусов. Причем она увеличивается, когда в составе цемента появляется брушит, как для 20 град., так и для 37.

В данной работе можно сделать следующие выводы: прочность цементов на основе ТетКФ увеличивается с уменьшением времени смешения материала, а прочность цементов на основе брушита остается неизменной; растворимость обоих цементов увеличивается с появлением в составе брушита.

Работа выполнена в лаборатории №20 Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова под руководством Смирнова В.В.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта № 14.512.11.0008.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, к.ф.-м.н ,в.н.с. Шворневой Л. И., к.т.н., в.н.с. Куцеву С.В.

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА ПОР ОТ ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Ковалев И.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, vankovalskij@mail.ru

Введение. В процессе окисления массивных титановых преформ образуются толстые (1÷5 мм) образцы монолитного рутила. Ранее было установлено, что толщина образующегося слоя рутила зависит от объема окисляемой преформы, что не соответствует классическим представлениям о механизме окисления металлов. Оксидный слой играет важную роль в процессе окисления, вследствие чего нам представилось интересным провести исследование по измерению газовой проницаемости образующегося монолитного рутила.

Методика эксперимента. Были проведены эксперименты по окислению преформ титана марки ВТ1-0 при температурах 875ºС с таким учетом, чтобы получить в результате образцы монолитного рутила, соответствующие различным этапам на кинетической кривой. Кинетику окисления контролировали термогравиметрическим методом. Зависимость на рис. 1 по существу отражает процесс образования ОКТК-рутила.

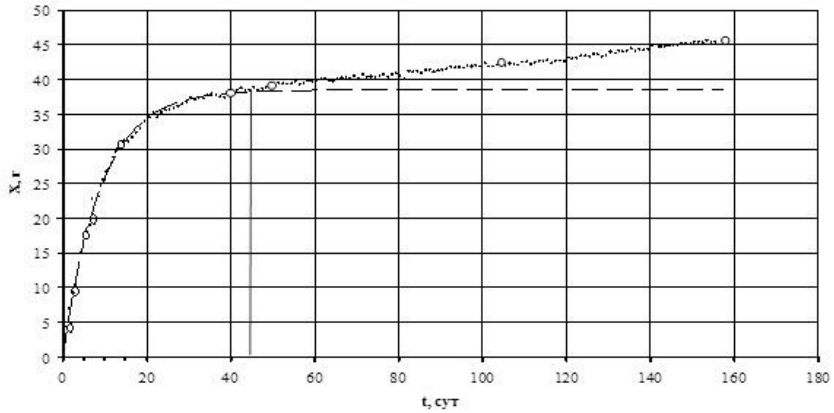
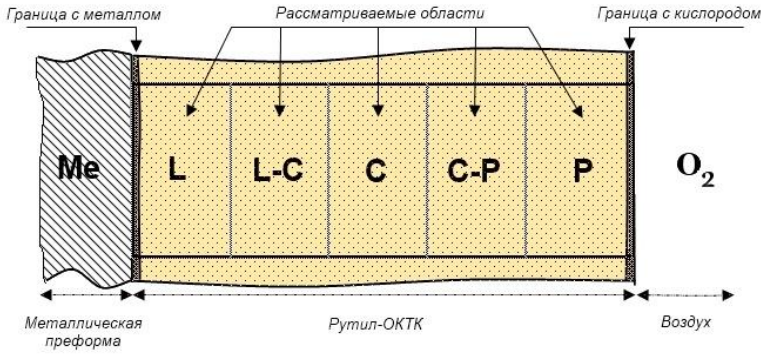


Рис.1 Кинетика поглощения кислорода преформами из титана марки ВТ1-0 в процессах образования ОКТК-рутила при 875°С (характеристическими точками указаны моменты окончания окисления преформ титана соответствующих 2, 4, 6, 7, 13, 40, 50, 105 и 158 суткам).

Полученные образцы керамики исследовали растровой электронной микроскопией.

Для упрощения исследования каждый образец был разделен на 5 характеристических областей. Принципиальная схема изображена на рис. 2.



«С»- это центральная область образца,
«L»- область образца, граничащая с металлом,
«Р»- область образца граничащая с кислородом,
а «L-C» -это область образца между границей с металлом и центром образца,
и «С-Р»-область образца между центром и границей с кислородом.

Рис.2 Схема исследования РЭМ образца рутила.

Анализ фотографий РЭМ проводили с помощью программы ImageJ. Это общедоступная, написанная на Java программа для анализа и обработки изображений, разработанная в National Institutes of Health. С её помощью мы вычислили площади пор различных выделенных областей интереса на фотографиях РЭМ (рис 3).

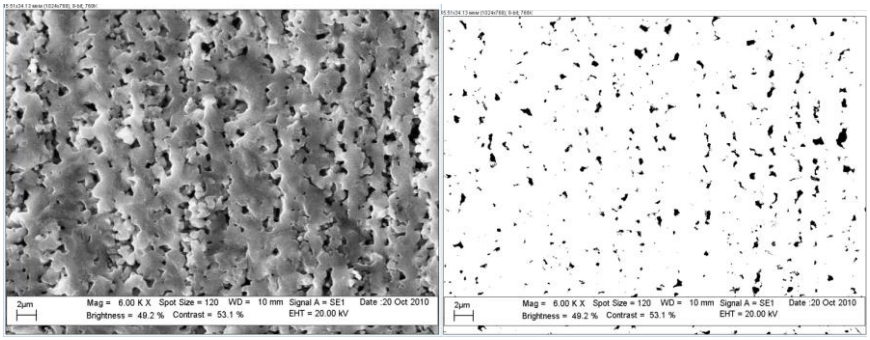


Рис.3. Обработка фотографий РЭМ с помощью программы ImageJ «до» и «после».

В завершающей стадии обработки фотографии РЭМ программа выдавала величину анализируемой площади, процент пор, средний размер пор, общее количество пор, распределение пор по размеру

Результаты эксперимента и их обсуждение

После обработки фотографий РЭМ с помощью программы ImageJ В результате были построены диаграммы процентного содержания пор в различных областях каждого образца керамики. Где отметили 3 характеристические области: «С»,«L-C» и «С-Р» (Рис.4). И также была построен график зависимости среднего размера пор каждого образца керамики в зависимости от времени его образования (Рис.5).

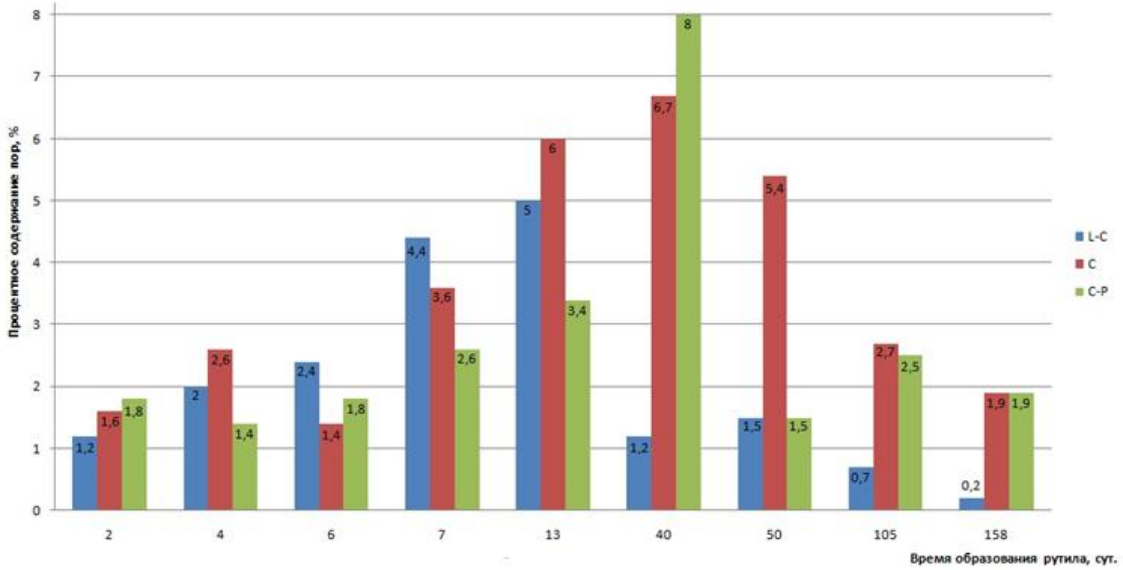


Рис.4. Процентное содержание пор в образце керамики полученной при 875°С.



Рис.5 Средний размер пор в образце керамики полученной при 875°С.

Изучая рис.4 и 5, можно выделить увеличение среднего размера пор и процент пор в образцах взятых в моменты соответствующие экспоненциального роста кинетической кривой окисления/образования титана/рутила (Рис.1). Образцы рутила, взятые в момент линейного роста кинетической кривой, менее пористые. На более длительных стадиях окисления титановых преформ средний размер пор и количество пор уменьшаются.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику Солнцеву К.А. и всем сотрудникам лаборатории №27 НТК ИМЕТ РАН.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Комова Я.М.

Россия, Иваново, Ивановский государственный химико – технологический университет, неорганический факультет Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, jana-komova@mail.ru

Несмотря на широкое биомедицинское использование золь – гель кремнезема в качестве пищевой добавки или некоторых видах лекарственных препаратов, он все еще не имеет одобрения ведущих медицинских агентств Европы и Америки для внутривенного или внутримышечного введения. Данный факт существенно ограничивает практическое применение таких систем, которые по результатам многочисленных исследований показали свои исключительные свойства в качестве носителя лекарственных препаратов, антибиотиков, антикоагулянтов, антиконвульсантов, ферментов, гормонов, антител и даже бактерий, клеток и аденовирусов. Высокая стабильность допантов к нагреву, экстремальным значениям pH, а также агрессивным средам делают данные гибридные материалы уникальными по своим характеристикам.

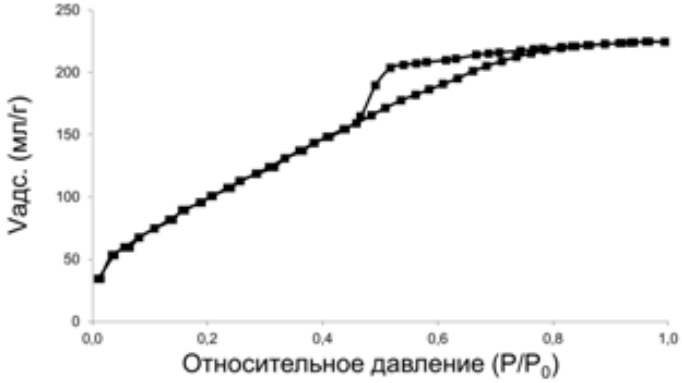


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота бемитового композита с никотинамидом

В данной работе мы смещаем вектор развития данной науки от золь – гель кремнезема, в сторону биосовместимой гидроксоформы оксида алюминия – бемита (AlOOH). Бемит является единственным металлическим оксидом имеющим одобрение соответствующих агентств для введения в организм. Он широко используется в качестве адъюванта при изготовлении большинства современных вакцин.

В данной работе показан оригинальный метод получения высокочистого золя бемита с использованием физического метода пептизации, основанного на ультразвуковой обработки системы. В качестве лекарственных веществ были использованы никотинамид (НА) и цисплатин. Никотинамид – витаминное средство, которое при внутривенном введении и пролонгированном высвобождении может быть использовано при терапии болезни Альцгеймера и предотвращении развития диабета у детей. Цисплатин – современный противоопухолевый препарат, используемый в онкологии.

В работе представлены данные различных методов физико-химического анализа: динамического светорассеяния, спектрофотометрии, Фурье ИК-спектроскопии, термического и рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения.

На рисунке 1 представлены результаты низкотемпературной адсорбции азота. При синтезе ксерогеля в условиях ультразвуковой обработки размер пор сдвигается к мезообласти (Dp = 3.7 нм) и изотерма имеет вид характерный для мезопористых образцов. Можно предположить, что переход от классических микропористых гелей бемита к мезопористым приведет к более быстрому высвобождению лекарственных препаратов, что в некоторых случаях является необходимым условием.

Выражение благодарности: руководитель - к.х.н., м.н.с. ИХР РАН Виноградов В.В.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2229.2012.3.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ СПЛАВА $Co_{82}Fe_4Cr_3Si_8B_3$ ПРИ НАГРЕВЕ

Котвицкий А.Н.

Россия, Дальневосточный федеральный университет, letyun@mail.ru

Введение. Аморфные сплавы (АС) на основе Fe и Co являются объектом интенсивных исследований, поскольку демонстрируют широкий спектр интересных магнитных, структурных и электрических свойств. В последние годы интенсивно исследуются аморфные сплавы на основе FeCo поскольку они демонстрируют отличные магнитомягкие свойства. Существует большое количество данных о магнитных характеристиках этих сплавов, электрические свойства их мало изучены. Поскольку АС в исходном состоянии метастабильны, ожидается, что при расстекловании происходит значительные изменение проводящих свойств. Чувствительной методикой позволяющей оценить подобные свойства является измерение изменения электросопротивления в процессе нагрева.

Образцы и методы исследования. Исследуемый в данной работе сплав $Co_{82}Fe_4Cr_3Si_8B_3$ был получен методом спиннингования из расплава на вращающийся медный барабан в виде тонкой ленты. Анализ структуры сплава в исходном состоянии и после отжига до максимальной температуры производился на рентгеновском дифрактометре D8Advance с использованием излучения $Cu_{K\alpha}$ λ =1,54Å. Были произведены калориметрические исследования на дифференциальном сканирующем калориметре DSC–60 в интервале температур от 23^0C до 600^0C, при скорости нагрева 10^0C/мин. Анализ относительного изменения электросопротивления $\Delta R(T) = (R - R_0)/R_0$ (где R_0 - сопротивление при комнатной температуре) проводился на установке с использованием четырех-зондового метода, при той же скорости нагрева. Измерение электросопротивления сплава проводилось при нагревании до 560^0C и охлаждении до комнатной температуры.

Результаты. Анализ структуры на атомном уровне показал, что исходный сплав находятся в рентгеноаморфном состоянии. Предварительные исследования методом калориметрического анализа, рис.1, позволили определить, что аморфное состояние сохраняется вплоть до температур 560^0C. Что подтверждается эндотермическим спадом на калориметрической кривой. При 560^0C наблюдается резкий пик выделения теплоты, связанный с кристаллизацией исследуемого сплава. Как показал дифракционный анализ, в аморфной матрице формируется нанокристаллы железа. Также сохраняется значительное количество аморфной фазы, претерпевшей расслоение и содержащей вторичные аморфные фазы с разным ближним порядком.

В результате измерения относительного изменения электросопротивления сплава $Co_{82}Fe_4Cr_3Si_8B_3$ была получена зависимость $\Delta R(T)$. Кривая имеет минимум при температуре порядка 160^0C. Далее сопротивление растет нелинейно и при температуре ~ 350^0C зависимость приобретает линейный характер. Линейное поведение сохраняется и при охлаждении. При температуре ~ 350^0C вновь происходит изменение характера поведения зависимости. При охлаждении также сохраняется минимум при той же температуре. Анализ поведения зависимости $\Delta R(T)$ при отжиге до 560^0C и последующем охлаждении показал, что в значительной степени сохраняется исходное структурное состояние сплава. Стоит отметить увеличение проводимости сплава, связанное с расслоением аморфной фазы и началом образования нанокристаллов α-Fe(Si) при максимальной температуре отжига – 560^0C.

Для анализа полученных результатов кривая $\Delta R(T)$ была разделена на три участка: (1) $23^0C<T<T_{мин}$ (160^0C) (2) $T_{мин}<T<350^0$C (3) $350^0C<T<560^0$C. В области (1) и (2) зависимость $\Delta R(T)$ наилучшим образом апроксимируется квадратичными функциями. При анализе стоит учитывать, что исследуемый сплав является ферромагнитным, следовательно, следует принимать во внимание рассеяние электронов, связанное с магнитным характером материала.

В аморфных магнитных материалах основными компонентами, вносящими вклад в электросопротивление, являются – электрон-магнонное рассеяние, рассеяние за счет разупорядоченности структуры и электрон-фононное взаимодействие [1-5]. Причем вклад этих компонент различен при разных температурах. Высокотемпературный минимум сопротивления связан с ферромагнитным характером материала, и практически совпадает с температурой перехода магнитный порядок-беспорядок [1], подобный минимум также наблюдался в сплавах CoMnB, Fe(Ni,Co)Zr, FeZrCuB. Поведение сопротивления в этой области описывается квадратичной зависимостью и преобладающей компонентой в этом температурном интервале является электрон-магнонное взаимодействие. Таким образом, можно предположить, что минимум сопротивления совпадает с температурой Кюри данного сплава.

Для анализа зависимости $\Delta R(T)$ аморфных сплавов (при условии рассмотрения в качестве замороженных жидкостей) в температурном диапазоне $T > T_{мин}$ используется теория жидких металлов Зеймана. Показано [4,5], что при достижении температуры Дебая θ_D, происходит изменение квадратичного хода зависимости на линейный, вследствие изменения механизма рассеяния. Ниже температуры Дебая преобладающим механизмом рассеяния является рассеяние, связанное со структурным разупорядочением (~ $T^{2)}$. В то время как выше θ_D преобладающим является электрон-фононное рассеяние (~ T). Аппроксимация эмпирической кривой $\Delta R(T)$ линейными и квадратичными функциями, рис.2, показывает хорошее совпадение с выводами, полученными авторами работ [1-5]. Что подтверждает сделанные предположения о природе минимума сопротивления при температуре 160^0C и изменения характера зависимости при температуре 350^0C.

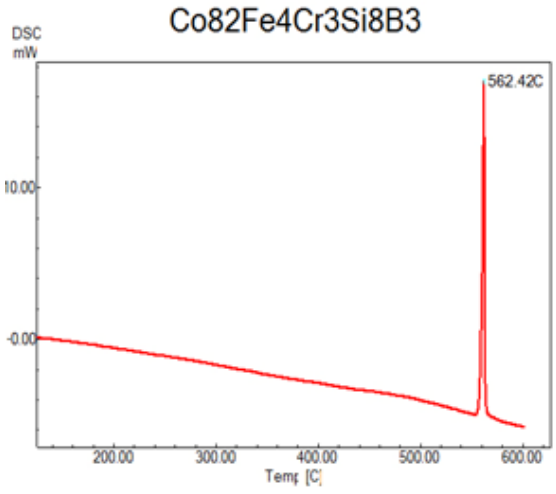


Рис.1. Результат калориметрического анализа сплава $Co_{82}Fe_4Cr_3Si_8B_3$

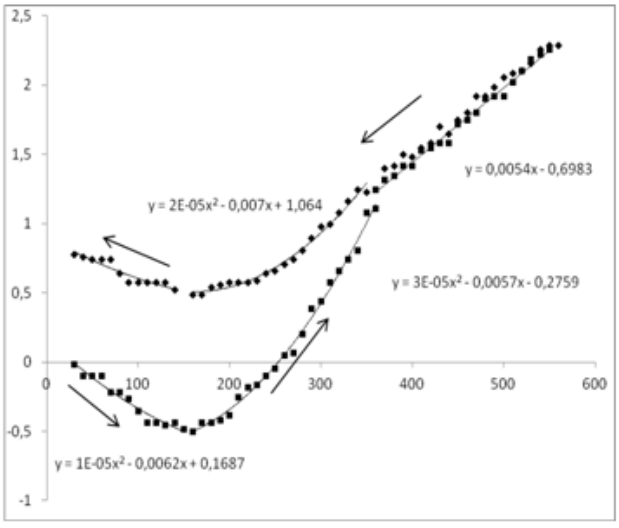


Рис.2. Зависимость относительного изменения электросопротивления сплава $Co_{82}Fe_4Cr_3Si_8B_3$ от температуры

Выводы. В результате проделанной работы были сделаны следующие выводы:

1.Минимум электросопротивления, наблюдаемый при температуре 160^0C, имеет магнитное происхождение и связан с переходом типа магнитный порядок-беспорядок.

2.Изменение характера зависимости $\Delta R(T)$ при температуре 350^0C обусловлено сменой доминантного механизма рассеяния при достижении температуры Дебая. Квадратичный ход зависимости ниже θ_D определяется рассеянием на разупорядоченной структуре сплава. Выше θ_D сопротивление изменяется линейно вследствие преобладания рассеяния электронов на фононах.

3.Наблюдаемые изменения происходят в пределах одного структурного состояния, что подтверждается обратимостью хода кривой на участке $320\text{-}560^0$C. Однако заметно увеличение проводимости, связанное с началом образования нанокристаллов α-Fe.

Список литературы.

1. Shirakawa, K. Electrical resistivity of amorphous and crystalline $(Co_{1-x}Mn_x)_2B$ alloys / K. Shirakawa, N. Kaneko // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol.54. - 1986. - №57. - P. 267-268.

2. Barandiaran, J. M. Resistivity changes of some amorphous alloys undergoing nanocrystallization / J. M. Barandiaran, L. Fernandez Barquin // Solid State Communications. Vol. 88. -1993. - №1. - P. 75-80.

3. Panda, A. K. Electron transport properties of $Co_{71-x}Fe_xCr_7Si_8B_{14}$ amorphous alloys during devitrification / A. K. Panda, Seema Kumari, I. Chattoraj // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol.308. - 2007. - P. 65-70.

4. Touraghe, O. Temperature dependence of the electrical resistivity of amorphous $Co_{80-x}Er_xB_{20}$ alloys / O. Touraghe, M. Khatami, A. Mennya // Physica B. Vol. 403. – 2008. - P. 2093-2096.

5. Pekała, K. Thermoelectric and electrical resistivity study of Hitperm alloys / K. Pekała // Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 354. – 2008. - P. 5304-5307.

Благодарности. Автор выражает благодарность Плотникову В.С., Крайновой Г.С., Фролову А.М. и Иванову В.А. за помощь в написании данной работы.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СПЕАКНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 С ДОБАВЛЕНИЕМ $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

Крылов А.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, kai.90@mail.ru

Фторгидроксиапатит (ФГА) обладает наиболее низкой резорбируемостью среди известных кальцийфосфатных биоматериалов, что актуально для создания прочных долговечных керамических имплантатов, способных выдерживать физиологические нагрузки. Однако низкая прочность данных керамических материалов ограничивает их применение в медицине. Эффективным способом увеличения механических характеристик керамических материалов является создание композитов. Например, введением в качестве второго компонента тетрагонального диоксида циркония, можно повысить прочность и трещиностойкость за счет трансформационного упрочнения материала частицами ZrO_2.

Керамика на основе диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия (Y_2O_3), выделяется среди других конструкционных керамик высокими прочностными показателями и трещиностойкостью при сохранении устойчивости к коррозии и износу.

Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

Для достижения поставленных задач в работе проводились исследования по синтезу нанодисперсных порошков компонентов композита – ФГА и диоксида циркония. Наиболее дисперсные порошки ФГА (удельная поверхность до 220 $м^2/г$) были получены методом химического осаждения из растворов солей в условиях поддержания pH раствора 10-12 и в результате старения синтезированного осадка 20-30 суток.

В результате отработки технологии синтеза были получены нанодисперсные порошки ZrO_2. Синтез проводили двумя разными способами: 1) Совместной прокалкой при темперетуре 600°C в течении 5 часов из хлоридов по реакциям:

$$ZrOCl_3*6H_2O \longrightarrow ZrO_2$$
$$YCl_3*6H_2O \longrightarrow Y_2O_3;$$

2) Из нитратов по реакциям

$$ZrNO_3*nH_2O \longrightarrow ZrO_2$$

$$Y(NO_3)_3{*}6H_2O \longrightarrow Y_2O_3$$

Исходные компоненты вместе с азотокислым аммонием загружали в стеклянный стакан, который подогревали до температуры 200°C и держали при этой температуре до активного выделения газа. После, полученный расплав переливали в тарелки и ставили прокаливаться в сушильный шкаф при температуре 220 и 260°C. Время прокаливания составляло 6-8 часов. После прокалки полученный хлопьевидный порошок мололи в планетарной мельнице в среде спирта. В результате получился гель, который было решено высушить на воздухе. В результате сушки получился прозрачный материал. Фотография представлена на рис. 1.

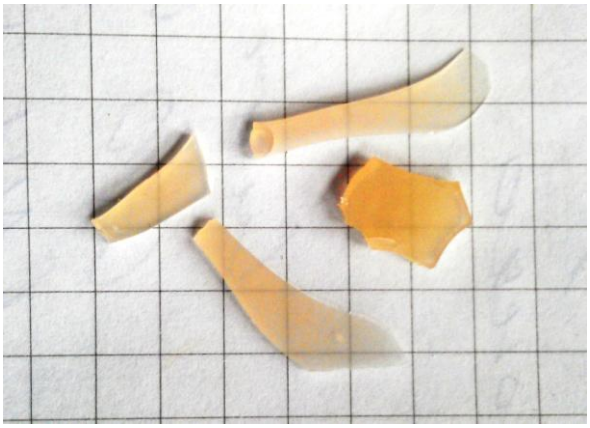


Рис. 1. Фотография ZrO_2 полученного из нитратов.

На представленной фотографии отчетливо видно, что материал прозрачен. Из этого можно сделать что полученный ZrO_2 аморфен, что подтверждается результатами РФА.

Таким образом, в ходе данного исследования был получен аморфный нанодиспресный материал, который может позволить снизить температуру спекания керамики и получить более прочные изделия.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПО КИСЛОРОДУ КОМПОЗИТНЫХ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ МЕМБРАН «ТВЕРДЫЙ ОКСИД МЕТАЛЛА – ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3»

Кульбакин И.В.

Россия, ФГБУН ИМЕТ РАН, gosha_fnm_ig@mail.ru

Создание новых оксидных материалов с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью является актуальной задачей фундаментального материаловедения. Интерес к изучению таких материалов обусловлен их практическим применением в качестве электродов в твердооксидных топливных элементах и ионно-транспортных мембран (ИТМ) в сепараторах особо чистого кислорода и каталитических мембранных реакторах. В настоящее время получен ряд материалов со смешанной ионно-электронной проводимостью – это соединения со структурой перовскита, флюорита, семейство фаз BIMEVOX, керметы «твёрдый электролит - благородный металл». В некоторых из них (ферриты, кобальтиты и керметы на основе стабилизированного оксида висмута) достигнут достаточно высокий уровень смешанной ионно-электронной проводимости. Однако как показала практика, применение этих материалов в качестве ИТМ затруднено по ряду существенных причин, таких как низкая термодинамическая и механическая устойчивость перовскитов под действием градиента концентрации кислорода; относительно высокая стоимость и низкая селективность по кислороду керметов.

В последнее время в качестве альтернативы традиционно используемым в ИТМ хрупким керамическим материалам предложены пластичные композиты со структурой «твердый оксид металла – оксидный расплав», обладающие высокой смешанной ионно-электронной проводимостью. Эти композиты состоят из электрон-проводящих твёрдых зёрен оксида металла и оксидного расплава со смешанной ионно-электронной проводимостью, формирующего в композите матрицу связанных жидких каналов, заполняющих межзёренное пространство. Наличие межзёренных жидких каналов

обеспечивает композитам высокую механическую пластичность, что позволяет преодолеть проблему хрупкости мембран и создать высокоселективные ИТМ для выделения кислорода из воздуха.

Наиболее подходящими для дизайна высокопроницаемых по кислороду ИТМ со структурой «твердый оксид металла – оксидный расплав» являются ранее не исследованные композиты ZnO ─ Bi_2O_3, NiO ─ Bi_2O_3 и In_2O_3 ─ Bi_2O_3, обладающие высокой смешанной кислород-ионно-электронной проводимостью. Система ZnO ─ Bi_2O_3 имеет эвтектику при 740 °С между ZnO и фазой $Bi_{38}ZnO_{58}$ (разлагающейся перитектически при 755 °С на твёрдый δ-Bi_2O_3 и расплав 92 мольн.% Bi_2O_3 + 8 мольн.% ZnO). Системы NiO ─ Bi_2O_3 и In_2O_3 ─ Bi_2O_3 образуют простые диаграммы состояния с практически вырожденной эвтектикой (~ 3 мольн.% NiO, $T_{эвт.}$ = 810 °С; ~ 2 мольн.% In_2O_3, $T_{эвт.}$ = 815 °С). Таким образом, при температуре выше 820 °С во всех трех системах ZnO ─ Bi_2O_3, NiO ─ Bi_2O_3 и In_2O_3 ─ Bi_2O_3 оксидные расплавы на основе Bi_2O_3, обладающие высокой ионной проводимостью по кислороду, находятся в равновесии с электронпроводящими оксидами ZnO, NiO и In_2O_3. Поэтому целью работы явилось исследование проницаемости по кислороду композитов «твердый ZnO, NiO и In_2O_3 – оксидный расплав на основе Bi_2O_3», а также изучение потенциала их использования в качестве ИТМ для высокоселективного выделения кислорода из воздуха при рабочих температурах 820 - 850 °С.

Таблица 1.

Проницаемость по кислороду композитных ионно-транспортных мембран «твердый оксид металла – оксидный расплав на основе Bi_2O_3» при 820-850 °С.

Состав мембраны	T, °C	L, мм	P'_{O2}, атм	P''_{O2}, атм	j_{O2}, моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$
ZnO - 20 мас.% Bi_2O_3	820-850	1,95	0,21	0,008	$3{,}1\cdot10^{-8}$ - $3{,}8\cdot10^{-8}$
ZnO - 30 мас.% Bi_2O_3	820-850	1,85	0,21	0,008	$4{,}1\cdot10^{-8}$ - $4{,}7\cdot10^{-8}$
NiO - 30 мас.% Bi_2O_3	820-850	2,45	0,21	0,021	$2{,}5\cdot10^{-8}$ - $3{,}2\cdot10^{-8}$
NiO - 50 мас.% Bi_2O_3	820-850	2,35	0,21	0,021	$3{,}7\cdot10^{-8}$ - $4{,}3\cdot10^{-8}$
In_2O_3 - 30 мас.% Bi_2O_3	820-850	2,6	0,21	0,024	$6{,}3\cdot10^{-8}$ - $7{,}3\cdot10^{-8}$
In_2O_3 - 50 мас.% Bi_2O_3	820-850	2,55	0,21	0,024	$8{,}4\cdot10^{-8}$ - $9{,}5\cdot10^{-8}$

Сравнительный анализ данных по кислородной проницаемости композитов ZnO ─ 20, 30 мас.% Bi_2O_3, NiO ─ 30, 50 мас.% Bi_2O_3 и In_2O_3 ─ 30, 50 мас. % Bi_2O_3 представлен в таблице 1. Установлена лимитирующая стадия процесса переноса кислорода через композиты. Показано, что исследуемые композиты «твердый оксид металла – оксидный расплав на основе Bi_2O_3» обладают высокой селективной проницаемостью по кислороду 2,5 – 9,5 · 10^{-8} моль·см$^{-2}$·с$^{-1}$ при 820 - 850 °С и могут быть применены в качестве ИТМ для выделения кислорода из воздуха.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Белоусову В.В, а также к.х.н. Воробьеву А.В. и к.х.н. Федорову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 12-03-31194-мол_а и № 12-08-00748-а.

БИОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Курбатова С.А.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, kurbatova.snezhana@yandex.ru

В наши дни актуальным вопросом материаловедения и медицины является создание таких материалов, которые могли бы заменить или восстановить поврежденные участки кости. Такие материалы должны соответствовать многим требованиям, но первую очередь должны быть биосовместимы с тканями организма. Также в зависимости от назначения керамический материал должен или обладать биорезистивностью (не растворяться в среде организма), или постепенно резорбироваться (растворяться) по мере роста костной ткани. Основой для биокерамики являются фосфаты кальция, так как они, как известно, составляют неорганическую часть естественной костной ткани.

Целью нашей работы стало получение керамических материалов в системе CaO-P_2O_5 из порошковых смесей, включающих соли-прекурсоры оксидов кальция и фосфора, изучение их фазового состава, усадки, изменения плотности и других свойств. Карбонат кальция был использован в качестве прекурсора CaO, а дигидрофосфат кальция был использован как прекурсор для P_2O_5.

Карбонат кальция был синтезирован методом осаждения из растворов при комнатной температуре при постоянном перемешивании. К раствору карбоната аммония приливали растворы трех различных солей кальция: хлорида, нитрата и ацетата.

Полученные порошки карбонатов кальция исследовали методами рентгенофазового анализа, термического анализа, получены микрофотографии. При использовании для синтеза хлорида кальция или ацетата кальция порошок представлял собой смесь кальцита и ватерита, а при использовании нитрата кальция фазовый состав был представлен кальцитом.

Затем синтезированные порошки карбоната кальция и дигидрофосфата кальция смешивали, используя планетарную мельницу, в стехиометрических количествах для получения пирофосфата кальция (ПФК), трехкальциевого фосфата (ТКФ) и гидроксиапатита кальция (ГАП). Мольное отношение Ca/P для ПФК, ТКФ м ГАП составило 1; 1,5 и 1,67 соответственно.

Расчет составов порошковых смесей проводили, предполагая, что при высокотемпературной обработке будут протекать следующие гетерогенные реакции:

$CaCO_3+Ca(H_2PO_4)_2*H_2O=Ca_2P_2O_7+3H_2O+CO_2$

$2CaCO_3+Ca(H_2PO_4)_2*H_2O=Ca_3(PO_4)_2+3H_2O+2CO_2$

$7CaCO_3+3Ca(H_2PO_4)_2*H_2O=Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2+8H_2O+7CO_2$

Образцы, отпрессованные из подготовленных смесей обжигали при различных температурах в интервале от 700^{o}C до 1200^{o}C с шагом 100^{o}C

Для керамических материалов был исследован фазовый состав, плотность, усадка и другие параметры. После обжига при 1100^{o}C усадка составила для ПФК примерно 30%, для ТКФ около 20% и для ГАП – 7%.

Таким образом, из порошковых смесей, компоненты которых способны вступать в реакцию при высокотемпературной обработке, получены керамические материалы, фазовый состав которых представлен различными фосфатами кальция, исследованы важные для керамики свойства.

Соавторы работы - Сафронова Т.В., Путляев В.И.

УПРУГИЕ МОДУЛИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

Кяуне В.В.

Россия, Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, vlad.kiaune@gmail.com

Разработки новых композиционных материалов на основе керамики и металла (керметов) ведутся с 60-х годов прошлого века и сегодня привели к созданию уникальных по своим свойствам веществ, совмещающих достоинства обеих компонент: прочность, температурную стойкость, термостабильность, износоустойчивость, надёжность в эксплуатации, химическую стойкость и др. [1].В настоящее время керметы уже используются в машиностроении, в медицинской и пищевой промышленности и в других областях техники. Очевидны и трудности, связанные с разработкой новых типов керметов, к которым относятся: сложность высокотемпературной технологии синтеза, часто требующей вакуума и высоких давлений, не до конца выясненный механизм образования зёрен и влияния межзёренных границ на прочностные и другие свойства керметов, а также информативность и достоверность методов их исследования.

В настоящей работе синтезированы и исследованы упругие свойства образцов керметов на основе мелкодисперсных (2-10 мкм) порошков корунда (Al_2O_3) и промышленной нержавеющей стали 12Х18Н9Т, спечённых в вакууме при 1600^{0}C и имеющих различные (5-35% wt.) концентрации стали. В указанном диапазоне концентраций стали керметы хорошо спекаются, обладают сравнительно малой пористостью и могут представлять интерес для промышленного применения. Упругие модули Юнга, сдвига и коэффициент Пуассона измерены ультразвуковым методом на частоте 1,25 МГц, а плотность определена гидростатическим взвешиванием. Полученные результаты указывают на наличие сложной концентрационной зависимости упругих модулей и плотности: при малом содержании стали они уменьшаются, затем заметно возрастают, испытывая максимум при концентрации стали около 20% wt., после чего наблюдается их плавное убывание.

Такая зависимость, в целом, не является характерной для большинства керметов и не описана в монографии [1]. Возможно, это связано с особым механизмом образования межфазных и межзёренных границ, не обсуждавшимся ранее в литературе. В качестве возможной модели, объясняющей наблюдаемые эффекты, была выбрана теория, изложенная в работе [2], применённая автором для спечённых металлических порошков. Таким образом, проведённые в настоящей работе

исследования упругих свойств металлокерамических композитов полезны как с целью практических применений, так и для понимания процессов образования межфазных и межзёренных границ, особенно важных для свойств дисперсных спечённых композитов.

В заключение хочу выразить благодарность ст.н.с. Абрамовичу А.А.и заведующей лабораторией Чарной Е.В. за постановку работы и помощь в её осуществлении.

[1] Керметы // Кислый П.С., Боднарук М.С., Боровикова М.С. и др. – Киев: Наукова думка, 1985. 272 С.

[2] Слепнёв А.Г. Оценка механических свойств межзёренной фазы в нанокристаллических и субмикроструктурных материалах с использованием модели упругой многослойной периодической среды. // Письма в ЖТФ. 2007. Т.33. Вып.21. С. 85 – 89.

ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ СЕЛЕНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Малий Л. В.

Россия, Томский государственный университет, maliylm@mail.ru

В работе рассмотрены подходы к наноструктурированию поверхности и формированию межфазных границ у полупроводниковых материалов на основе селенидов цинка и кадмия. Данные подходы предложены на основании рассмотрения фазовых равновесий в системах $MSe–H_2O$ (M=Cd, Zn) и ранее проведённых термодинамических расчётов [1]. Расчёт фазовых равновесий позволяет определить область термодинамически устойчивого существования веществ в водном растворе, возможные реакции в исследуемых системах и возможные пути разрушения веществ в зависимости от pH, электродного потенциала, присутствия кислорода, что позволяет провести предварительных выбор условий эксперимента. С использованием развиваемых нами воззрений о физико-химических явлениях, происходящих в системах раствор–многокомпонентное кристаллическое вещество, установлены возможные подходы формирования приповерхностного кристаллического слоя полупроводника с нарушенным стехиометрическим составом на границе с средой или поверхностным фазовым слоем [2]. Согласно термодинамическим диаграммам *E*–pH для CdSe и ZnSe, в кислой среде в области положительных потенциалов происходит селективная реакция разрушения бинарного соединения MSe, при которой ионы металла переходят в раствор, оставляя вакансии в приповерхностном слое полупроводника, селен накапливается в свободном виде, и таким образом на поверхности формируется низкоразмерная структура MSe/Se. Сочетание термодинамического подхода с учетом неравновесности процессов в системе позволяет предсказать возможные пути получения низкоразмерных поверхностных структур многокомпонентных кристаллических полупроводников, с использованием, прежде всего, электрохимических методов.

Тонкие плёнки CdSe, ZnSe и твёрдого раствора CdSe–ZnSe были получены электрохимическим осаждением при постоянном потенциале на медные пластины. Условия осаждения были выбраны из термодинамических расчётов, а также из результатов изучения электрохимического поведения Cd^{2+}, Zn^{2+} и H_2SeO_3 методом циклической вольтамперометрии. Структурирование поверхности осаждённых полупроводников проводилось с помощью анодной поляризации в кислой среде при постоянном потенциале. Исследованы электрохимические и оптические свойства полученных материалов. Образование фазы элементарного селена на поверхности полупроводников при анодной поляризации подтверждено методами вольтамперометрии и энергодисперсионного анализа.

[1] Малий Л.В. Термодинамическая стабильность и межфазные превращения селенидов кадмия и цинка в водном растворе. IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 23-26 окт. 2012 г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2012 – с. 389-391.

[2] Zarubina O.N., Mokrousov G.M., Naiden E.P. The composition and structure of interphase boundaries of III–V semiconductors formed in a liquid medium. Russian Phys J (2012) 12:1375–1383.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. х. н., проф. Мокроусову Геннадию Михайловичу.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Fe-Ga

Милютин В.А.

Россия, ИФМ УрО РАН, milutin.v.a@gmail.com

Последние несколько лет в научной литературе большое внимание уделяется сплавам Fe-Ga. Эти сплавы привлекают большое внимание в качестве перспективных магнитострикционных материалов для приводов и датчиков, за счет сочетания большой магнитострикции насыщения, слабой зависимости от температуры, а также высокой механической прочности и хорошей пластичности. Величина магнитострикции увеличивается с ростом концентрации галлия в однофазной области до 21 ат. % Ga (рис. 1). Известно также, что магнитострикционный эффект зависит от кристаллографического направления в монокристалле или от типа кристаллографической текстуры в поликристаллическом образце (рис.2). В литературе упоминаются различные способы получения лент и листов из сплава железа с галлием. В большом количестве работ для получения ленты используется метод быстрой закалки разливкой на барабан [1]. Также предлагается способ получения листов из сплава Fe-19 ат. % Ga по технологии производства анизотропной электротехнической стали с использованием в качестве ингибиторной фазы частиц NbC [2]. В работе [3] для получения образцов использовался метод электродугового переплава, с последующей ковкой, горячей и теплой прокаткой. В настоящей работе сплав Fe-14 ат.% Ga также был выплавлен методом электродуговой плавки, затем прокован при температуре 1100º С до толщины 7-8 мм и подвергнут горячей прокатке до толщины 2,3 мм. Далее полосы прокатывались в холодную с разной степенью деформации, в некоторых случаях с промежуточным отжигом, в некоторых случаях направление холодной прокатки было перпендикулярно направлению горячей. После достижения конечной толщины осуществлялся рекристаллизационный отжиг в вакууме при температуре 800, 900 или 1000 °С в течение 15 или 30 минут. Целью проведения разных способов прокатки и отжига было исследование их влияния на тип текстуры рекристаллизации, а в дальнейшем – на значения магнитной индукции насыщения и магнитострикции.

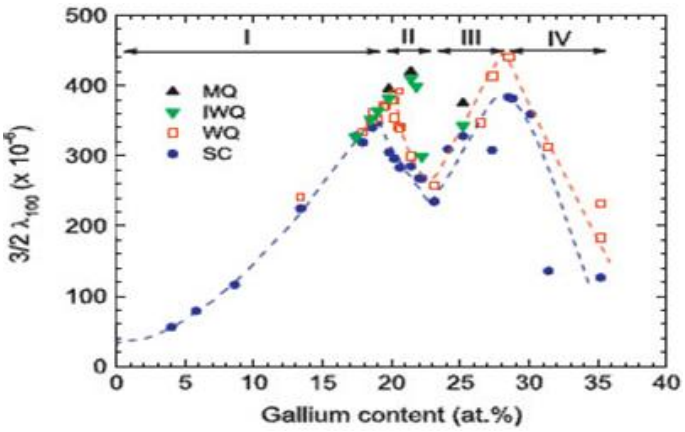


Рис.1 Зависимость магнитострикции в сплавах Fe-Ga от содержания Ga при разных способах охлаждения [4]

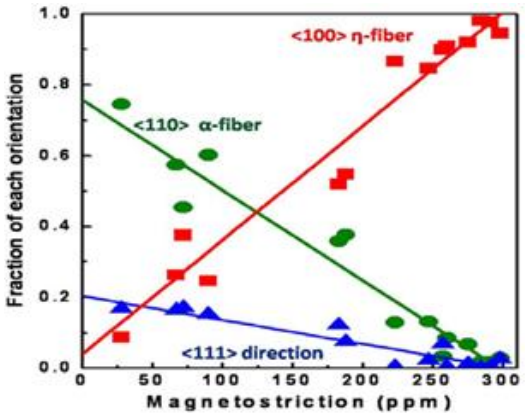


Рис.2 Зависимость магнитострикции от общей доли каждой текстурной компоненты в сплаве $Fe_{81}Ga_{19}$ [2].

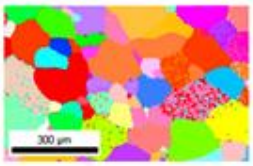
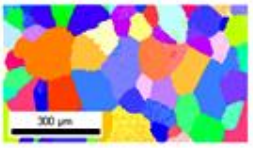
Оценка структуры и текстурованного состояния в образцах была произведена на сканирующем электронном микроскопе с помощью приставки EBSD фирмы Oxford instruments. Обработка результатов, а именно построение функции распределения ориентаций (ФРО) и определение объемных долей различных компонент проводилось при помощи программного приложения к данной установке. Из 8 исследованных вариантов обработки были выбраны 3, на которых в дальнейшем проводились магнитные измерения. Результаты исследования структуры и текстуры представлены в таблице 1. Текстура представлена в виде сечения ФРО при φ2=45°. На рис. 3 показано положение некоторых ориентировок в этом сечении. В таблице приведена также объемная доля зерен с кристаллографическими ориентировками {110} и {100} в плоскости образца с рассеянием ±10°. Именно эти плоскости содержат направление легкого намагничивания <001>.

Измерения магнитной индукции насыщения были проведены на вибромагнитометре фирмы Lake Shore, модель 7407 VSM. Значения индукции насыщения B_S представлены в табл.2. Необходимо

отметить, что образцы при измерении были установлены так, что магнитное поле было направлено вдоль направления прокатки.

Измерения магнитострикции проводились с помощью тензорезисторов и установки в которой реализован данный метод. Были использованы константановые тензорезисторы с сопротивлением 100 Ом. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1

№ пп	Режим обработки исследованных образцов, объемная доля плоскостей с рассеянием ±10° на поверхности	Фрагмент ориентационной карты	ФРО, φ2=45°
1	2,3 мм – ХП 0,53мм - 900°С, 30 мин. ((100)+(110))±10°=0,234		
2	2,3 мм – ХП 0,92мм - 800°С, 15 мин. ((100)+(110))±10°=0,168		
3	2,3 мм – ХП 0,92мм - 800°С, 15 мин. – 0,30 мм, вдоль - 900°С, 15 мин. ((100)+(110))±10°=0,087		

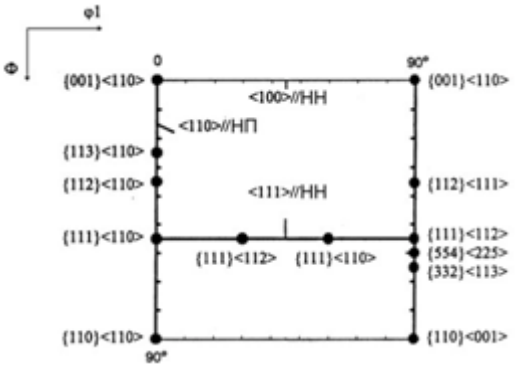


Рис.3.Положение кристаллографических ориентировок на сечении ФРО φ2=45°.

Таблица 2

Образец	Объемная доля (110+001)±10°	$\lambda*10^6$	B_s, Гс
1	0,234	46,8	1554
2	0,168	41,2	1559
3	0,087	36,1	1537

Значения магнитной индукции примерно одинаковы и близки к значениям для чистого железа. Магнитострикция в исследованных образцах Fe-14 ат.% Ga тем выше, чем больше содержание в плоскости образцов кристаллографических плоскостей, содержащих направление легкого намагничивания <001>.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физ.-мат. наук Гервасьевой И.В.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 12-П-23-2005.

Список используемых источников:

1. Zhang M.C. , Gao X.X, Jiang, H.L, Zhu J., Zhou S.Z., Hao X.P., Wang B.Y. Atomic vacancies in Fe81Ga19 ribbons and its effect on the magnetostrictions. Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 450. Pp. 28–30.

2. Suok-Min Na, Alison B. Flatau. Single grain growth and large magnetostriction in secondarily recrystallized Fe–Ga thin sheet with sharp Goss (011)[100] orientation. Scripta Materialia. 2012. V. 66. Pp. 307–310.

3. Zhenghua He, Yuhui Sha, Fang Zhang, Liang Zuo. Strong Goss texture in recrystallized $Fe_{81}Ga_{19}$ Sheet. Materials Scince Forum. 2012. V. 702-703. Pp 742-745.

4. Xing Q., Lograsso T.A. Effect of cooling rate on magnetoelasticity and short-range order in Fe-Ga alloys. Scripta Materialia. 2011. V. 65. Pp. 359-362.

СОЗДАНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Митин Д.М.

Россия, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, mitindm@mail.ru

Известно, что основой многих полупроводниковых приборов является выпрямляющий переход [1], свойства которого используются в различных полупроводниковых приборах – диодах, транзисторах, варикапах, фотодиодах и т.д.

Изучение свойств и принципов работы выпрямляющих переходов является важной задачей, а развитие новых методов их получения – актуальное и перспективное направление современной микроэлектроники. В настоящей работе изучалась возможность создания структуры с выпрямляющими свойствами на основе тонких пленок кремния, полученных методом магнетронного распыления.

Плёнки аморфного кремния были синтезированы методом магнетронного распыления на постоянном токе [2, 3]. Параметры синтеза: давление $3 \cdot 10^{-4}$ Торр, ток разряда 100 мА, время напыления 15 мин, рабочий газ аргон. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния n-типа проводимости с ориентацией 100 и удельным сопротивлением 3÷6 Ом·см. Для проведения электрофизических измерений на поверхность полученной структуры пленка-подложка наносились контакты из сплава железо-никель-хром.

Первым этапом работы стало изучение степени омичности полученных контактов. Для этого исследовалась вольт-амперная характеристика (ВАХ) кремниевой подложки с нанесёнными на неё контактами (рис. 1). Измерение ВАХ проводилось на зондовой станции Agilent B1500A в диапазоне напряжений от -10 В до +10 В. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Полученный график показывает, что ВАХ монокристаллической подложки является симметричной и практически линейныой, что подтверждает омичность полученных контактов и позволяет их использовать для изучения электрофизических свойств структур аморфная плёнка-монокристаллическая подложка.

Далее было проведено измерение ВАХ структуры пленка-подложка (рис. 2).

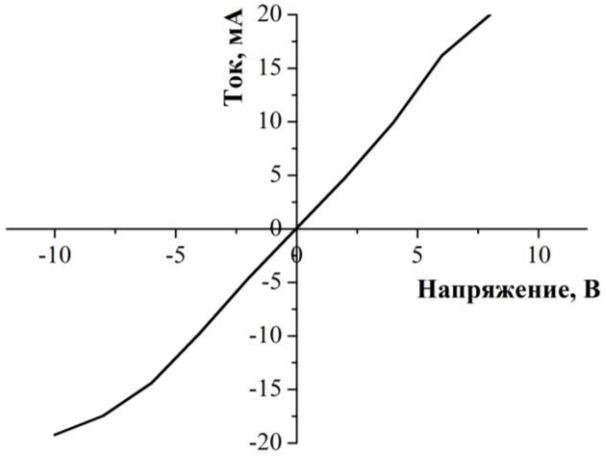


Рис. 1 ВАХ монокристаллической подложки.

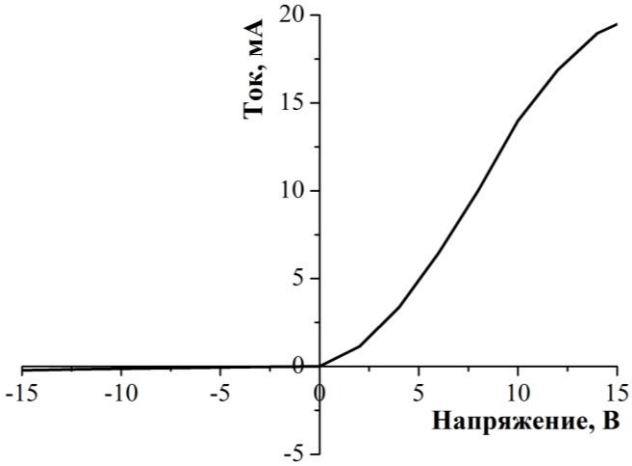


Рис. 2 ВАХ структуры пленка-подложка.

Из графика видно, что после напыления пленки вид ВАХ существенно изменяется, появилась выраженная несимметричность характеристики. Такой вид ВАХ характерен для полупроводниковых диодов, использующихся, в частности, для выпрямления переменного тока. В данном случае выпрямление обусловлено наличием пленки на поверхности подложки.

Для оценки эффективности выпрямления тока полученной структурой был рассчитан коэффициент выпрямления K как отношение прямого тока к обратному току при определенных значениях напряжения (рис. 3). Из полученной зависимости можно выделить диапазон напряжений от 8 до 12 В, в котором структура выпрямляет ток наилучшим образом. Коэффициент выпрямления в указанном диапазоне превышает 100.

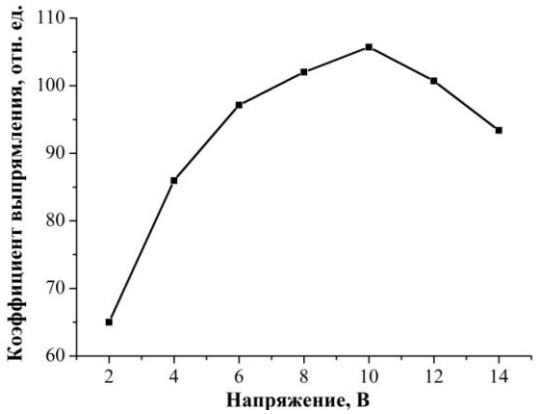


Рис. 3 Зависимость коэффициента выпрямления от напряжения

Таким образом, в данной работе методом магнетронного распыления на постоянном токе сформированы структуры аморфная кремниевая плёнка-монокристаллическая кремниевая подложка. Исследованы электрофизические свойства структур, установлен диодный характер вольт-амперной характеристики. По экспериментальным данным рассчитана зависимость коэффициента выпрямления от напряжения. Результаты данной работы могут быть использованы для создания диодных структур на основе тонких пленок аморфного кремния.

Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 12-07-31241).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Сердобинцеву А.А.

Библиографический список

1. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. СПб.: Изд-во «Лань», 2001. 480с.

2. Cheng-Chung Leea, Der-Jun Jana. DC magnetron sputtering of Si to form SiO2 in low-energy ion beam. Vacuum 80 (2006) 693–697.

3. Е.И. Бурылин, А.Г. Веселов, А.С. Джумалиев, В.И. Елманов, С.Н. Истомин, О.А. Кирясова, Т.А. Пушкарева, С.Л. Рябушкин. ЖТФ, 77 (5), 130 (2007).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДАРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСОВ ВЫСОКОПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА КРИТИЧЕСКИЙ ТОК МНОГОЖИЛЬНЫХ Bi-2223 ЛЕНТ

Михайлова А.Б.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sasham1@mail.ru

Как известно, существенным недостатком Bi-ВТСП соединений, широко применяемых в настоящее время для создания длинномерных сверхпроводящих композитов, является сильная зависимость критического тока от напряженности магнитного поля. Чтобы ослабить эту зависимость в сверхпроводящих материалах пытаются создать дополнительные эффективные центры пининнга. Одним из методов их создания является воздействие на сверхпроводящую композитную ленту ударных волн. В ряде работ показано заметное повышение критического тока многожильных лент как на основе Bi-2223-лент, так и на основе Y-123 –лент американской компании Super Power за счет ударно-волнового воздействия плазмы [1-3].

В наших предыдущих исследованиях, выполненных на многожильных ВТСП-лентах на основе соединения $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Bi-2223) фирмы „Sumitomo” и EAS-E HTS (VAC) (Germany) было показано [4,5], что для лент EAS-E HTS (VAC) (Germany) наблюдается определенная закономерность во влиянии числа ударов и расстояния между образцом и анодом: наилучшие результаты по повышению критических токов на этих образцах были достигнуты при числе ударов от 5-10 и на расстоянии 25 мм. На образцах , обработанных по такой схеме наблюдалось повышение критического тока в 1,5-2 раза в нулевом магнитном поле и во внешних магнитных полях от 0,5 до 2,5 Т при температуре 77К.

Также было установлено, что вольт-амперные характеристики образцов лент EAS-E HTS (VAC), подвергнутых воздействию ударных волн, заметно отличаются от ВАХ исходных образцов. Ударные волны подавляют «зубчатый» характер ВАХ необработанных плазмой образцов, амплитуда скачков которых растет с повышением напряженности приложенного магнитного поля.

На кривой перехода в сверхпроводящее состояние, измеренной 4-х контактным способом, переход в сверхпроводящее состояние образца, обработанного плазмой, более резкий в отличие от перехода исходной необработанной ленты.

В тоже время на образцах лент фирмы „Sumitomo”с критическими токами 170-175 А при 77К эффект ударного воздействия плазмы при различных условиях облучения (расстояния и количества ударов) оказался минимальным.

Образцы и эксперимент. Исследовано влияние условий ударно-волнового воздействия (УВВ) импульсной плазмы на величину критического тока (Ic) многожильных ВТСП-лент на основе соединения $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$(Bi-2223) фирмы „Sumitomo” и EAS-E HTS (VAC) (Germany).

Обработка ударным воздействием плазмы была выполнена с обеих сторон лент. Расстояние между анодом и лентой (Х изменялось в пределах от 25 -80, а число ударов с каждой стороны (n от 2 до 5), также один из образцов был дополнительно термообработан после проведения ударного воздействия при — 840ºС/8ч. Такой режим был выбран, чтобы провести заживление трещин в микроструктуре лент, поскольку в отличие от предыдущих образцов удар был нанесен с двух сторон.

Измерения критического тока в продольных магнитных полях от 1,0 до 7,0 Тл проводилось на биттеровском магните четырехконтактным методом при температуре 77К. Для измерений использовались отрезки лент размером 25х4,5х0,3мм, вырезанные из многожильных Bi-2223 лент, подвергнутых УВВ. Фрагменты лент закреплялись на специальной вставке, помещаемой в криостат, и припаивались к токовым и потенциальным контактам. Значения критического тока в полях от 0-7 Тл определялись по результатам измерения напряжения на образце, как функции тока (до 150А).Измерения зависимости сопротивления от температуры были выполнены на установке «Oxford Instruments» в интервале температур от 295К до 1 К в магнитных полях 0-1Тл .

Результаты. По результатам измерений для каждого из образцов были построены зависимости величины критического тока от напряженности магнитного поля. Для лент фирмы EAS-E HTS (VAC) (Germany) проведено сравнение между образцами, подвергнутыми облучению на различных расстояниях, при разном количестве ударов (рис. 1а), а также для образца подвергнутого ударному воздействию и дальнейшей термообработке. Из построенных зависимостей видно, что для лент, обработанных на расстоянии более 30 мм с числом ударов от 2- 5 наблюдается понижение критического тока. Лента, обработанная на расстоянии 30мм , 5 ударов имеет критический ток близкий к исходному образцу. Образец, подвергнутый дополнительной термообработке, продемонстрировал самые низкие показатели по величинам критического тока из всех исследованных образцов.

Температурные зависимости сопротивления для лент фирмы EAS-E HTS (VAC) (Germany) в различных магнитных полях (от 0 до 1 Тл) остались практически неизменными по сравнению с исходной лентой и температура сверхпроводящего перехода не изменилась.

Для лент фирмы Sumitomo на всех обработанных образцах произошло незначительное повышение критического тока по сравнению с исходным образцом (рис.1б.) и данные по измерению критического тока для всех режимов обработки практически совпали, что говорит о высокой стабильности данной ленты к внешнему ударному воздействию.

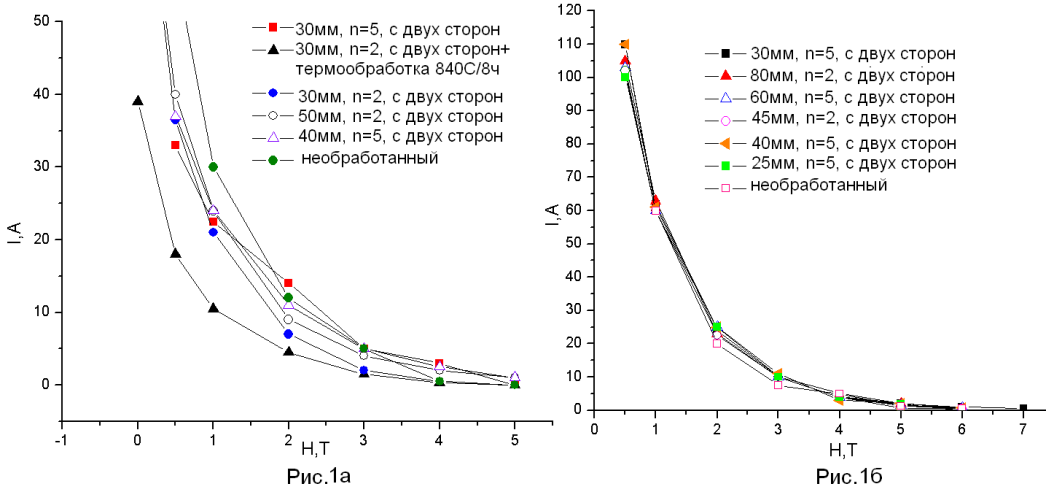


Рис.1а Рис.1б

Рис 1. Зависимость критического тока от магнитного поля для ленты EAS-E HTS (VAC) (Germany)- 1а и ленты Sumitomo (Germany)- 1б, обработанных плазменным ударом на разном расстоянии при разном числе ударов.

Заключение. Результаты проведенных измерений показывают, что предыдущие режимы обработки лент фирмы EAS-E HTS (VAC) (Germany) значительно лучше влияют на их критический ток, повышая его по сравнению с исходной лентой. Обработка плазменным ударом с двух сторон лент приводит к более заметной деградации сверхпроводящих свойств и понижению критического тока, что вероятно связано со слишком сильным влиянием двухстороннего удара на микроструктуру лент. Происходит нарушение целостности керна, образование большего числа трещин или расплавление сверхпроводящей фазы с последующим распадом на другие фазы. Для изучения этих процессов требуются тщательные структурные исследования.

В дальнейшем с учетом полученных результатов и предыдущих данных планируется дальнейшая оптимизация режимов облучения и установление основных корреляционных связей: «режим УВВ – структура ВТСП слоя - сверхпроводящие свойства».

Выражаю глубокую благодарность моим коллегам: д.т.н. Михайлову Б.П., д.ф-м.н. Шамраю В.Ф., д.ф-м.н. В.Я.Никулину, к.ф-м.н. И.А.Рудневу, Д.Гайде.

Литература

1. Priti Aragwala, M.P.Srivastava, P.N.Dheer, et al.// Physica C. 1999. V.313. P. 87-92.

2. L.E Murr, C.S.Niou, S.Jin et al.// Apll. Phys.Lett.1989. V.55. No15.P.1575-1577.

3. V.Ya.Nikulin, L.I.Ivanov, G.N.Mikhailova et al.// Acta Technica, 2011, V.56. P.T 238-T 244.

4. Б.П.Михайлов, Л.И.Иванов, В.Ф.Шамрай, В.Я.Никулин и др. Влияние импульсной высокоплотной плазмы на сверхпроводящие свойства многожильной Bi-2223 ленты//Перспективные материалы, 2009, №6, С.57-60.

5. 3.Б.П.Михайлов, Л.И.Иванов, В.Ф.Шамрай, В.Я.Никулин, А.Б.Михайлова, Д.Гайда, А.Гилевский, А.Н.Майоров, И.В.Боровицкая, И.А.Руднев, С.В.Покровский. Структура и свойства ВТСПА лент на основе $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, обработанных ударными импульсами высокоплотной плазмы. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012 , Москва, 30 января- 4 февраля 2012 г. Аннотации докладов, том 2, Проблемы фундаментальной науки, с.81.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $AgSbTe_2$, Sb_2Te_3 И SbTe (T=470–515 К)

Мороз Н.В.

Украина, Национальный университет водного хозяйства и природопользования, riv018@i.ua

В системах A^{I}–B^{V}–C^{VI} (A^{I} – Cu, Ag; B^{V} – As, Sb, Bi; C^{VI} – S, Se, Te) образуются полупроводниковые соединения $A^{I}B^{V}C^{VI}_2$ [1]. Кристаллохимия рассматривает две модели образования ковалентных связей в таких соединениях [2]. Одна из них предусматривает осуществление связей электронами, описываемыми чистыми атомными *p*-функциями. Для таких связей характерна октаэдрическая координация атомов в решетке. Эксперименты подтверждают образование структур типа NaCl при кристаллизации большинства расплавов составов $A^{I}B^{V}C^{VI}_2$. Согласно второй схеме, *A* и *B* отдают по одному электрону двум атомам *C*. Ковалентные связи возникают лишь между атомами *B* и *C*, обеспечивая формирование кристаллической структуры. Ионы A^+ в решетке находятся в квазисвободном состоянии, обеспечивая ее электронейтральность. Для таких структур прогнозируются большие абсолютные значения удельной ионной электропроводности по A^+.

Используя методы физико-химического анализа, нами установлено изменение кристаллической структуры сплава $AgSbTe_2$ при T=425 К, 470 К, 515 К и 540 К (±5 К). Изменения моделируются свойством политипизма тройной фазы, т.е. послойного включения решеток с квазисвободным A^+ в структуру типа NaCl.

Цель работы: используя метод эдс [3], рассчитать значения термодинамических функций политипа $AgSbTe_2$, а также фаз Sb_2Te_3 и SbTe для составов предельных твердых растворов в плоскости концентрационного треугольника Ag–Sb–Te, в интервале температур 470–515 К.

Субсолидусная часть *T*–*x*-пространства системы Ag–Sb–Te разделена на частные системы линиями двухфазных равновесий соединяющих: точку состава $AgSbTe_2$ с точками двойных фаз, теллура, сурьмы; точки составов Ag_2Te и Sb (рис. 1). Реакции серебра с гетерофазными сплавами участков $AgSbTe_2$–Sb_2Te_3–Te (I), $AgSbTe_2$–Sb_2Te_3–SbTe (II) и $AgSbTe_2$–Sb_2Te_3–Sb (III) осуществлены в электрохимических ячейках структуры C|Ag|AgI|стекло Ag_2GeS_3|*D*|C, где C – графит, AgI|стекло Ag_2GeS_3 – двухслойная ионоселективная мембрана, *D* – сплавы с участков (I)–(III).

Уравнения потенциалообразующий реакций для (I)–(III) имеют вид:

$$2Ag + Te + Sb_2Te_3 \rightarrow 2AgSbTe_2, \qquad (1)$$

$$Ag + Sb_2Te_3 \rightarrow AgSbTe_2 + SbTe, \quad (2)$$

$$Ag + 2SbTe \rightarrow AgSbTe_2 + Sb. \quad (3)$$

Соответствующие им уравнения эдс (рис. 2):

$$\varepsilon_1 = 0.17604 + 0.149066 \cdot 10^{-3} T \text{ В}, \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = 0.171013 + 0.138065 \cdot 10^{-3} T \text{ В}, \quad (5)$$

$$\varepsilon_3 = 0.196784 + 0.096863 \cdot 10^{-3} T \text{ В}. \quad (6)$$

Энергии Гиббса реакций (1)–(3), в расчете на 1 моль прореагированного серебра, определяются уравнениями:

$$\Delta G_{T,(1)} = \Delta G_{T,\,AgSbTe2} - 0.5\Delta G_{T,\,Sb2Te3}, \quad (7)$$

$$\Delta G_{T,(2)} = \Delta G_{T,\,AgSbTe2} + \Delta G_{T,\,SbTe} - \Delta G_{T,\,Sb2Te3}, \quad (8)$$

$$\Delta G_{T,(3)} = \Delta G_{T,\,AgSbTe2} - 2\Delta G_{T,\,SbTe}, \quad (9)$$

где $\Delta G_{T,\,AgSbTe2,\,Sb2Te3,\,SbTe}$ – энергии Гиббса процесса образования соответствующих соединений из элементов при температуре T. В (7)–(9) не учтены изменения теплоемкости элементов при их нагреве от 298 К до температуры T, как величин второго порядка малости [4]. В приближении незначительных различий термодинамических функций соединений в граничащих трехфазных областях концентрационного треугольника, (7)–(9) образуют систему линейных уравнений с тремя неизвестными. Решением (7)–(9) получено:

$$\Delta G_{T,\,AgSbTe2} = 4\Delta G_{T,(1)} - 2\Delta G_{T,(2)} - \Delta G_{T,(3)}, \quad (10)$$

$$\Delta G_{T,\,Sb2Te3} = 6\Delta G_{T,(1)} - 4\Delta G_{T,(2)} - 2\Delta G_{T,(3)}, \quad (11)$$

$$\Delta G_{T,\,SbTe} = 2\Delta G_{T,(1)} - \Delta G_{T,(2)} - \Delta G_{T,(3)}. \quad (12)$$

Учитывая связь $\Delta G_{\text{реакции}} = -F\varepsilon$ (F – число Фарадея) и (4)–(6), уравнения (10)–(12) приобретают вид:

$$\Delta G_{T,\,AgSbTe2} = (-15.9 - 20.5 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (13)$$

$$\Delta G_{T,\,Sb2Te3} = (2.06 - 14.3 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (14)$$

$$\Delta G_{T,\,SbTe} = (1.52 - 6.10 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}. \quad (15)$$

Уравнения (13)–(15) описывают температурную зависимость энергии Гиббса процесса образования из элементов предельных твердых растворов на основе соединений $AgSbTe_2$, Sb_2Te_3 и SbTe в интервале 470–515 К. Значения ΔH и ΔS фаз определяют слагаемые в уравнениях (13)–(15), $\Delta G = \Delta H - \Delta ST$. Рассчитанные значения энергии Гиббса исследуемых фаз в стандартном состоянии (p=10^5 Па, T=470 К) составляют: –25.5, –4.67 и –1.35 кДж/моль соответственно.

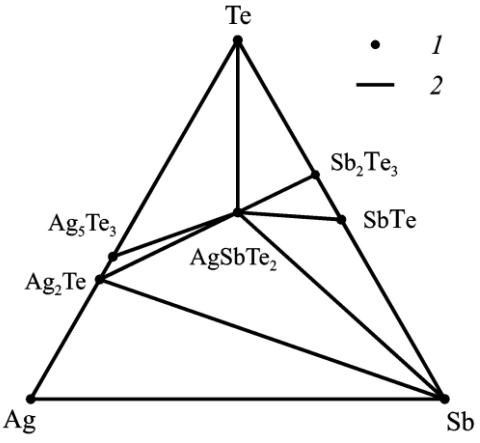


Рис. 1 Триангуляция субсолидусного T–x-пространства системы Ag–Te–Sb.

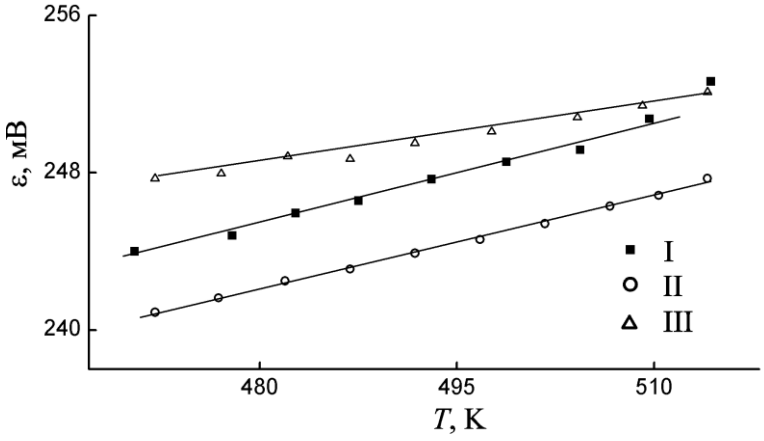


Рис. 2 Зависимости эдс гальванических элементов от температуры для D с участков (I)–(III).

Структурный (энтропийный) фактор является определяющим в процессе формирования фаз составов предельных твердых растворов. Такое состояние возможно за условий их аморфизации, т.е. существенного разупорядочения структуры ближнего порядка в сплавах [5].

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Миколайчуку А.Г. за интерес к работе.

1. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1979. 339 с.

2. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристалах. М.: Мир, 1969. 274 с.

3. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003. 334 с.

4. Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Demchenko P.Yu. Thermodynamic properties of the intermediante phases of a Ag–Te–AgBr system // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87, N. 1. – P. 6–9.

5. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 775 с

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Москвичев А.А.

Россия, ФГБУН ИПМ РАН, triboman@mail.ru

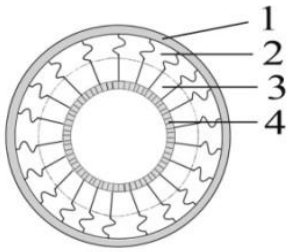
Массивы из ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), в том числе и макроскопические цилиндрические структуры со стенками из радиально вытянутых МУНТ в настоящее время интенсивно изучаются и имеют большой потенциал для практического применения. Полые макроцилиндры со стенками толщиной 300-500 мкм из радиально вытянутых МУНТ можно использовать в качестве фильтрующих устройств для разделения фракций сырой нефти и фильтрации воды от бактерийных загрязнений

В настоящее время для получения массивов ориентированных МУНТ применяются несколько разновидностей метода осаждения из паровой фазы с использованием смеси «плавающего металлоорганического катализатора» (в основном ферроцена) и углеводородного прекурсора (бензола, толуола, ксилола и некоторых других) (MOCVD-метод).

Макроцилиндр привлекателен тем, что по существу представляет простейшее из устройств, которое удается создать исключительно за счет самоорганизации МУНТ в ходе их роста на цилиндрической кварцевой подложке. Практически без дополнительной обработки он может работать как фильтрующий элемент для очистки воды от бактериальных загрязнений или в качестве сепаратора для фракционирования сырой нефти. Исключительная термическая и механическая прочность нанотрубок, большая площадь поверхности, легкость и экономически выгодное производство мембран на их основе позволит им конкурировать с керамическими и полимерными разделительными мембранами, используемыми сегодня в коммерческих целях.

Целью настоящей работы является изучение строения макроцилиндров со стенками из радиально ориентированных МУНТ и получение на их основе композиционных фильтрующих материалов.

Проведенные исследования показали, что структура макроцилиндра имеет сложное строение. Нами было выделено четыре области (Рис. 1), в которых наблюдаются отличия в строении макроцилиндра. 1 – область, непосредственно прилегающая к кварцевой подложке (область хаотичного роста МУНТ), 2 – область волнистых прядей, 3 – область преимущественного роста радиально ориентированных МУНТ и 4 – внутренняя поверхность макроцилиндра сформированная концами МУНТ собранными в пучки.



1 – область, непосредственно прилегающая к кварцевой подложке (область хаотичного роста МУНТ),
2 – область волнистых прядей,
3 – область преимущественного роста радиально ориентированных МУНТ и
4 – внутренняя поверхность макроцилиндра сформированная пучками МУНТ.

Рис. 1. Схема строения торца макроцилиндра.

Следует отметить, что плотность упаковки нанотрубкок в макроцилиндре невысока и имеется свободное пространство. Для исключения возможности фильтрации воды через свободное пространство в теле макроцилиндра, а также повышения механической прочности образцов, они были

подвергнуты пропитке в композиции на основе метакрилатов с последующей полимеризацией. Эта операция, однако, приводит к появлению дополнительной проблемы, связанной с удалением остатков сформировавшегося полимера с поверхности макроцилиндров.

Для проведения процесса фильтрации через внутренние каналы нанотрубок третьей зоны, а также удаления остатков полимера с поверхности макроцилиндров необходимо удалить первую, вторую и четвертую зоны (рис. 1). Самым эффективным и чистым способом проведения процесса удаления разориентированных слоев, а также вскрытия торцевой поверхности нанотрубок является лазерное воздействие. Суть лазерной обработки заключается в испарении поверхностного слоя заготовки как с внешней, так и с внутренней стороны макроцилиндра.

В итоге проведенной работы был получен композиционный материал на основе цилиндров из МУНТ с заполненным метрубочным пространством и вскрытыми каналами для фильтрайции. Было замечено, что через внутренние каналы нанотрубок идет селективная фильтрация ионов солей.

Выражение благодарности - к.т.н. Москвичев Александр Николаевич, д.ф.-м.н. Перевезенцев Владимир Николаевич.

ИЗУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (M=Na, K) ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Орлов Н. К.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет Наук о Материалах, nicolasorlov174@gmail.com

На сегодняшний день разработка новых биоматериалов является одним из основных направлений неорганического материаловедения. Особое место занимает разработка материалов на основе фосфатов кальция, которые используются при лечении поврежденной костной ткани из-за схожести их состава. Одними из главных требований, предъявляемых к таким материалам, являются относительно высокая скорость резорбции и способность по мере растворения выделять вещества, способствующие росту нативной кости. Основной неорганический компонент костной ткани – это гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), и в настоящее время именно гидроксиапатит используется в медицине для создания имплантатов. Однако, низкая скорость резорбции гидроксиапатита, является одним из основных недостатков, которые ограничивают применение гидроксиапатита для создания подобного рода материалов. Из-за низкой скорости резорбции имплантат не успевает раствориться и новая костная ткань нарастает на его поверхность, и, таким образом, повышается вероятность повторного перелома.

Целью работы является изучение свойств смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов (натрия и калия), как материалов, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с гидроксиапатитом. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов различного составом:

$$Ca_3(PO_4)_2 + CaNaPO_4 \rightarrow Ca_{(3-x)}Na_{2x}(PO_4)_2 \quad (1)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + CaKPO_4 \rightarrow Ca_{(3-x)}K_{2x}(PO_4)_2 \quad (2)$$

2. Изучить прочностные характеристики смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов;
3. Исследовать растворимость и способность к гидролитической конверсии полученных веществ.

В ходе работы получены смешанные фосфаты кальция и щелочных металлов состава $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ (M=Na, K), где x=0÷1. Образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии. Изучены их механические характеристики, такие как трещиностойкость и прочность на изгиб, растворимость таких соединений в слабокислой среде и способность к гидролитической конверсии в растворах с различным значением pH.

Автор выражает благодарность доц., к.х.н. Путляеву В.И. (химический факультет, МГУ) и асп. 2 г/о Евдокимову П.В. (ФНМ МГУ) за эффективное руководство и помощь в работе.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $Ho_2Fe_{17}H_3$ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Пелевин И.А.

Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pele.po4ta@yandex.ru

Исследованиям магнитных свойств редкоземельных интерметаллидов, содержащих водород, в последнее время уделяется повышенное внимание, так как небольшое количество водорода содержится практически во всех редкоземельных интерметалидах. Объект данного исследования - соединение Ho_2Fe_{17}, которое в первом приближении можно рассматривать как двухподрешеточный магнетик (подрешетки железа и РЗМ).

Изучать влияние гидрирования на межподрешеточные обменные взаимодействия достаточно сложно. Существует три основных способа, позволяющих определить величину этих взаимодействий: анализируя 1) экспериментально полученные значения температур Кюри, 2) данные нейтронографических исследований магнитной структуры, 3) результаты измерений полевых зависимостей намагниченности в достаточно сильных магнитных полях, приложенных вдоль направления оси легкого намагничивания (ОЛН). В данной работе был применен последний метод.

Известно, что под влиянием поля происходит разворот магнитных моментов подрешеток Fe и РЗМ, что проявляется в виде скачка (или нескольких скачков) на кривых намагничивания. По величине скачка $\Delta\sigma_1$ и поля $\mu_0 H_1$, при котором он наблюдается, можно судить о величине межподрешеточного обменного взаимодействия и о влиянии на него гидрирования.

Измерения полевых зависимостей намагниченности как исходного образца, так и гидрида проводили в импульсных магнитных полях до 60 Тл (Дрезден, Германия). Кроме того, измерения поводились в статических полях до 14 Тл с помощью стандартного оборудования PPMS (Прага, Чехия), СКВИД-магнетометра (Вроцлав, Польша). Все кривые намагничивания были скорректированы на размагничивающий фактор.

На Рис.1 приведены полевые зависимости намагниченности монокристаллов R_2Fe_{17} и $R_2Fe_{17}H_3$ (R = Ho, Er) с гексагональной структурой типа Th_2Ni_{17}.

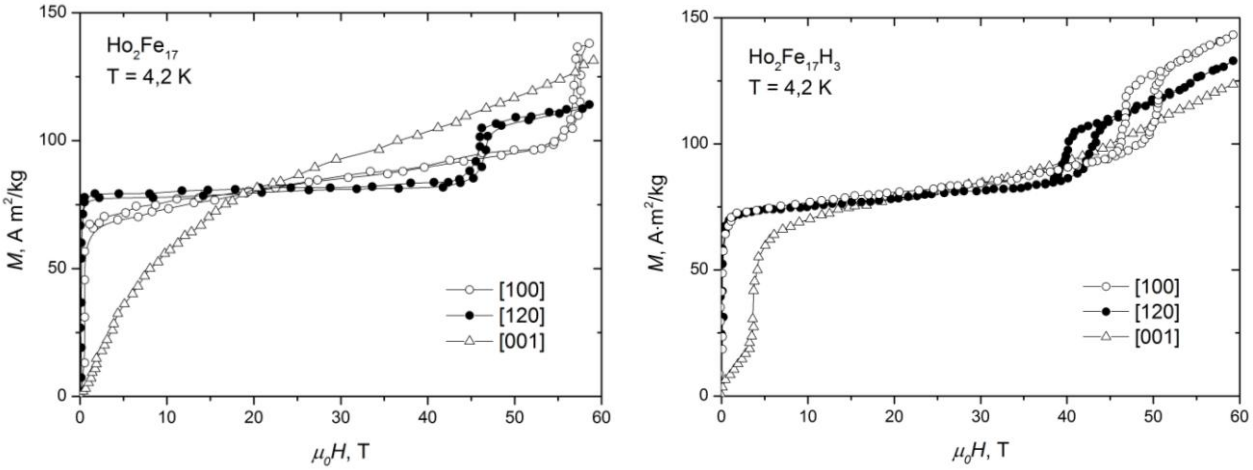


Рис.1. Кривые намагничивания для монокристаллов Ho_2Fe_{17} и $Ho_2Fe_{17}H_3$, измеренные при T = 4,2 K вдоль разных кристаллографических направлений.

Анализируя величину скачка и величину критического поля мы определили величину межподрешеточного обменного взаимодействия $\mu_0 H_{mol}$, которая для исходного соединения составляет 83 Тл, для гидрида 79 Тл. Таким образом, исследование влияния гидрирования на межподрешеточные обменные взаимодействия для ферримагнитного соединения Ho_2Fe_{17} и его гидрида $Ho_2Fe_{17}H_3$ с использованием монокристаллических образцов и сильных магнитных полей показало, что 3 ат.Н/форм.ед. снижают $\mu_0 H_{mol}$ на ~4 %.

Автор выражают благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Терешиной И.С., чл.-корр. РАН Бурханову Г.С. за содействие в работе, а также Скурскому Ю. и Чистякову О.Д.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00744.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МАГНИТОСТРИКЦИОННОГО И МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ В СОЕДИНЕНИЯХ (Tb, Dy, R)Co_2 (R = Gd, Ho, Er)

Политова Г.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН, gpolitova@gmail.com

Введение. Редкоземельные (РЗ) металлы, а также сплавы и соединения на их основе, в частности со структурой фаз Лавеса, широко известны в науке и технике благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Известно [1], что в соединениях RCo_2 (R — РЗ металл) в области температур Кюри ($T_C \leq 400$ К) наряду со значительным по величине магнитострикционным эффектом наблюдается и значительный по величине магнитокалорический эффект (МКЭ) [2].

Целью данной работы явилось экспериментальное исследование магнитострикционного и магнитокалорического эффектов в замещенных многокомпонентных соединениях (Tb, Dy, R)Co_2 (R = Gd, Ho, Er) со структурой фаз Лавеса и установление взаимосвязи между данными эффектами.

Эксперимент. Синтез исследуемых соединений проводился в дуговой электропечи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поддоне в атмосфере гелия с последующим отжигом в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800^0C в течение одного месяца. Аттестация полученных образцов проведена методами рентгеноструктурного, металлографического, рентгенофлюоресцентного и термомагнитного анализов. Измерения МКЭ выполнены прямым методом в полях до 18 кЭ и интервале температур от 80 до 350 К, а также косвенными методами. Для измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности соединений использовался вибрационный магнитометр, магнитострикция измерялась тензометрическим методом (Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур г. Вроцлав, Польша).

Результаты и обсуждение. Проведены комплексные исследования магнитных, магнитострикционных и магнитокалорических свойств новых многокомпонентных соединений на основе RCo_2, определены температуры Кюри и род перехода (см. табл.) Установлено, что все исследованные соединения при температуре Кюри обладают гигантским объемным магнитоупругим эффектом, обусловленным кобальтовой подсистемой и хорошо объясняемым в рамках зонной модели магнетизма. Для всех соединений в области температуры Кюри МКЭ был измерен прямым методом (см. табл.), а также определен косвенным методом, используя данные температурных и полевых измерений намагниченности и теплоемкости. Результаты данных методов демонстрируют хорошее совпадение.

Таблица.

Магнитные свойства некоторых соединений (Tb, Dy, R)Co_2 (R = Gd, Ho, Er)

Соединения	**T_C, K**	**ΔT_{ad}, K** $\mu_0\Delta H$=1.8Тл	**ΔT_{ad}, K** $\mu_0\Delta H$=1.2Тл	**λ_ω, 10^{-3}** $\mu_0 H$=1.2Тл	**Тип перехода**
$Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$	170	2,3	1,6	0,62	I
$Tb_{0,8}Dy_{0,1}Gd_{0,1}Co_2$	240	1,6	1,2	0,48	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.9}Ho_{0.1}Co_2$	172	1,9	1,5	0,59	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Ho_{0.2}Co_2$	164	1,7	1,3	0,69	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.7}Ho_{0.3}Co_2$	152	1,5	1,2	0,58	II
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.5}Ho_{0.5}Co_2$	134	2,3	1,7	0,86	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.9}Er_{0.1}Co_2$	168	1,8	1,4	0,67	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.8}Er_{0.2}Co_2$	162	2,2	1,5	0,77	I
$(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{0.7}Er_{0.3}Co_2$	146	1,5	1,2	0,55	II

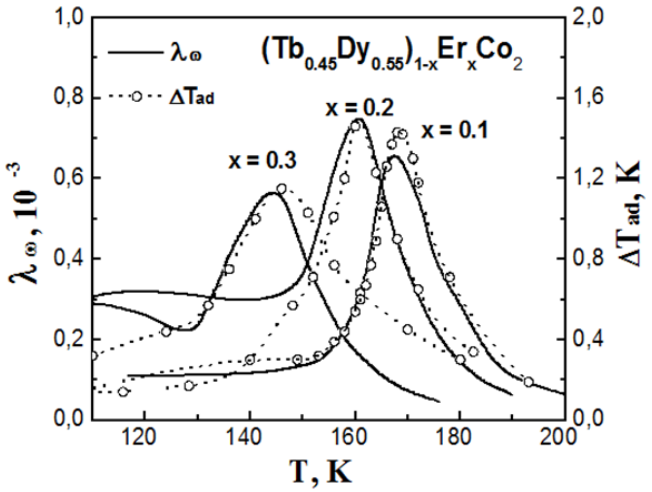


Рис. Температурные зависимости МКЭ (точки) и объемной магнитострикции (сплошные линии) соединений $(Tb_{0.45}Dy_{0.55})_{1-x}Er_xCo_2$, в поле 12 кЭ.

Как показано в работе [3], относительное изменение объема ряда магнетиков прямо пропорционально изменению их энтропии решетки. В данной работе экспериментально подтверждена прямая зависимость между величиной объемной магнитострикции и МКЭ исследуемых соединений как в самой точке Кюри, так и в достаточно широкой ее области. Подобная зависимость наблюдалась для всех исследованных соединений, причем как для соединений, демонстрирующих переход второго рода, так и первого. В качестве примера на рисунке показана система с эрбием. Таким образом, зная величины объемной магнитострикции соединения, можно предсказать и величину МКЭ. Установлено, что вклад магнитоупругой энергии в энергию, выделяющуюся при МКЭ, может быть значительным и составлять более 30%.

Автор выражает глубокую благодарность Терешиной И.С. и Бурханову Г.С. за полезные дискуссии, Чистякову О.Д. за приготовление образцов, Нижанковскому В.И. за содействие в измерениях. Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-00744а.

[1] К.П.Белов, Магнитострикционные явления и их технические приложения//М.: Наука, 1987,160 с.

[2] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin., The magnetocaloric effect and its applications Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, (2003) 475 p.

[3] K.A. Gschneidner , Jr. Y. Mudryka and V.K. Pecharsky , On the nature of the magnetocaloric effect of the first-order magnetostructural transition // Scripta Materialia 2012, v. 67, p. 572–577.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ХИРУРГИИ

Полутина Е.С.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, katrinpolly@gmail.com

В настоящее время лечение заболеваний костной ткани связано с хирургическим вмешательством. Одним из методов остеохирургии является тканевая инженерия, основанная на концепции регенерации костной ткани. Создание материалов из биорезорбируемого материала, на котором должно происходить образование костной ткани, является одной из ключевых, наиболее актуальных задач для реализации метода инженерии костной ткани.

Цель настоящей научно-исследовательской работы - создание композиционного керамического высокопористого материала на основе фосфатов кальция с повышенной биологической активностью.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- оценка влияния фазового состава материала на его интегральные структурные характеристики и механическую прочность;
- разработка температурно-временного режима изготовления материала, исходя из его прочности и температуры обжига.

В настоящее время получение материалов получают на основе гидроксилапатита (ГАП) при температуре обжига от 1200 до 1300 °С. Прочность на изгиб у полученных материалов не превышает

30 МПа, прочность на сжатие 1-2 МПа (для высокопористых структур). Для получения из ГАП керамики с повышенной прочностью широко применяют метод горячего прессования, который требует сложного и дорогостоящего оборудования.

Материалы и методы. Для изготовления материала использовали ГАП, который спекали с применением кальций-фосфатного связующего. На нынешнем этапе работы связующее готовили из карбоната кальция и фосфорной кислоты, дополнительно вводя в него оксид алюминия и оксид бора в виде шестиводного хлорида алюминия и борной кислоты.

Состав с соотношением оксидов кальция и фосфора 25 масс.% и 70 масс.% обозначили как 1:1. Также были рассмотрены составы, обогащенные и обедненные оксидом фосфора относительно выбранного. Их обозначили 1:1,2 и 1:0,8 соответственно.

Фазовый состав полученных материалов исследовали методом РФА, также проводили петрографические исследования для определения морфологии и особенностей микроструктуры материала на различных стадиях его подготовки.

Прочность образцов определяли методом трехточечного изгиба на образцах в виде балочек размером 4х4х40мм.

Результаты и обсуждение. Кальций-фосфатную спекающую добавку получали несколькими способами. По первому все компоненты смешивали вручную с последующим измельчением полученной массы в ацетоне в шаровой мельнице и сушкой полученной смеси. По второму способу добавку готовили путем смешивания мелкодисперсного карбоната кальция, фосфорной кислоты и насыщенных водных растворов остальных компонентов при перемешивании, с последующей сушкой после дополнительной гомогенизации.

Петрографический анализ продуктов синтеза позволил выбрать в качестве рабочего второй способ, обеспечивающий однородный фазовый состав получаемого связующего и позволяющий существенно понизить температуру его синтеза относительно температуры варки стекла подобного состава.

Чтобы оценить спекаемость подготовленного таким образом связующего снимали кривые непрерывной усадки и установили, что при нагревании связующего в нем происходят интенсивные физико-химические процессы, чему соответствуют перегибы на кривой усадки. Необходима предварительная термообработка связующего, режим которой выбирали по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) и подтверждали результатами исследования фазового состава образцов, обожженных при различных температурах. По данным ДТА была выбрана температура 700 °С, термообработку проводили при температурах 700, 800 и 900 °С.

По результатам петрографического анализа фазовый состав связующего, обожженного при различных температурах, во всех случаях слагается из витлокит-карбонатной аморфной фазы без явно выраженных кристаллических фаз. Принципиальных отличий после термообработки в составе смесей с различным содержанием оксида фосфора не выявили.

Для образцов с различным соотношением оксида кальция к оксиду фосфора установлено, что избыток или недостаток фосфорной кислоты не оказывает существенного влияния на фазовый состав материала. Однако избыток свободной кислоты ощутимо замедляет сушку связующего после гомогенизации. Для дальнейших исследований приняли состав связующего, обозначенный как 1:0,8.

Подготовив связующее, мы переходим к стадии изготовления композиционного материала, варьируя такие технологические параметры, как соотношение оксидов кальция и фосфора в связующем, соотношение ГАП : связующее и температура обжига материала.

Эксперимент проводили на непрокаленном и прокаленном связующем. Положение перегибов и плато на кривой усадки, экстремумы на кривой температурной зависимости скорости усадки находятся в хорошем согласии с результатами ДТА. По-видимому, что при использовании для спекания заготовок из гидроксиапатита добавки, не прошедшей предварительную термическую обработку, первичными будут процессы, происходящие в самой добавке, и только потом начнется процесс спекания ГАП. Из полученных данных также следует, что в материале на основе не прокаленного связующего уплотнение как таковое отсутствует.

Иной характер носит дилатометрическая кривая материала, содержащего прокаленное связующее. Скорость процесса остается практически нулевой до температуры 800 °С, выше которой происходит образование расплава и начинается спекание материала. Небольшая величина усадки свидетельствует о том, что процесс спекания в данном интервале температур не завершается. Однако существенная скорость процесса указывает на возможность получения плотного материала за счет изотермической выдержки.

Для подтверждения этого предположения были изготовлены образцы с содержанием ГАП 40, 20 и 60 масс.%.

Обжиг образцов проводили в интервале температур 950 - 1100 °С с шагом 50 °С.

Из полученных в ходе эксперимента данных следует, что все зависимости свойств от состава носят экстремальный характер. При этом минимальную пористость, максимальную плотность и наибольшую линейную усадку имеет материал, содержащий 60 масс.% связующего.

По фазовому составу такой материал слагается из ГАП и аморфной витлокит-карбонатной фазы. Распределение аморфной фазы в объеме материала очень однородно, однако в некоторых областях ее плотность приближается к плотности ТКФ. При обжиге выше 1000 °С наблюдается структурирование аморфной фазы с выделением субмикронных кристаллов низкотемпературной фазы витлокита. Начинается взаимодействие ГАП с образующимся при обжиге кальций-фосфатным расплавом, происходит его перекристаллизация из расплава в фазе ТКФ. Размер кристаллов ТКФ лежит в пределах от менее 1 до 3 мкм.

Также выбранный состав обладал наиболее высокими прочностными характеристиками из всех рассмотренных составов. Самое высокое значение прочности составило порядка 35 МПа.

Таким образом, на основании проделанной к настоящему моменту работы можно сделать следующие выводы. Работа отвечает современной необходимости разработки новых материалов для тканевой инженерии в связи с постоянным развитием данной области медицины. По результатам работы экспериментально обосновали и выбрали составы связующего и композиционного материала, а также режимы их получения. Был получен керамический материал на основе фосфатов кальция, температура обжига которого составляла менее 1100 °С. Микроструктуру керамики формировали кристаллы ГАП, вокруг которых непрерывной пленкой распределяется витлокит, размеры частиц ГАП составили 1 - 2 мкм. Прочность при изгибе данного материала достигала 35 МПа.

Дальнейшая работа будет включать в себя детализацию методики изготовления материала, а также определение биомедицинских свойств материала in vitro и in vivo.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.х.н. А.В. Белякова, к.т.н. М.А. Вартанян

Список литературы:

Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.

Путляев В.И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8, №1. С. 44-50.

Гольдберг М.А. Разработка основ технологии биокерамических материалов в системе гидроксиапатит – карбонат кальция: автореф. дис. канд. техн. наук. М., 2013. 24 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ

Потапова И. Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ino1985@yandex.ru

К числу материалов, сочетающих высокую износостойкость с низким коэффициентом трения, относятся металломатричные композиционные материалы (КМ), армированные частицами сверхупругого твердого углерода, полученного при распаде фуллереновых молекул под давлением [1]. Углеродные фазы, образующиеся под давлением 5-8 ГПа, представляют большой интерес для армирования износостойких композиционных материалов [2, 3]. Для разработки таких КМ необходимо изучение взаимодействия углеродных частиц после коллапса фуллеренов в процессе термобарической обработки с разными матричными металлами (Fe, Co, Al, Cu, и др), представляющими интерес с точки зрения практического использования износостойких КМ с низким коэффициентом трения. Металломатричные КМ синтезированы из порошков металлов (Fe, Co, Al, Cu) с 5 и 10 вес. % C_{60} или неразделенной смеси фуллеренов $C_{60/70}$. Образцы КМ весом 2 г, диаметром 10 мм и высотой около 5 мм были изготовлены из смеси порошков металла и до 10 вес.% фуллеритов на гидравлическом прессе ДО-138 с усилием 630 тонн в ячейках высокого квазигидростатического давления типа «чечевица», используемых для синтеза сверхтвердых материалов. Структуру образцов исследовали с помощью оптических микроскопов Reichert и Olympus, а также высокоразрешающего растрового двухлучевого электронного микроскопа “Quanta 3D FEG**”** с разрешением 1,2 нм. Углеродные фазы исследованы методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «Ultma 4» фирмы «Rigaku» (излучение CuKα, высокоскоростной детектор «D/teX», программный пакет PDXL, база данных PDF-2). Идентификация углеродных фаз, полученных из фуллеритов, проводилась

с помощью спектров КРС, которые регистрировались на высокоразрешающем спектрометре CRM 200 фирмы WITec, оснащенном конфокальной приставкой (лазер - 532 нм, мощность лазера 10 mW). Размер лазерного пятна в фокусе составлял около 1 мкм. Твердость углеродных фаз измеряли с помощью многофункциональной испытательной установки UMT-3MO фирмы CETR с регистрацией кривой нагружения-разгружения (США) под нагрузкой от 50 до 200 г и микротвердомера ПМТ-3 под нагрузкой до 200 г. Испытания на абразивную изнашиваемость проводились на многофункциональной испытательной установке UMT-3MO фирмы CETR по свежему следу под нагрузкой 50 Н с линейной скоростью 1800 мм/мин по абразиву зернистостью 18 мкм. Общий путь составлял 9 м. Трибологические испытания образцов КМ проводили на многофункциональной установке UMT-3MO фирмы CETR по схеме кругового движения со скоростью 300 мм/сек в течение 2 час по контртелу из стали твердостью 62 HRC под нагрузкой 50 Н.

Термобарические условия синтеза (800-1000 С, 5-8 ГПа) обеспечивали коллапс фуллереновых молекул и превращение фуллеренов в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы, которая характеризуется следующими свойствами: твердость Н = 12-33 ГПа, модуль Юнга Е = 70 – 240 ГПа, упругое восстановление при индентировании R > 80%: Металлическая матрица при коллапсе фуллереновых молекул и образовании сверхупругой и твердой атомарной углеродной фазы играет роль пластичной среды, передающей давление. Спектр КРС с границы раздела металлической матрицы и углеродной частицы типичен для структуры, состоящей из одной-двух изогнутых графеновых плоскостей (рис. 1).

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, атомы металла в процессе синтеза КМ не проникают в углеродную частицу, которая вплоть до пограничной точки содержит 100% углерода, тогда как углерод активно диффундирует в металл. Снижение интенсивности диффузии углерода в кобальте по сравнению с железом обусловлено меньшим сродством кобальта к углероду. Матрица КМ на основе железа содержит весь спектр твердых растворов углерода в железе (мартенсит, аустенит, феррит) и карбиды Fe_3C. КМ на основе кобальта содержит карбид кобальта Co_3C. В матрицах КМ на основе алюминиевого сплава АЛ25 и меди соединения матричных металлов с углеродом не обнаружены.

Испытания трибологических свойств и сопротивления абразивному изнашиванию КМ показали, что армирование сплава АЛ25 (Al-Si-Cu) частицами сверхупругого твердого углерода, полученного из 10 вес. % неразделенной смеси фуллеренов $C_{60/70}$, повышает износостойкость в 3-5 раз при снижении коэффициента трения в 2,4- 4 раза (от 0,56 до 0,17 – 0,14, соответственно) (рис. 2).

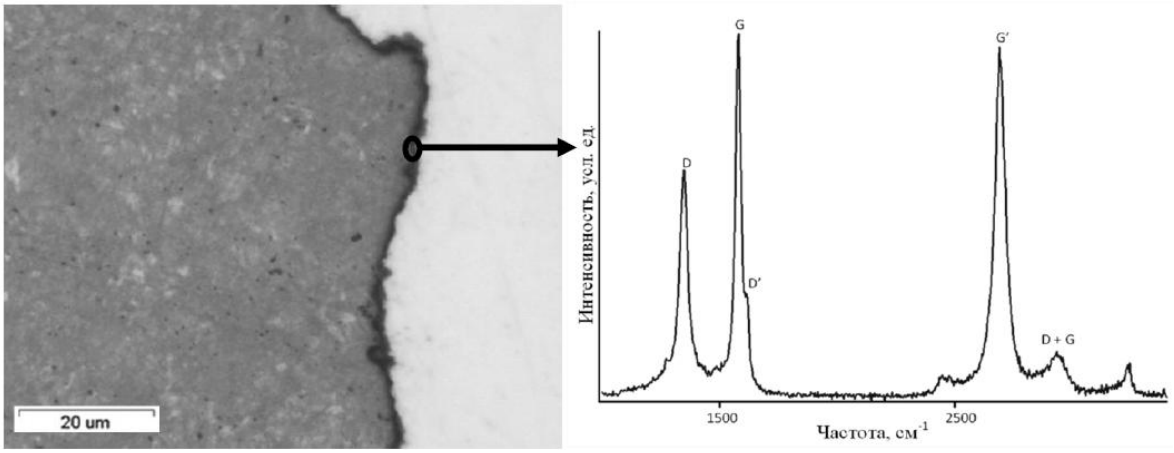


Рис. 1 Микроструктура границы раздела кобальтовой матрицы и углеродной частицы (КМ получен при 5 ГПа, 1000°С) и соответствующий ей спектр КРС.

Армирование меди сверхупругими твердыми частицами, полученными из 10 вес. % $C_{60/70}$, при незначительном снижении коэффициента трения (от 0,30 до 0,22) повышает износостойкость в 11 раз. Армирование кобальта частицами, полученными из фуллеренов С60, снижает коэффициент трения более чем в 1,5 раза и повышает износостойкость более чем на порядок. Сверхупругие твердые углеродные частицы являются уникальным армирующим материалом, обеспечивающим эффект одновременного повышения износостойкости и снижения коэффициента трения металломатричных композитов.

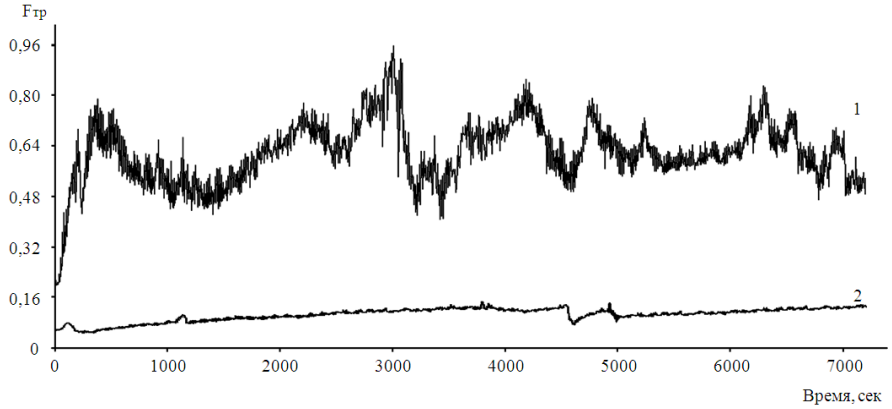


Рис. 1 Коэффициент трения сплава АЛ25 (1) и КМ на основе АЛ25, армированного частицами сверхупругого твердого углерода (2).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-03-31282 и 09-03-00794а) и НШ-7075.2010.3. Автор выражает благодарность к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н. Дроздовой Е.И.

Литература:

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. // Успехи физических наук. 1993. Т. 163. №2. С. 33-60.

2. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. №5-6. С. 150-157.

3. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E., Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment // Journal of Applied Physics. 2012. V. 111. P 112601- 112605.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Co С 13% Co

Пудовкина И.С.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, pudovkina_is@mail.ru

Магнитотвердые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co отличаются сочетанием высоких магнитных свойств с прочностью, коррозионной стойкостью и пластичностью в определенных структурных состояниях. Известно, что на Fe-Cr-Co сплавах с 3-5 масс.% Co получены высокие магнитные свойства ($(BH)_{макс.} \geq 40$ кДж/м^3, $B_r > 1{,}3$ Тл, $H_{св} > 45$ кЭ). Время ТМО отличается значительной продолжительностью (около 150 час). Представляет интерес разработка магнитотвердых деформируемых сплавов с содержанием кобальта на уровне 8-10 масс.% для достижения наибольшей экономической эффективности.

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

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

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

Магнитные гистерезисные свойства образцов измеряли на гистерезисографах Permagraph L и УИ.ФИ-400\5-003. Травление шлифов для выявления микроструктуры проводили царской водкой (1 часть HNO_3 и 3 части HCl). Исследование структуры – на металлографическом микроскопе «Olympus Gx51». Съемка дифракционных спектров проводилась на дифрактометре ДРОН-4. Полученные спектры использовали для проведения фазового анализа.

Оптимизацию магнитных гистерезисных свойств сплава проводили методом планирования

эксперимента, обработку результатов осуществляли с помощью пакета программ Statgraphics Plus 5.1. Образцы подвергались ТМО по следующему режиму: закалка от 1150ºС в воду, нагрев до температуры T_1(720 ºС), выдержка в течение 30 мин, охлаждение в магнитном поле со скоростью v_1 в интервале температур T_2 - T_3(700-600ºС), выдержка 20 мин, охлаждение до температуры T_4ºС со скоростью v_2 без магнитного поля.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН д.т.н. Миляеву И.М.

Литература:

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА

Пушкин Д.И.

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

На сегодняшний день в мире большое количество людей страдаютот патологий, связанных с головным мозгом (микроинсульты, опухоли, поражение нервных окончаний и т.п.). Проведение большинства нейрохирургических операций сопровождается проведением трепанации черепа и соответственно встает вопрос о восстановлении дефектов после трепанации.

В настоящее время для закрытия дефектов черепной коробки нейрохирурги используют *аутографты* (ткани пациента - в виде стружки, в виде костного блока), к минусам их использования можно отнести: дополнительную операцию на извлечение ткани и быстраярезорбция стружки с течением времени, при которой уходит объем материала, что приводит к образованию дефекта; *аллографты* (костная тканьдонора), к минусам относится: индивидуальная непереносимость и отторжение; *ксенографты* (материалы, взятые от животных), минусы – существует возможная вероятность инфицирования и отторжения.

Разработка синтетических материалов, которые не оказывали бы негативного воздействия на окружающие ткани и имели высокую биологическую совместимость, механические свойства идентичные свойствам кости, является перспективным направлением исследований.

В настоящее время для лечения травм и дефектов костной ткани человека используются материалы на основе гидроксиапатита кальция (ГА), поскольку ГА является основной минеральной составляющей костной ткани человека. Преимущество подобных материалов состоит в том, что они обладают высокой биологической совместимостью, не вызывают аллергических реакций и не обладают токсичностью. Тем не менее, применение керамики на основе чистого ГА для пластики дефектов после трепанации черепа ограничено сравнительно высокой скоростью резорбции ГА. Понизить скорость резорбции можно путем частичного замещения OH^-группы на ионы F^-. Однако, степень замещения групп OH^- ионами фтора не должна превышать 10%, иначе возможны отрицательные биологические последствия, в частности флюороз.

Была получена керамика с 5% замещением групп OH^-ионами фтора (ФГА). Для сравнения механических свойств, микроструктуры и резорбируемости материала так же была приготовлена керамика на основе чистогоГА.

Для определения устойчивости материалов проводили испытания в среде имитирующей внеклеточную жидкость организма (SimulatedBodyFluid - SBF). Известно, что за биологическую деградацию костной ткани отвечают такие клетки, как остеокласты. Биологическая функция этих клеток состоит в создании специальной среды вокруг себя (pH=4,5) и утилизации компонентов костной ткани. Был выбран буферный раствор (уксуснокислого натрия с раствором уксусной кислоты) с pH=4,5. Измерение растворимости проводилось после 1, 2, 3, 5 и 7 суток нахождения материала в растворе при 37 ^oC. Результаты исследования показаны на Рисунке 1 и Рисунке 2.

Установлено, что с увеличением времени растворимость увеличивается.на 5 сутки достигает максимума – 2,7% - ГА, 2,05% - ФГА. На 7 сутки наблюдается снижение растворимости до 2,6% - ГА и 1,5% - ФГА. Можно сделать вывод, что растворимость ФГА ниже чем ГА.

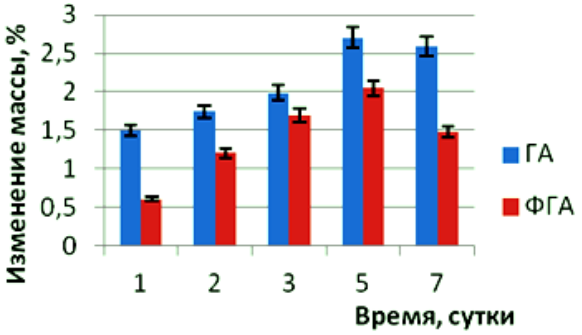


Рис. 1 Результаты растворимости по методу модельной жидкости остеокластов

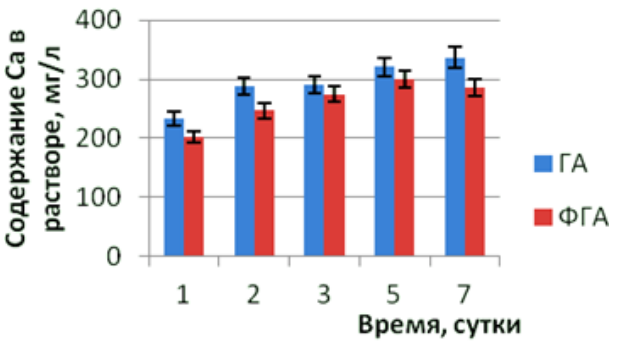


Рис. 2 Результаты растворимости по содержанию ионов Ca в растворе

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН С.М. Баринову, к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Комлеву В.С., к.х.н. Фадеевой И.В., к.т.н. Гольтберг М.А., к.т.н. Фомину А.С., к.т.н. Егорову А.А..За проведение исследований материалов:Лысенкову А.С., Сиротинкину В.П., Кряжкову И.И..

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР И ИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

Рабинович О.И.

Российская Федерация, ФГОУ ВПО "НИТУ «МИСиС»", rawork2008@mail.ru

Успехи в исследованиях многокомпонентных наногетероструктур (МКНГ) и приборов на их основе, особенно излучающих диодов, стал возможным из-за применения, при изучении AlGaInN МКНГ и приборов, возможностей компьютерного моделирования - использование данных программ существенно экономит время и материальные ресурсы учёных. В настоящей работе использовалась усовершенствованная программа SimWindows [1].

Был проведён эксперимент, который состоял в исследовании влияния типа проводимости на основные характеристики излучающих диодов (ИД). Определялись оптимальные конструкции МКНГ в зависимости от типа проводимости, количества и размеров квантово-размерных ям (КЯ) и барьеров. Предполагалось, что КЯ имеют фиксированное содержание атомов In: X= 0,15- 0, 25 для МКНГ синего цвета свечения, X = 0,25 – 0, 35 для МКНГ зеленого цвета свечения.

Для моделирования МКНГ для ИД синего и зеленого свечения были выбраны файлы, которые описывают приборы для данного цвета свечения, количество КЯ принималось равным 4, ширина барьеров 4,5 нм, содержание In в КЯ было принято 0,17. В файлах использовалась статистика Ферми–Дирака, учитывалась неполная ионизация легирующих примесей.

Структура всех приборов состояла из GaN-эмиттера n-типа проводимости, $In_xGa_{1-x}N$-активной области с КЯ в активной области и GaN –эмиттера p-типа проводимости. Концентрация доноров (Si) в GaN –эмиттере n-типа проводимости составляла Nd = 10^{19} $см^{-3}$, а акцепторов (Mg) в GaN-эмиттере p-типа проводимости – Na=10^{19} $см^{-3}$.

Файлы, описывающие приборы, содержали следующие параметры КЯ и барьеров в активной области (АО):

1. длина $In_{0,17}Ga_{0,83}N$ КЯ в активной области была 3,5 нм при длине GaN-барьеров 4,5 нм для синих светоизлучающих диодов, длина $In_{0,25}Ga_{0,75}N$ КЯ в активной области была также 3,5 нм при длине барьеров 4,5 нм;

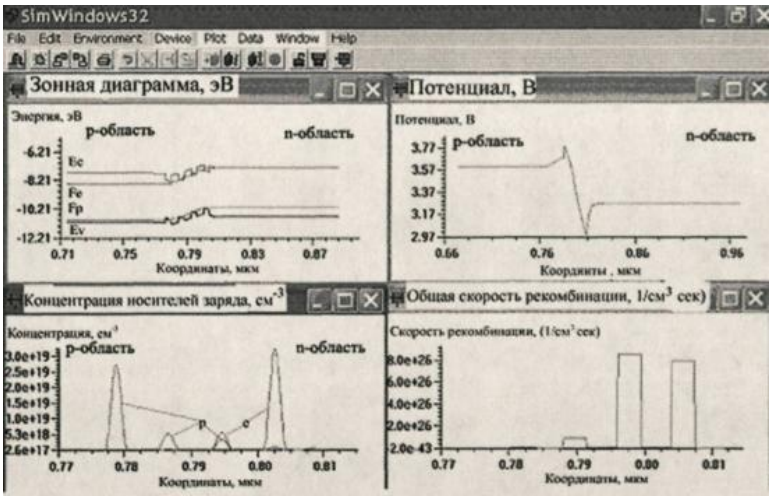
2. количество КЯ было равно 4 как для синих, так и для зеленых светоизлучающих диодов;

3. для набора КЯ было создано 3 типа приборов с различным типом легирования КЯ и барьеров: i-тип проводимости (без специального легирования), n-тип проводимости (легированы донорами (Si), N_d = 10^{19} $см^{-3}$), p-тип проводимости (легированы акцепторами (Mg), N_a = 10^{19} $см^{-3}$), как для синих, так и для зеленых светоизлучающих диодов;

4. при моделировании температура принималась равной 300 К.

В качестве примера представлен ряд характеристик, (зонная диаграмма, распределение потенциала поперек структуры, распределение концентрации электронов и дырок и распределение полной скорости рекомбинации носителей заряда в зависимости от координат для ИД синего цвета

свечения, содержащих КЯ с нелегированными КЯ длиной 3,5 нм и барьерами длиной 4,5 нм i-типа проводимости при плотности тока 100 А/см^2 и напряжении 3 В.)



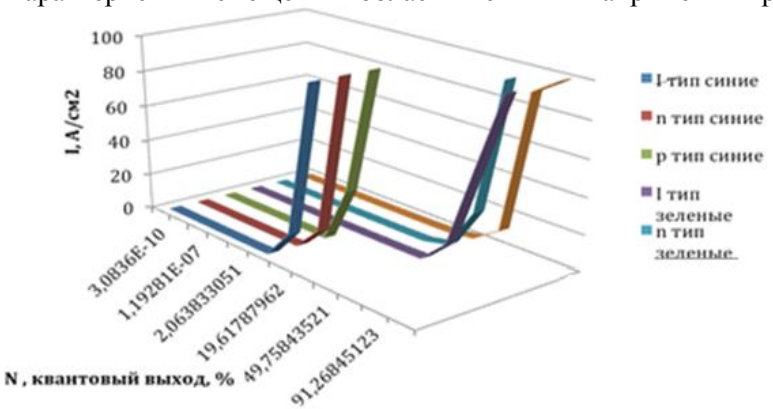
Ряд характеристик, построенных с помощью программы Sim Windows

Хорошо видно, что инжектированные электроны и дырки неравномерно распределены в КЯ: концентрация электронов убывает по направлению к p-GaN эмиттеру, а концентрация дырок убывает по направлению к n-GaN эмиттеру. Рекомбинация всех носителей сосредоточена в КЯ, инжекция электронов в p- GaN эмиттер и дырок в n-GaN эмиттер практически отсутствует. В активной области имеет место изменение электростатического потенциала, обусловленное пространственным распределением электронов и дырок. Неравномерное распределение электронов и дырок в КЯ приводит к неравномерному распределению излучательной и безызлучательной рекомбинации.

В течении моделирования проводилось постепенное изменение напряжения, изменение проводилось до достижения плотности тока 100 А/см^2 для всех 3 типов легирования, как для синих, так и для зеленых светоизлучающих диодов. Далее были построены вольт-амперные характеристики светоизлучающих диодов, и зависимость внешнего квантового выхода мощности излучения от плотности тока, которые представлены далее.

Анализируя результаты моделирования многокомпонентных наногетероструктур излучающих диодов синего и зеленого цветов свечения в среде Sim Windows было выяснено, что:

- во всех приборах проявлялась очень слабая зависимость вольт – амперных характеристик, а так же внешнего квантового выхода от типа легирования;
- оптимальным является n – тип легирования, так как при этом типе легирования достигается меньшее напряжение при одной и той же плотности тока, чем в других типах легирования;
- вольт – амперные характеристики смещены в области меньших напряжений при n – типе.



Зависимость внутреннего квантового выхода от плотности тока светоизлучающих диодов синего и зеленого цветов свечения

Автор хотел бы выразить благодарность консультанту доц, к.ф.-м.н. С.И. Диденко.

Библиографический список:

1 D.W. Winston, Physical simulation of optoelectronic semiconductor devices. The thesis for the Doctor of Philosophy degree. Department of Electrical and Computer Engineering of the University of Colorado, 1996.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛИЧНОСТИ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Редозубов А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия, ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д.

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния кристалличности диоксида титана на величину электрореологического эффекта – изменения вязкопластических характеристик суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической жидкости под воздействием электрического поля. Для получения диоксида титана использовали золь-гель метод. Кристалличность диоксида титана регулировалась различным значением pH раствора во время синтеза. Приведены результаты исследования свойств полученных порошков диоксида титана методами РФА, ИК спектроскопии, термогравиметрического анализа, электронной микроскопии. Для измерения электрореологического эффекта в суспензиях на основе полученных материалов использовали установку для измерения напряжения при растяжении-сжатии электрореологической жидкости в условиях наложения постоянного электрического поля, напряженностью до 5кВ/мм, на межэлектродный зазор. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра Е7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях наложения постоянного электрического поля для диоксида титана с различной кристалличностью при напряженности поля до 5кВ/мм. Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд по используемому типу наполнителя: TiO_2 (pH 11.4) > TiO_2 (pH 9.8) > TiO_2 (pH 8.8) > TiO_2 (pH7.1) > TiO_2 (pH5.1) > TiO_2 (pH4.7). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации суспензий порошков диоксида титана в полидиметилсилоксане ПМС-20.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а

Соавтор работы - Краев А.С.

Выражаем благодарность д.х.н проф.Агафонову А.В. и к.х.н Давыдовой О.И.

СОЗДАНИЕ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Смирнов И.В.

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

Вопрос о доставке лекарственных средств достаточно важен. Чтобы лекарство было эффективным важно, чтобы его молекулы попали к месту назначения, а не распространялись по всему организму. На сегодняшний день фосфаты кальция (ФК) хорошо зарекомендовали себя для таких систем, поскольку они не токсичны, биологически совместимы, биологически деградируемы и химически активны, что позволяет не только адсорбционно закреплять лекарственные средства, но и химически фиксировать их молекулы на поверхности материала.

В данной работе создана технология полых гранул ФК методом вибрационного формования. Данная технология основана на том, что рабочая камера с порошком ФК подвергается воздействию вибрации заданной частотой и амплитудой. При определенных условиях происходит образование виброкипящего слоя материала. После чего, добавляется раствор полимера в виде капель заданного размера. На каплю, попадую в псевдокипящей слой, налипают частицы ФК. Регулируя частоту и

амплитуду колебаний или/и концентрацию, состав и размер капель полимера можно получать гранулы, различающиеся по размерам, толщине и структуре стенок.

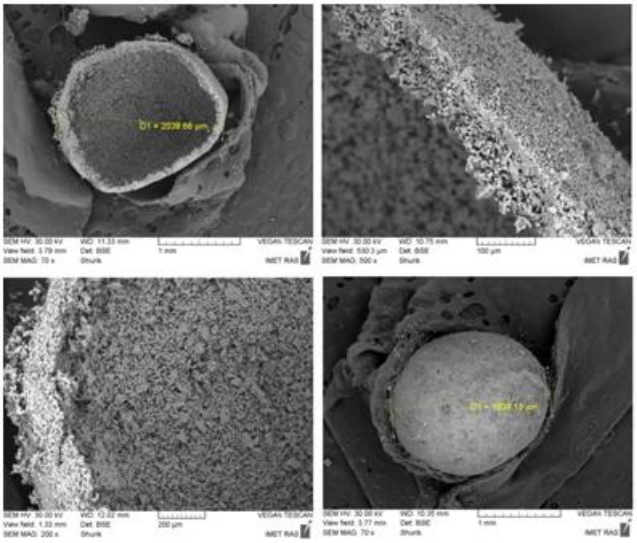


Рис.1

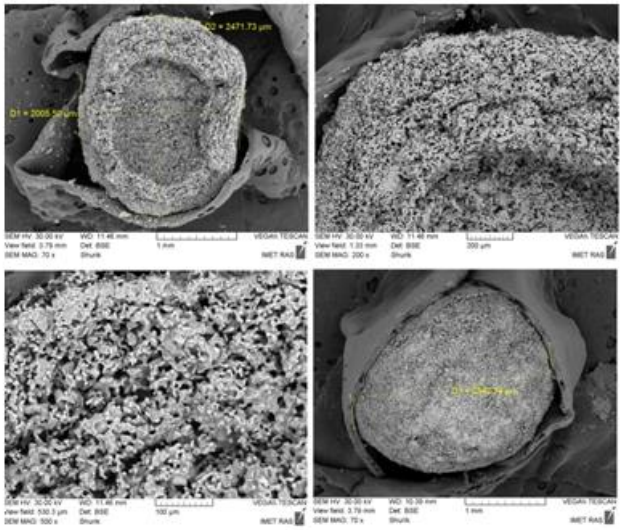


Рис. 2

В качестве полимеров использовали поливиниловый спирт (ПВС) (1, 2, 3, 4, 5, 7,5 и 10 % водные растворы) и агарозу (1% водный раствор). В качестве порошка ФК использовали трикальцийфосфат (ТКФ). На рис. 1 приведены гранулы, сформированные при использовании 10% ПВС. Они были получены при частоте вибрации рабочей камеры 100 Гц и мощности достаточной для получения псевдокипящего слоя. Данные гранулы обладают сферической формой, размером около 2000 мкм, с тонкими пористыми стенками толщиной порядка 200 мкм и размером пор от 5 до 10 мкм. На рис.2 представлены гранулы, образованные при использовании 1% раствора агарозы при частоте вибрации рабочей камеры 100 Гц. Полученные гранулы имеют форму близкую к сферической, их размер порядка 2500 мкм. Стенки гранул имеют большую толщину 400-500 мкм и размер пор 10-20 мкм.

Такие материалы могут быть использованы в качестве систем доставки лекарственных средств пролонгированного действия. Благодаря своей пористой структуре эти гранулы могут нести большое количество препарата, а размер и характер пор позволяет контролировать выход лекарства.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВАКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Смирнов С.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, serega_smirnov92@mail.ru

Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония – широко применяемый материал для изготовления конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительные механические нагрузки. Высокие прочностные характеристики и вязкость разрушения, обеспеченные трансформационным упрочнением в ZrO_2 [1], а также химическая инертность диоксида циркония позволяет эксплуатировать его в химически активных средах, включая биологическую среду организма человека. Поэтому из керамики на основе диоксида циркония изготавливают биологические конструкции, например, фильтры и дозаторы подачи медикаментов, а также биоимпланты для реконструкции дефектов костной ткани в ортопедии, онкологии и стоматологии.

Получение прочной и трещиностойкой керамики ZrO_2 связано с количеством метастабильной фазы – тетрагональной, стабильность которой зависит от количества стабилизирующей добавки и размера кристаллов основной фазы. Наиболее простой метод получения нанодисперсных порошков ZrO_2 - метод осаждения из водных растворов, при этом в качестве стабилизирующей добавки используют Y_2O_3 в количестве 2- 3 мол.%.

В настоящей работе проводились исследования по синтезу нанодисперсных порошков с использованием органических добавок, которые вводили в водный раствор при синтезе материала. В

процессе прокаливания органическая составляющая разлагалась, при этом получали нанодисперсный слабоагрегированный порошок. Синтезированный порошок характеризовался высоким значением площади удельной поверхности ($S_{уд}$)– 40-42 $м^2/г$, после дополнительного помола $S_{уд}$ увеличилась до 50 $м^2/г$. Отпрессованные образцы с различным содержанием Y_2O_3 – 0, 1, 2, 3 мол.% спекали по режимам в зависимости от предварительных результатов дилатометрических исследований, которые показали, что наибольшая усадка наблюдалась при температуре выше 1500^0C на образцах, содержащих максимальное количество Y_2O_3 - 3 моль%. Данный эффект можно объяснить увеличением количества дефектов при введении стабилизирующей добавки, что можно описать следующим уравнением:

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + V_0^{\cdot\cdot} + 3O_0^x$$

Таким образом, при образовании твердого раствора в системе ZrO_2 - Y_2O_3 в кристаллической решетке будут формироваться дефекты как по катиону, так и по аниону, что способствует интенсификации процесса спекания и росту кристаллов (табл.1).

Количество добавки Y_2O_3,мол.%	Средний размер кристаллов (мкм) в зависимости от температуры спекания, ^0C				
	1300	1400	1500	1550	1600
0	до 0,1	0,1-0,2	0,2-0,3	0,3-0,4	1,0-1,2
2	0,1-0,2	0,2-0,3	0,4-0,5	0,5-0,7	1,0-1,5
3	0,3-0,4	1,0-1,5	1,0-2,0	1,0-2,0	2,0-4,0

В работе также проводились исследования по определению энергии активации спекания в зависимости от содержания количества стабилизирующей добавки и времени помола синтезированных порошков (механоактивации). В результате исследований были оптимизированы составы и режимы спекания, что позволило получить керамические образцы с высокой прочностью и мелкокристаллической структурой.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 2ОХ.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы

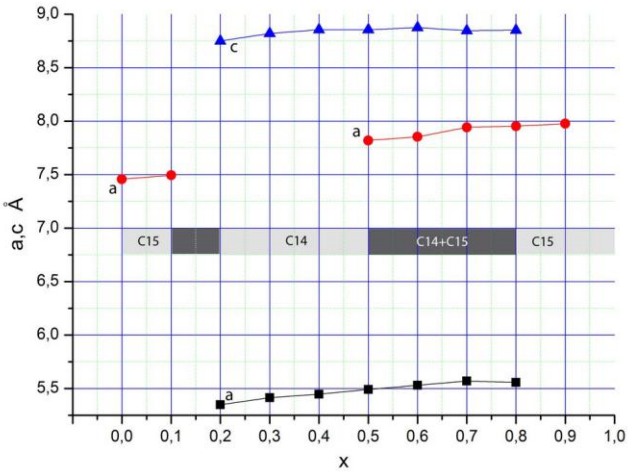
1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$

Солодов Е.В.

Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, Ленинские горы, д.1 стр.2. Кафедра физики твердого тела.

В рамках этой работы при давлении 8кбар была синтезирована система сплавов $Nd(Fe_{1-x}Al_x)_2$ с концентрациями x=0÷1. Рентгеноструктурный анализ показал, что в области концентраций:

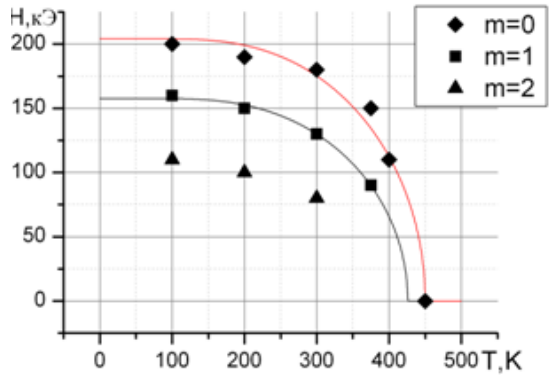


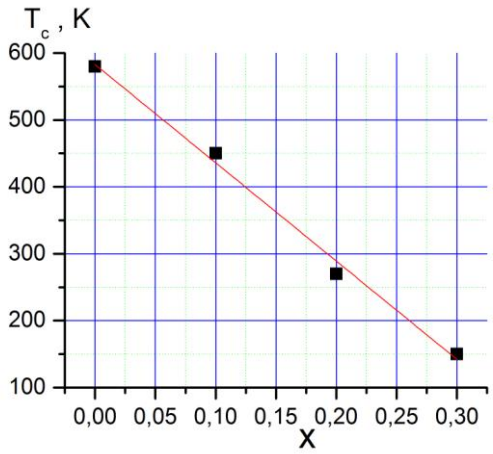
- $0 \le x < 0,1$ сплавы однофазны изотипны кубической структуре Лавеса типа C15.
- $0,2 < x < 0,5$ сплавы однофазны изотипны гексагональной структуре Лавеса типа C14.
- $0,5 < x < 0,8$ сплавы двухфазны, состоят из гексагональных и кубическихструктур.
- $0,8 < x \le 1$ формируется кубическая структура C15

Измерены мессбауэровские спектры в диапазоне температур от 100 до 450 К. Обработка каждого спектра дает суперпозицию нескольких секстетов сверхтонкого магнитного поля на ядре Fe^{57}. При однородном распределении атомов примеси в кубической решетке С15 вероятность нахождения m атомов алюминия в ближайшем окружении атома железа определяется биноминальным распределением $P_6^m = C_6^m x^m (1-x)^{6-m}$. И для состава x= 0,1 должна быть равна 53% при m=0; 35% m=1; и 9,8% m=2. В следствии неэквивалентности четырех атомов железа в структуре С15 спектр соединения $NdFe_2$ (m=0) должен содержать два секстета с соотношением интенсивностей 3:1. Поэтому магнитоупорядоченное состояние этого сплава должно характеризоваться четырьмя секстетами мессбауэровского спектра.

Найденные в эксперименте величины сверхтонких магнитных полей на ядре Fe^{57} сплава $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$ для разных конфигураций окружения: m = 0, 1 и 2 в зависимости от температуры представлены на графике. Кривые аналогичны кривым Нееля для намагниченности насыщения, однако наши кривые позволяют судить о температуре Кюри для каждого конфигурационного окружения.

Если суммарную площадь секстетов в спектре образца принять за характеристику его магнитоупорядоченного состояния и построить относительную площадь секстетов S6 в зависимости от температуры, то получится кривая, аналогичная кривой Нееля и может быть определена точка Кюри для каждого образца. На основании этих данных была построена зависимость точек Кюри от концентрации алюминия.





Температурная зависимость сверхтонких магнитных полей на ядрах Fe^{57} для трех основных атомных конфигураций для $Nd(Fe_{0,9}Al_{0,1})_2$.

Выражаю благодарность научному руководителю А.С. Илюшину и А.А. Опаленко за консультации.

ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ГИДРОКСИЛАПАТИТА И БРУШИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Солоненко А.П.

Россия, ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, annsolonenko@gmail.com

На сегодняшний день в медицине для восстановления поврежденных и утраченных участков костных тканей широко используются материалы на основе фосфатов кальция, в частности гидроксилапатита и брушита. Однако они имеют ряд недостатков, в числе которых скорость резорбции в межклеточной жидкости несопоставимая со скоростью формирования новой костной ткани. Так, апатитовые материалы в теле человека могут оставаться неизменными до 10 - 15 лет, в то время как растворение брушитовой структуры происходит значительно быстрее, чем образование кости *de novo*. В этой связи актуальны поиски новых составов для биоматериалов. Нами предложен подход, основанный на получении смесей фосфатов кальция с различающейся кинетикой резорбции путем совместного осаждения.

Твердые фазы получали методом осаждения в системе $Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - H_2O. Синтез стехиометрического гидроксилапатита проводили в условиях: $C(Ca)_{общ}/C(P)_{общ}$ = 1.70, pH = 12.00 (± 0.05); брушит кристаллизовался при $C(Ca)_{общ}/C(P)_{общ}$ = 1.00, pH = 5.50 (± 0.05). Осаждение смесей выполняли в условиях слабокислой среды. Параметры опытных систем и характеристики синтетических образцов приведены в таблице.

Таблица

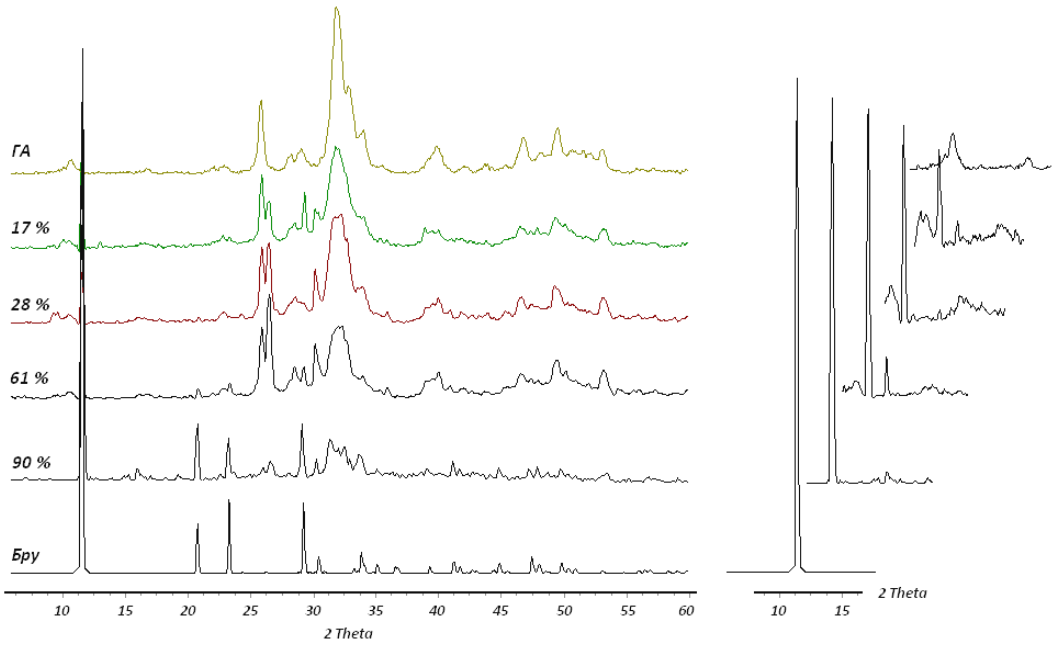
Характеристики объектов исследования

№	Условия получения		$W_{Бру}$, %	Ca^{2+}/PO_4^{3-} в осадке	$S_{уд.}$, $м^2/г$
1	$Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - H_2O, Ca/P = 1.70	pH = 12.00	0	1.67 ± 0.01	130 ± 7
2		pH = 6.00	~ 17	1.34 ± 0.13	69 ± 4
3		$C_{исх}$ = 0.010 М	~ 28	1.27 ± 0.09	66 ± 2
4	$Ca(NO_3)_2$ - $(NH_4)_2HPO_4$ - H_2O, Ca/P = 1.00	$C_{исх}$ = 0.025 М	~ 61	1.16 ± 0.05	29 ± 2
5		$C_{исх}$ = 0.050 М	~ 90	1.07 ± 0.03	14 ± 1
6		$C_{исх}$ = 0.200 М	100	1.00 ± 0.02	4 ± 1

Твердые фазы исследовали с применением группы физико-химических методов, в числе которых РФА («D8 Advance», Bruker); ИК-Фурье-спектроскопия («ФТ-801», таблетки с KBr); АЭА-ИСП («710-ES», Varian); дисперсионный анализ («SALD-2101», Shimadzu); анализ удельной поверхности («Сорбтометр», по методу БЭТ); оптическая микроскопия (микросокоп «МБР-1»); ТГА («STA-449C Jupiter», Netzsch); гравиметрия (муфельная печь «LOIP LF-7/13-G2», Россия); pH-метрия (pH-150МИ). Растворимость осажденных смесей и чистых фаз стехиометрического гидроксилапатита и брушита изучали в растворе 0.9 % NaCl, моделирующем внеклеточную жидкость организма. В ходе эксперимента контролировали pH и pCa. Состав осадка после растворения изучали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии.

Методами РФА и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что в системах 2 - 5 (табл.) кристаллизуются двухфазные осадки, содержание брушита в которых варьирует от 17 до 90 %. Их дифрактограммы (рис. 1) характеризуются набором пиков, принадлежащих кислому и основному фосфатам кальция. При этом последний характеризуется низкой кристалличностью и (или) высокой дисперсностью, на что указывает слабое разрешение и существенное уширение соответствующих ему максимумов в области 30 - 35 ° брэгговских углов отражения. Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в состав смесей входит нестехиометрический гидроксилапатит Б-типа. В смесях его кристаллы встречаются в виде агломератов, наростов на пластинах брушита.

По результатам анализов методом ИК-Фурье-спектроскопии, проведенным совместно с ТГА, определено, что термопреобразование синтетических смесей включает три типа процессов: *1)* удаление воды (адсорбированной и кристаллизационной) и легколетучих примесей (нитрата аммония), *t = 25 - 360 ºC*; *2)* формирование фазы пирофосфата кальция, *t = 360 - 600 ºC*; *3)* разложение нестехиометрического гидроксилапатита с выделением присутствующего в структуре CO_2, *t > 600 ºC*. Для гидроксилапатита и брушита, входящих в состав синтетических смесей, наблюдается независимый характер протекания процессов термопреобразования. Каждый из компонентов при нагревании проходит все стадии, характерные для индивидуального соединения. При этом прослеживается корреляция между массовыми потерями образца при прокаливании и исходным содержанием в нем $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$: с ростом количества брушита в смеси убыль массы образцов на каждом из этапов прокаливания возрастает. Кроме этого, исследование методом ИК-Фурье-спектроскопии двухфазных образцов, прокаленных при t > 800 ºC, показало, что на спектрах фиксируются интенсивные полосы β-$Ca_3(PO_4)_2$ [550, 580, 605, 945, 982, 1120 $см^{-1}$] и отсутствуют рефлексы структурных группировок $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Данный тип превращений характерен для кальцийдефицитного соединения с Ca/P = 1.50. Следовательно, в состав осажденных твердых фаз совместно с брушитом входит $Ca_9(PO_4)_{6-x-y}(HPO_4)_y(CO_3)_x(OH)_{2-y}$, для которого Ca/P ≈ 1.50.



* Численными значениями указаны доли брушита (Бру) в образцах; ГА - порошок, на 100 % состоящий из гидроксилапатита, Бру - на 100 % брушита.

Рис. 1. Дифрактограммы синтетических порошков.

Исследование процессов растворения позволило установить, что синтетические двухфазные смеси проявляют значительную биоактивность при резорбции их в среде 0.9 % NaCl, моделирующей внеклеточную жидкость организма. Определено, что удельная скорость резорбции твердой фазы монотонно возрастает при переходе к смесям более богатым брушитом, оставаясь при этом меньше скорости растворения для чистого $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. По опалесценции реакционной среды в ходе кинетического эксперимента и по изменению состава осадка, отделенного от раствора по окончании измерений, методом ИК-Фурье-спектроскопии зафиксировано протекание вторичных процессов: гидролиза брушита и осаждения основного фосфата кальция. Следовательно, перешедшие в жидкую среду ионы Ca^{2+} и $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}$ могут снова вовлекаться в процессы фазообразования, выступая в качестве строительных компонентов формирующейся de novo костной ткани.

Таким образом, в ходе исследований установлена эффективность использования брушита для корректировки кинетики резорбции материалов на основе гидроксилапатита.

Автор выражает благодарность научному руководителю Голованової Ольге Александровне, доктору геолого-минералогических наук, профессору ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, коллегам Фильченко М.В. и Ишутиной В.С. за плодотворное сотрудничество, а также сотрудникам ИППУ СО РАН Леонтьевой Н.Н., Антоничевой Н.В., Буяльской К.С., Савельевой Г.Г., Шиловой А.В. за помощь в выполнении физико-химических исследований.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 гг. (ГК № 14.741.11.0333).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ И ДЕСИЛИКАТИЗИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ MFI

Спесивцев Н.А.

Россия, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», genchem@gubkin.ru

Высококремнеземные цеолиты типа MFI (mordenite framework inverted) известны как эффективные катализаторы процессов алкилирования, диспропорционирования, получения бензина из метанола, ароматических углеводородов из легких алканов. Достижение оптимальных результатов в указанных реакциях возможно при промотировании цеолитов ионами различных металлов. Кроме того, для использования в катализе целесообразно формировать в структуре цеолитов дополнительные транспортные мезопоры, облегчающие диффузию реагентов к активным центрам и отвод продуктов

реакции. При этом важно, чтобы процедуры промотирования и формирования мезопор не приводили к изменению кристаллической структуры цеолита. Исследованные в работе материалы готовились на основе промышленного цеолита типа MFI структуры ZSM-5, производимого Новосибирским заводом химконцентратов. Промотирование цеолитов проводилось методом полного влагопоглощения с использованием водных растворов нитратов цинка и хрома. Пропитанный цеолит высушивался и прокаливался для разложения нитратов. Формирование дополнительных мезопор в структуре цеолита проводилось путем выщелачивания раствором NaOH. Общая удельная поверхность катализаторов определялась методом низкотемпературной адсорбции-десорбции аргона (прибор Сорбтометр, ЗАО «Катакон», Россия), кристаллическая структура контролировалась рентгеновским дифрактометром Rigaku MiniFlex 600 (Япония). Катализаторы испытывались в реакции превращения пропана технического в кварцевом реакторе при атмосферном давлении. После реакции проводилась окислительная регенерация катализаторов в токе воздуха при 650-700 ^{o}C. Показано, что процедура введения промотора и последующая процедура окислительной регенерации приводят к увеличению удельной поверхности катализаторов. В то же время, анализ дифрактограмм показал, что введение промоторов и процедуры катализа и окислительной регенерации не приводят к изменению кристаллической структуры цеолитов. Формирование мезопор методом десиликатизации также не привело к изменению типа кристаллической структуры, но вызвало существенное уменьшение интенсивности характеристических пиков на дифрактограмме, что говорит о частичном разрушении кристаллов цеолита. Это явление улучшает каталитические свойства непромотированного цеолита, но приводит к уменьшению конверсии технического пропана при введении промоторов при сохранении селективности по целевым продуктам.

Выражаю благодарность научным руководителям чл.- корр. РАН Дедову А.Г., д.х.н. Локтеву А.С.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ И ПЕРОВСКИТА

Таланов М.В.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, 344090 Россия, mvtalanov@sfedu.ru

Сосуществование и взаимное влияние магнитной и электрической подсистем в магнитоэлектрических материалах позволяет использовать их при создании различных преобразователей с дополнительной степенью свободы. Таким образом, появляется возможность управления магнитными свойствами путем вариации электрического поля и наоборот. Один из путей реализации данной идеи заключается в создании композитов, включающих материалы с ярко выраженными магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами. Примером таких композитов являются материалы на основе структурных типов шпинели и перовскита, особенности проявления различных свойств которых активно обсуждаются в литературе [1, 2]. Целью данной работы явилось установление закономерностей формирования диэлектрических откликов бессинцовых композитов состава $0{,}58(Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4)$ /0,42((Na, Li)NbO_3/SrO).

Образцы изготовлены по обычной керамической технологии. Спекание проведено при температуре 1220˚C с выдержкой 2 часа. Рентгенографирование выполнялось на приборе ДРОН 3.0 (FeKα – излучение). Измерения комплексной относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно, ε_0 – диэлектрическая постоянная) производилось с помощью LCR-метра Agilent E4980A на частотах (f) переменного электрического поля f=(2*10-10^6) Гц в диапазоне температур (25÷600)˚C.

Рентгенофазовый анализ показал отсутствие следов примесных фаз на рентгенограммах изучаемых образцов.

На рисунке представлены зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (T) изучаемого композита на различных частотах измерительного электрического поля. $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (T)-зависимости характеризуются наличием четкого и размытого максимумов (при T ~ 330 ˚C и T ~ 220 ˚C, соответственно), смещающихся с ростом f в сторону более высоких температур. Это может свидетельствовать о вкладе Максвелл-Вагнеровских релаксационных процессов, природа которых обсуждается в докладе.

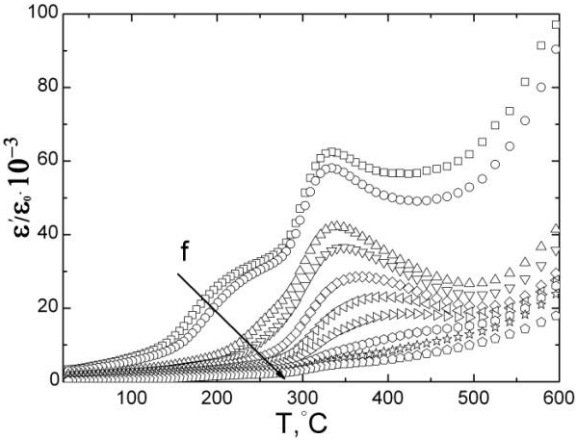


Рисунок. $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (T) зависимости изучаемого композита, полученные при различных частотах измерительного электрического поля.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф., Резниченко Л.А., Шилкиной Л.А. за проведение рентгендифракционных исследований, а также к.х.н. Шабельской Н.П., синтезировавшей шпинели состава $Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$.

Литература

1. H. Zheng et al. Science. 303 (2004) 661–663.
2. W. Eerenstein et al. Nature. 442 (2006) 759–765.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $EuBaCo_{1.90}O_{5+\delta}$

Телегин С.В.

Россия, Институт физики металлов УрО РАН, 31dayz@gmail.com

Сложные оксиды $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ обладают высокой электронно-ионной проводимостью, подвижностью кислородной подрешетки. Такие соединения могут применяться в качестве сенсоров, катализаторов или катодных материалов для твердооксидных топливных элементов. Кроме того, они демонстрируют интересные и разнообразные физические свойства. Вопросы состояния кобальта в зависимости от кислородного содержания активно обсуждаются в литературе. Вопросам дефицита в катионной подрешетке уделяется гораздо меньше внимания. Цель нашей работы исследовать влияние дефицита кобальта на физические свойства монокристалла $EuBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$.

В качестве объекта исследования был выбран образец состава $EuBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ где x=0.10. Смесь исходных веществ с соотношением компонентов Eu:Ba:Co=1:1:2 перетирали в агатовой ступке и подвергали ступенчатому отжигу в интервале температур 850–1100^{o}C. Затем из полученного поликристаллического образца формировали заготовку для выращивания монокристалла диаметром 7 мм и длинной 70 мм. Спекание заготовки проводили при 1100^{o}C на воздухе в течение 30 ч. Монокристалл $EuBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ был выращен методом зонной плавки на установке УРН-2-3П. Параметры роста: скорость роста ~ 7 мм/час, атмосфера – 7 атм. смеси $2Ar{:}1O_2$.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии в $Cu_{K\alpha}$ излучении на рентгеновском дифрактометре Equinox 3000 (Inel, France). Результаты рентгеновских исследований представлены на Рис.1 и в Таблице.

Элементный анализ монокристалла выполнен на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Состав полученного монокристалла соответствует формуле $EuBaCo_{1.90}O_{5+\delta}$, распределение элементов по длине и диаметру образца – равномерное.

Таблица.

Параметры элементарной ячейки исходного поликристаллического образца и полученного кристалла.

Образец	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3
Поликристалл	3,878	7,819	7,533	228,42
Монокристалл	3,880	7,814	7,531	228,33

Калориметрические измерения проведены на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx в потоке воздуха в температурном интервале 25–1100°C со скоростью нагрева и охлаждения 5°C/мин (Рис.2.).

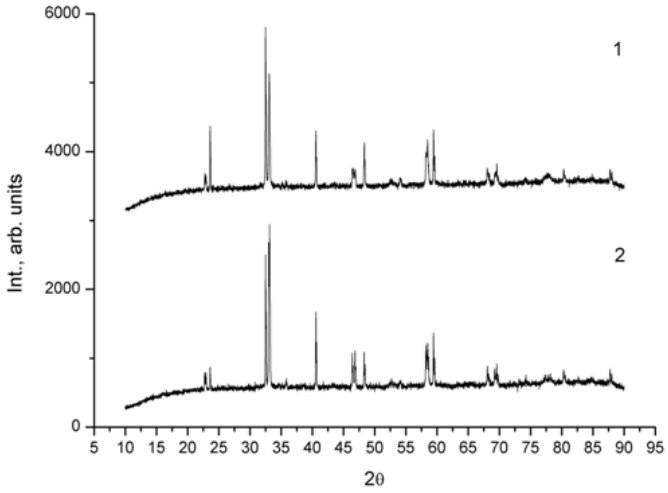


Рис.1. Дифрактограммы исходного поликристаллического образца (сверху) и полученного кристалла (снизу).

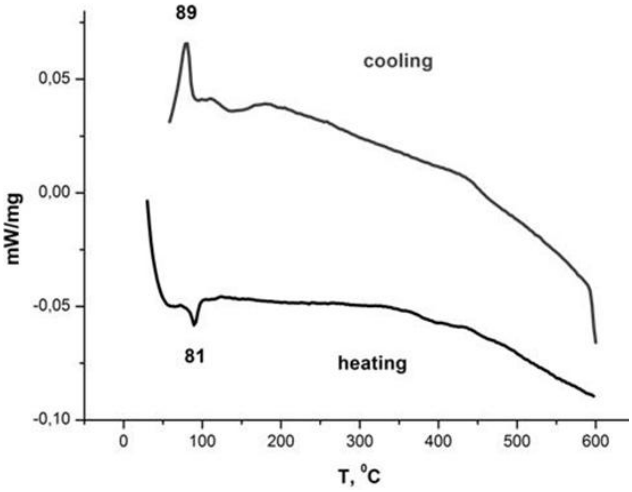


Рис.2. Термограмма полученного кристалла. Нижняя кривая – нагрев, верхняя –охлаждение.

В результате работы выращен монокристалл $EuBaCo_{1.9}O_{5+\delta}$. На монокристалле были проведены рентгеноструктурные и ДСК исследования.

Мы предполагаем, что полученные данные о составе образца и кристаллической структуре говорят, об устойчивости двойной структуры перовскита в области дефицита кобальта. Возможно, что в нашем образце реализуется ситуация самолегирования, гетеровалентного замещения катионов, что присуще перовскитоподобным соединениям.

Исходя из анализа ДСК кривых, можно предположить, что полученные пики при T_h= 81°C и T_c= 89°C, соответствуют температуре фазового превращения в кобальт-дефицитном образце $EuBaCo_{1.9}O_{5+\delta}$.

Благодарности: Автор выражает благодарность Наумову Сергею Владимировичу и Цветкову Дмитрию Сергеевичу за помощь в процессе выполнения данной работы.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта Президиума РАН 12-П-2-1034 и совместного проекта ДвО РАН-УрО РАН 12-С-2-1026.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ СИСТЕМЫ БИОПОЛИМЕР-ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

Тетерина А.Ю.

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

Для заполнения дефектов костной ткани, возникающих в результате хирургических операций, патологических заболеваний или травм, используют кальцийфосфатные цементы (КФЦ).

Основным недостатком КФЦ является хрупкость затвердевшего материала. В настоящее время проводятся исследования по созданию цементных полимер-кальцийфосфатных композитов, в которых полимерная составляющая формирует каркас, придающий цементу необходимые деформируемость и прочность при сохранении биосовместимости и биоактивности за счет наличия кальцийфосфатной фазы. Таким образом, в результате в процессе схватывания будет образовываться непрерывный полимерный каркас, армированный дисперсными частицами фосфатов. Одним из перспективных для медицинских применений материалов является хитозан - полисахарид, продукт переработки (деацетилирования) хитина.

В работе разработан КФЦ на основе аморфного фосфата кальция (АФК) и тетракальцийфосфата (ТеКФ). В качестве цементной жидкости (ЦЖ) использовали 3 %-ный раствор высокомолекулярного хитозана в 3 %-ной ортофосфорной кислоте. Значение pH КФЦ изменялось от 7,1 до 7,4 в течение 24 часов, а к 7-м суткам оно достигало значения 7,9. Время схватывания КФЦ составляло от 25 до 60 минут на воздухе (твердение в SBF происходило медленнее - 5-8 часов).

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы, твердеющие в SBF, спустя 14 суток имеют единственную кристаллическую апатитоподобную фазу. Образцы, твердеющие на воздухе, содержат в продукте непрореагировавший ТеКФ. Прочность материала при твердении на воздухе и в SBF в течение 14 суток составляет 6,52 МПа и 1,2 МПа соответственно. Деформация цементов достигает 6,5 % и 24 % на 14-е сутки при выдержке на воздухе и в SBF, что в 3 раза выше деформации «классического» цемента без хитозана (цемент на основе β-трикальцийфосфата).

Разработан новый костный цемент в системе хитозан/АФК – ТеКФ, с деформацией разрушения в 2-4 раза выше деформации «классических» цементных систем.

Автор работы выражает глубокую благодарность за помощь при выполнении работы научному руководителю д.т.н. Комлеву В.С., чл-корр. РАН проф. Баринову С.М., к.т.н. Федотову А.Ю. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 Института металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00079-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $MoSi_2$–Si_3N_4

Титов Д.Д.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии Наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), mitytitov@gmail.com

Задача разработки нового класса керамики состоит в том, что конструкционная керамика является диэлектриком, а электропроводящая керамика слишком хрупкая и слабая и не способна выдерживать окисление при высоких температурах (> 1000°C). Одним из возможных решений является интеграция в состав структурной керамики электропроводящей керамики, для использования достоинств обоих компонентов [1]. Хорошим примером такого подхода является Si_3N_4-$MoSi_2$ композит [2].

Сочетание $MoSi_2$ и Si_3N_4 дает композитный материал с хорошими механическими свойствами и электрической проводимостью [2,3]. Добавки Si_3N_4 к матрице $MoSi_2$ значительно улучшают среднюю температуру сопротивления окислению $MoSi_2$ и его механические свойства при повышенной температуре. Широкое применение Si_3N_4 материалов ограничено их относительно низкой трещиностойкостью по сравнению с металлами. Еще одним важным препятствием является стоимость производства. Так как материалы на основе Si_3N_4 обладают высокой твердостью, значит, дорогая алмазная обработка, как правило, необходима для производства компонентов на основе Si_3N_4 [4]. Во-первых, добавление $MoSi_2$ в матрицу Si_3N_4 позволяет использовать метод электроразрядной обработки Si_3N_4, а также приводит к повышению трещиностойкости и повышенным характеристикам окисления [5]. Во-вторых, при повышенной температуре (например, > 1000°C), $MoSi_2$ пластичен, и, таким образом, добавление $MoSi_2$ может улучшить трещиностойкость Si_3N_4 путем пластичного механизма укрепления фаз. И наоборот, при этих температурах добавление Si_3N_4 может придать прочность $MoSi_2$. В-третьих, и составляющие фазы являются термодинамически совместимыми и обладают сходными механизмами окисления [6].

В данной работе использовали $MoSi_2$ (99,5%, средний размер частиц 40 мкм), полученый в ИСМАН РАН (г. Черноголовка). Порошок Si_3N_4 был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм. Содержание α-нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 $м^2/г$. Содержание примесей: O_2=1,64 масс. %, Fe=0,023 масс. %.

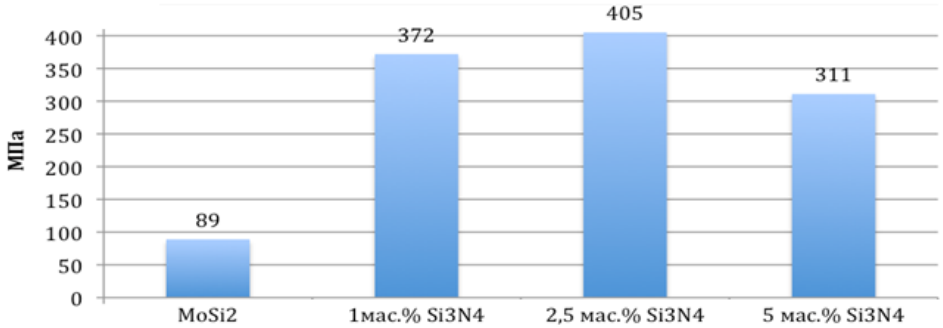


Рис. 1 Предел прочности на изгиб керамических образцос чистого $MoSi_2$ и $MoSi_2$ с 1, 2,5 и 5 мас.% Si_3N_4

На рисунке 1 приведены значения предела прочности при изгиб в зависимости от количества добавки Si_3N_4. Введение 1 мас.% добавки Si_3N_4 повышает предел прочности при изгибе до 370 МПа, дальнейшее увеличенеи количества добавки до 2,5 мас.% приводит к дальнейшему увеличения до 405 МПа - это свидетельствует о том, что добавка хорошо распределена по межзеренным границам композита. Однако при большем увеличение содержания нитрида кремния наблюдается снижение механических характеристик и повышению открытой пористости образцов.

Исследование кинетики окисления показало, что окисления происходит только поверхностного слоя, т. к. масса увеличивается резко только на начальном этапе, затем она не изменяется, что свидетельствует о том что окисления не проходит в глубь структуры образца и следовательно выбор добавки верен. Из графика (рис.2) зависимости изменения массы от времени видно, что читый дисилицид молибдена больше подвержен окислению, чем композит с добавление нитрида кремния, через 100 часов он увеличивается по массе на 0,35%. Оксиление композита с добавлением нитрида кремния происходит медленнее, чем чистого дисилицида, различия в кинетике окисления композитов в зависимости от количество добавки 1, 2,5 и 5 мас. % Si_3N_4 не наблюдается. По-видимому это связано с высокой плотностью образцов, все образцы с нитридом кремния имеют высокую относительную плотность от 90 до 91%. Чистый дисилицид молибдена, полученный в тех же условиях, имеет относительную плотность 87%.

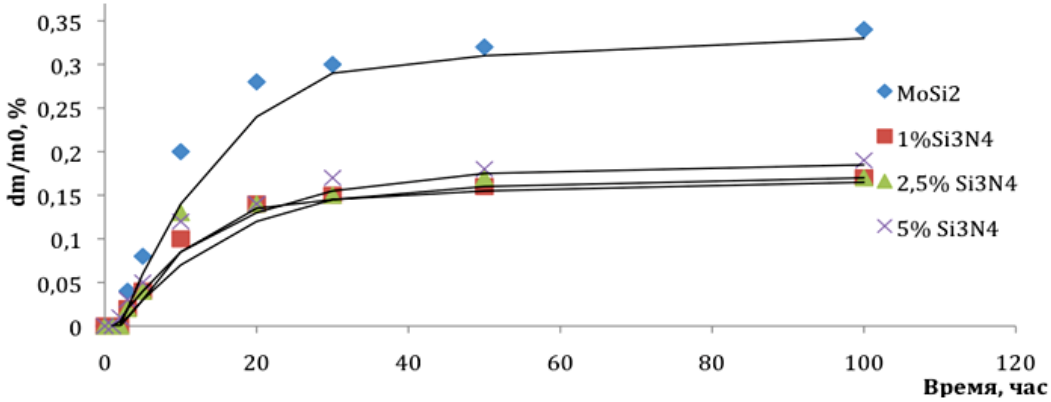


Рис. 2 Кинетика окисления $MoSi_2$ и композитов $MoSi_2$ + 1; 2,5; 5 мас.% Si_3N_4 при 750°C

Выводы

1) Исследовано влияние содержание добавки Si_3N_4 волокнистой структуры на свойство керамического композита $MoSi_2$-Si_3N_4. Обнаружено, что добавление 2,5 мас.% Si_3N_4 волокнистой структуры приводит к увеличению предела прочности на изгиб до 400 МПа, что в 4 раза превосходит предел прочности при изгибе чистого дисилицида молибдена, полученного в тех же условиях.

2) Показано, что введение 1; 2,5 и 5 мас.% Si_3N_4 повышает стойкость низкотемпературного окисления композита $MoSi_2$ –Si_3N_4.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность Лысенкову А.С., Федотову А.Ю, Егорову А.А. и Гольдберг М.А. за помощь в синтезе и исследовании данного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П – 7.

Литература

1) D.D. Titov, Yu.F. Kargin, A.S. Lysenko, N.A. Popova and V.A. Gorshkov «Influence of WSi_2 Content and Addition of Magnesium Alumosilicates on Oxidation and Strength Propertius of $MoSi_2$-WSi_2 Composites», J. Inorg. Mat: App. Res. V 4, № 1, (2013), p. 66-70

2) Z. Guo The influence of the grain boundary phase on the mechanical properties of Si_3N_4–$MoSi_2$ composites [Текст] / Z. Guo, M. Parlinska-Wojtan, G. Blugan, T. Graule, M. J. Reece, J. Kuebler // A. Materialia.- 2007.- 55.- С. 2875–2884.

3) Kh.V. Manukyan $MoSi_2$–Si_3N_4 composites: Influence of starting materials and fabrication route on electrical and mechanical properties [Текст] / Kh.V. Manukyan, S.L. Kharatyan, G. Blugan, P. Kocher, J. Kuebler // Journal of the European Ceramic Society.- 2009.- № 29.- С. 2053–2060.

4) Z. Guoa The effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si_3N_4–$MoSi_2$ composites [Текст] / Z. Guoa, G. Blugan, T. Graule, M. Reece, J. Kuebler // Journal of the European Ceramic Society.- 2007.- 27.- С. 2153–2161.

5) Z. Yao Molybdenum Silicide Based Materials and Their Properties [Текст] / Z. Yao, J. J. Stiglich, T. S. Sudarshan // Journal of Materials Engineering and Performance.- 1999.- № 8(3).- С. 291-304.

6) Kh. V. Manukyan Molten salt-assisted combustion synthesis and characterization of MoSi2 and $MoSi_2$-Si_3N_4 composite powders [Текст] / Kh. V. Manukyan, S. V. Aydinyan, Kh. G. Kirakosyan, S. L. Kharatyan, G. Blugan, U. Muller, J. Kuebler // Chemical Engineering Journal.- 2008.- № 143.- С. 331–336.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРМЕТОВ NiO – Ag – δ-Bi_2O_3

Федоров С.В.

Россия, ИМЕТ РАН, fedorov@imet.ac.ru

Высокоплотные оксидные керамические материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью могут найти применение в качестве ионно-транспортных мембран (ИТМ) в таких электрохимических устройствах, как сепараторы особо чистого кислорода, каталитические мембранные реакторы конверсии метана в синтез-газ и др. В последнее время достигнут высокий уровень смешанной проводимости в некоторых перовскитах [1-2] и керметах [3]. Однако многокомпонентные соединения со структурой перовскита имеют недостаточную механическую и/или термодинамическую устойчивость, что затрудняет их практическое применение в качестве ИТМ [4-5]. В отличие от перовскитов, керметы демонстрируют более высокую термодинамическую и механическую устойчивость. Кроме того, в состав керметов входит, как проводник электронов, благородный металл (Ag, Pt, Pd), который обладает высокой каталитической активностью по отношению к реакциям поверхностного обмена кислорода. Наиболее высокая смешанная проводимость и проницаемость по кислороду достигнута в керметах на основе стабилизированного оксида висмута $(Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_3)_{0.6}$ – $Ag_{0.4}$ [6] и $(Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3)_{0.6}$ – $Ag_{0.4}$ [7]. Однако стабилизация высокотемпературной кубической δ-Bi_2O_3 фазы приводит к существенному (на порядок) снижению ионной проводимости по кислороду [8]. Создание керметов на основе высокопроводящей нестабилизированной δ-Bi_2O_3 фазы затруднено тем обстоятельством, что при нагревании такого кермета (содержащего нестабилизированный δ-Bi_2O_3) при 730°C происходит полиморфное превращение моноклинной α-Bi_2O_3 фазы в кубическую δ-Bi_2O_3, которое сопровождается большим объемным изменением 11,2% и, как следствие, растрескиванием δ-Bi_2O_3 [9]. В результате кермет становится негазоплотным и, поэтому, не может применяться в качестве ИТМ. Проблема, связанная с растрескиванием композитов на основе δ-Bi_2O_3, была решена методом in situ кристаллизации расплава Bi_2O_3 [10, 11], в результате были получены газоплотные керамические композиты NiO – 54 wt% δ-Bi_2O_3 и In_2O_3 – 55 wt.% δ-Bi_2O_3 с высокой ионной проводимостью по кислороду. Тем не менее, электронная проводимость этих композитов недостаточно высока и лимитирует скорость переноса кислорода. Добавление Ag в состав этих керамических композитов может существенно повысить электронную проводимость и скорость реакций поверхностного обмена кислорода и, как следствие, проницаемость по кислороду. Поэтому, в данной работе исследована взаимосвязь «состав−микроструктура−транспортные свойства» керметов NiO – Ag – δ-Bi_2O_3.

Список цитируемой литературы

1. A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich. Sci., 2011, Vol. 380, P. 68-80.

2. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro. Mater., 2005, Vol. 17, P. 1785-1788.

3. E. Capoen, G. Nowogrocki, S.J. Skinner, J.A. Kilner, M. Malys, J.C. Bovin, G. Mairesse, R.N. Vannier. Solid State Ionics, 2006, Vol. 177, P. 489-492.

4. S. Svarcova, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.W. Bouwmeester, T. Grande. Solid State Ionics, 2008, Vol. 178, P. 1787–1791.

5. M. Arnold, T.M. Gesing, J. Martynczuk, A. Feldhoff. Chem. Mater., 2008, Vol. 20, P. 5851–5858.

6. J. Kim, Y.S. Lin. J. Membr. Sci., 2000, Vol. 167. P. 123-133.

7. E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier. Solid State Ionics, 2006. Vol. 177. P. 483-488.

8. П.П. Жук, А.А. Вечер, В.В. Самохвал. Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1984. № 1. С. 8-15.

9. H.A. Harwing, Bismuthsesquioxide: Phase relations and electric properties. Utrecht, 1977, 124p.

10. V.V. Belousov, V.A. Schelkunov, S.V. Fedorov, I.V. Kulbakin, A.V. Vorobiev. Ionics, 2012, Vol. 18, P. 787-790.

11. V.V. Belousov, V.A. Schelkunov, S.V. Fedorov, I.V. Kul'bakin, A.V. Vorobiev. Electrochem. Comm., 2012. Vol. 20, P. 60

Автор выражает благодарность руководителю лаборатории Белоусову В.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №12-08-33071 мол_а_вед.

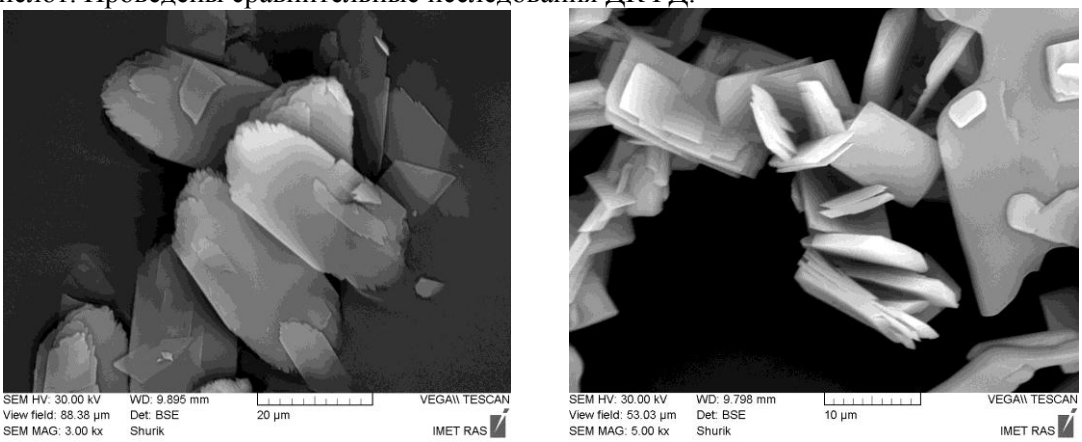
СИНТЕЗ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА И С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Федотов А.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект 49, antishurik@mail.ru

Исследования осаждения фосфатов кальция в растворах и взаимодействие между твердыми фазами фосфатов кальция представляют большой интерес с биологической точки зрения. Они дают представление о механизмах образования твердых костных тканей. Полагают, что ряд таких фосфатов кальция как аморфный фосфат кальция (АФК) дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальциевый фосфат (ОКФ) являются предшественниками образования гидроксиапатита (ГА), термодинамически наиболее стабильной фазы в физиологических условиях. Установлено, что в нейтральных и кислых растворах, первым кристаллизуется ДКФД с последующей возможностью образования аморфной фазы. При физиологическом значении pH 7.4 ДКФД гидролизуется в ОКФ в соответствии с правилом фаз Оствальда. Полагают, что ДКФД участвует в формировании костной ткани эмбрионов крупного рогатого скота. ДКФД обладает наиболее высокой кинетикой растворения и роста кристаллов среди других фосфатов кальция. Поэтому, изучение формирования и трансформации ДКФД представляет большой интерес.

В данной работе проведено осаждение ДКФД при смешении растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония при температурах 37 и 60 ^{o}C в присутствии глутаминовой и аспрагиновой аминокислот. Проведены сравнительные исследования ДКФД.



а) б)

Рис.1. Микрофотографии частиц ДКФД

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: д.т.н. Комлеву В.С., асп. Тетериной А.Ю., к.х.н. Фадеевой И.В., к.т.н. Егорову А.А., за проведение исследований материалов: к.ф.-м.н. Шворневой Л.И., к.т.н. Куцеву С.В., к.х.н. Сиротинкину В.П.

Работа поддержана программой Президиума Российской академии наук П8 «Создание биосовместимых резорбируемых керамических композитов для клеточной регенерации поврежденных костных тканей».

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УВЕЛИЧЕНИЯ МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ NI-ZN ФЕРРИТОВЫХ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Фельдшер Д.А.

Российская Федерация, Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий, keeper-sumurai.9@mail.ru

Известно, что магнитные потери поликристаллического ферритового материала зависят от среднего размера зерна: чем больше размер зерна, тем больше потери электромагнитной энергии в феррите. Окончательное формирование микроструктуры ферритов происходит на заключительной стадии спекания в процессе собирательной или вторичной рекристаллизации, которая может быть инициирована повышением времени или температуры спекания, легированием феррита небольшим

количеством легкоплавких эвтектик. Потери электромагнитной энергии связывают с резонансом доменных границ (РДГ) и естественным ферромагнитным резонансом (ЕФМР), которые описываются уравнениями Деринга и Ландау – Лифшица соответственно [1].

В данной работе предложено увеличивать размер зерна легированием феррита небольшим количеством оксида висмута, а также дошихтовкой более крупной фракцией готового феррита того же состава. Это активирует процессы спекания и вторичной рекристаллизации.

Экспериментальным путем были получены партии – «1», «2» и «3» путем изменения стандартной технологии получения Ni-Zn феррита (партия «0») марки 1000НН. Для партии «1» использовали легирующую добавку Bi_2O_3, добавляемую на стадии второго помола. Для партии «2» использовали дошихтову 2,5 % крупной фракции (50-100 мкм) феррита, соответствующего изготавливаемому по химическому составу. Температура спекания для партий «1» и «2» составляла 1300ºС, тогда как у партии «0» базового состава она составила 1350ºС. Партия «3» отличалась от партии «2» меньшим количеством крупной фракции (2%), вводимой перед операцией прессования.

На сканирующем микроскопе фирмы «Карл Цейс Йена» были получены снимки микроструктуры образцов партий «0», «1», «2» и «3».

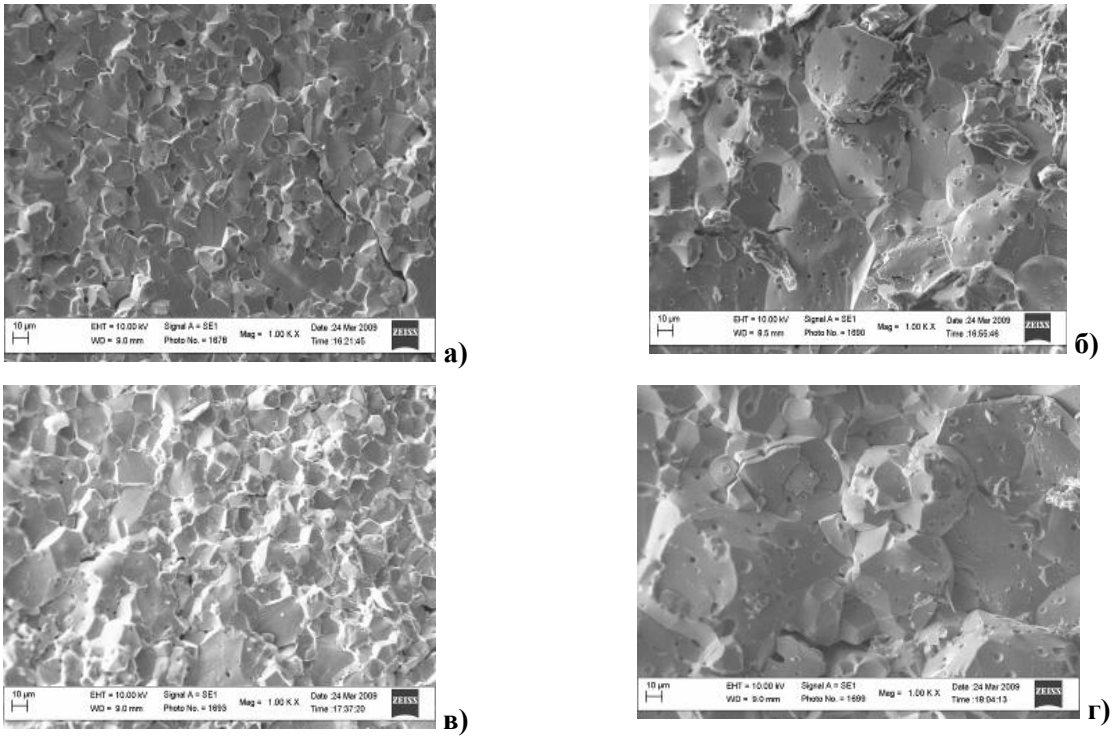


Рис. 1 Снимки микроструктуры образцов, полученные на сканирующем микроскопе фирмы «Карл Цейс Йена» а) образец базовой партии 1000НН; б) образец партии, легированной оксидом висмута; в) образец партии с добавлением 2,5% более крупной фракции готового феррита; г) образец с добавлением 2% более крупной фракции готового феррита того же состава.

На снимках наблюдается, что у образцов партии «0» средний размер зерна около 10 мкм, у образцов партии «2» он крупнее в 1,5 раза, а у образцов партий «1» и «3» - крупнее в 2-3 раза. Сравнительный рентгеноструктурный анализ проб из глубины зерна и по границам зерен Ni-Zn партии «1» показал, что по границам зерен выделяется фаза, содержащая висмут, создающая антиструктурные дефекты.

Измерения коэффициентов отражения в режиме короткого замыкания от образцов различной толщины на металлической пластине в диапазоне частот 0,3 МГц ÷ 1300 МГц проводились на лабораторном стенде, созданном на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи "Обзор-103". Расчёт комплексной магнитной проницаемости проводился по разработанной методике, на основе известного метода «короткого замыкания - холостого хода» [2].

По спектральным кривым определялись частоты РДГ и ЕФМР. Разброс экспериментальных данных для каждого из 5 образцов каждой партии не превышал 5%.

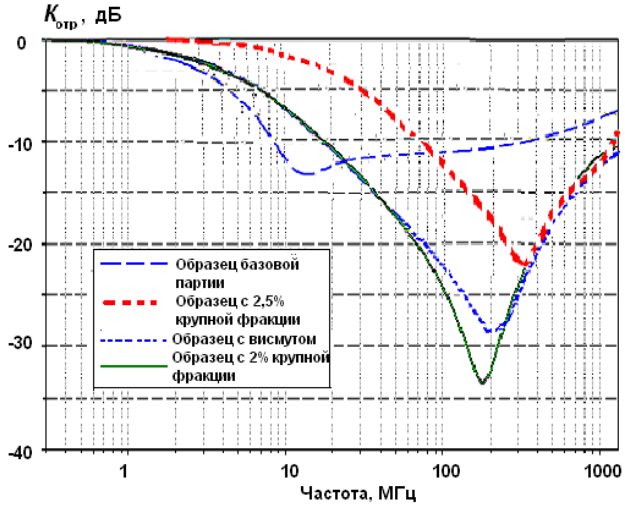


Рис. 2 Частотная зависимость коэффициента отражения мощности от поверхности ферритовых образцов

Характеристики коэффициентов отражения (Рис.2) показали, что наилучшими эксплуатационными показателями обладают образцы с крупнозернистой структурой, то есть легированные висмутом и приготовленные с добавкой 2% крупной фракции готового феррита того же состава. Указанные образцы характеризовались также более высокими значениями магнитной проницаемости. Добавка легкоплавких эвтектик позволила снизать температуру спекания на 50 ºС, а следовательно – сберечь производственные ресурсы.

Научный руководитель работы - Светлана Борисовна Меньшова.

Список литературы

1.Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики Ni-Zn ферритовых материалов. Б. Бибиков, М. В. Прокофьев, Меньшова С.Б. и др. / Известия вузов. Поволжский регион. (Технические науки – 2010). – 2010. – № 3 (15). – С. 123-135.

2. Брандт, А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Физматгиз, 1963. – 404 с.

РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫЕ ФОСФАТНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАМЕНЫ КОСТНОЙ ТКАНИ

Филиппов Я.Ю.

Россия, Факультет наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова, НИИ Механики МГУ имени М.В.Ломоносова, filippovya@gmail.com

Плотная керамика на основе гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА) и/или трикальциевого фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ (ТКФ) находит широкое применение в качестве имплантатов в операциях по замене костной ткани. Однако эти и аналогичные им имплантаты выполняют лишь опорную функцию, не позволяя кости прорастать внутрь материала, что связано с их низкой растворимостью в среде организма и отсутствием связанной системы пор.

В последнее время всё большее внимание уделяют так называемому регенеративному подходу, в рамках которого акцент делается на полное замещение биоматериала растущей костью, а материалу отводится роль опорного и направляющего элемента, активного источника необходимых для построения костной ткани веществ. Таким образом, заметным трендом в области ортопедической и челюстно-лицевой хирургии является использование биорезорбируемых материалов, скорость резорбции которых согласована с темпами роста костной ткани.

Кальцийфосфатные цементы, рассматриваемые в последнее время в качестве основной альтернативы биокерамике, обладают большей растворимостью, а относительно низкие температуры их консолидации позволяют сочетать цементы как с физиологически активными веществами (например, белками, инициирующими остеосинтез), так и с пролиферирующими клеточными культурами (например, со стволовыми клетками). Подобные свойства раскрывают потенциал кальцийфосфатных цементов как основы для создания тканеинженерных конструкций для целей остеопластики.

В последнее время появился ряд работ, авторы которых предложили и реализовали простые и одновременно эффективные подходы к получению цементов с лучшими механическими характеристиками. Специфика технологических аспектов приготовления данных материалов позволила исследователям говорить о новом классе материалов (реакционно-связанные или химически связанные материалы), которые сочетают достоинства как керамики, так и цементов. Использование специальных добавок-модификаторов или предварительного прессования пасты позволяет значительно снизить пористость, вследствие чего можно добиться высоких прочностных характеристик. Пожалуй, единственным недостатком данной группы материалов остаётся невозможность применения их in situ.

В качестве прекурсора для получения реакционно-связанного материала использовали порошок α-трехкальциевого фосфата (α-$Ca_3(PO_4)_2$), который обладает достаточно высокой относительно других фосфатов кальция растворимостью при использовании воды и водных растворов в качестве дисперсионной среды. На начальном этапе из α-трехкальциевого фосфата готовили пасту необходимой консистенции путем добавления дистиллированной воды, либо растворов цитрата или гидрокарбоната натрия. Полученную пасту формовали посредством прессования под давлением 300 МПа, после чего помещали в различные среды (вода, растворы цитрата и гидрокарбоната натрия) на различные промежутки времени (от 1 часа до 7 суток).

С помощью количественного рентгенофазового анализа по методу Чанга были построены зависимости степени превращения от времени протекания реакции в разных средах при различных температурах, а также построены кинетические кривые соответствующей реакции.

Анализ микроструктуры показал, что гидролиз ТКФ в воде начинается с образования мелких игольчатых кристаллов апатита, которые затем, срастаются в пластинки при низних температурах. В случае цитрата натрия на начальном этапе наблюдается образование гелеобразной структуры, из которой затем формируются плотно упакованные кристаллы сферической формы размером порядка 50 нм при низких температурах, либо. комбинированная морфология с присутствием как сферических, так и вытянутых частиц при более высоких температурах. В случае гидрокарбоната натрия наблюдается образование сферических частиц размером порядка 100-200нм. И в случае цитрата натрия и в случае гидрокарбоната наблюдается значительное уменьшение размером кристаллов ГАП, что приводит увеличению прочности и растворимости в среде организма.

Из анализа фазовых контактов полученных материалов, показавшего наличие преимущественных углов взаимной ориентации (60^o) соседних контактирующих частиц, и оценки энергии их связи был сделан вывод о взаимной подстройке кристаллических решеток в области срастания частиц гидроксиапатита.

Полученные материалы показали высокие механические характеристики (~80-90 МПа на сжатие) при использовании воды и раствора гидрокарбоната натрия, а также достигнута прочность, характерная для природной костной ткани, (~180 МПа на сжатие) при использовании раствора цитрата натрия в качестве буферной среды.

Исследование цитотоксичности проводили с использованием вытяжек и образцов компактных материалов, в результате чего была установлена высокая выживаемость клеток по сравнению с контролем. Кроме того, по данным микроскопии было показано, что клетки хорошо распластываются на поверхности материала и активно начинают вырабатывать коллаген.

В испытаниях in vivo на крысах наблюдалось срастание материала с костью и “зализывание” острых краев. В случае же пористого материала наблюдается активное прорастание и потеря сплошности уже через несколько месяцев.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы” (мероприятие 1.2.2, государственный контракт No. 14.740.11.0277) и при поддержке грантов РФФИ 10-03-00866, 11-03-12179-офи-м-2011, 12-03-01025, 12-08-00681 и 11-08-01015а. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Автор считает приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю, доц. к.х.н. Путляеву Валерию Ивановичу, сотрудникам института механики МГУ, к.ф.-м.н. Агахи К.А., к.т.н. Ковалькову В.К., Соколову А.В., а также аспиранту факультета наук о материалах Ларионову Д.С.

КОЛЛОИДНЫЙ СЕЛЕН ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Фолманис Ю.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, folm@imet.ac.ru

Первые работы по аккумулированию селена растениями были предприняты в 30-50 годы прошлого века. Установлено значительное усвоение элементарного селена астрагалами - известными аккумуляторами селена. Для растений - не аккумуляторов - отмечался крайне низкий уровень аккумулирования элементарного селена при его внесении в почву. Химическая форма элементарного селена в этих работах не указана.

Работами начала XXI века установлена возможность интенсивного обогащения клубней топинамбура коллоидным селеном при внекорневом внесении элемента [1]. В указанной работе не проводилось сравнение уровней и особенностей усвоения коллоидного селена с широко используемыми в сельском хозяйстве селенатом и селенитом натрия. К тому же топинамбур является весьма экзотическим растением.

Целью настоящей работы было сравнение особенностей аккумулирования коллоидного селена, шести- (селенат) и четырехвалентного (селенит) селена многолетними луками при внекорневом внесении микроэлемента. Лук – часто используемый пищевой продукт.

Водный коллоидный раствор селена получали путем инжекции элементарного селена под действием лазерного импульса большой мощности [2]. Анализ содержания селена в воде проводили методом атомно-химической спектроскопии с индукционной плазмой.

Многолетние луки: лук слизун (*A.nutants L*), шнитт-лук (*A.Schoenoprasum L.*) и лук косой (*A.obliquum L.*) - выращивали на дерново-подзолистой суглинистой почве с содержанием селена 240±20 мкг/кг. Повторность опытов четырехкратная. Растения однократно опрыскивали растворами коллоидного селена, селената и селенита натрия в концентрации 2,34 мг Se/л из расчета 32 мкг селена на растение. Выбранные условия обогащения многолетних луков селеном приводят к интенсивному накоплению микроэлемента в листьях (табл.1).

Таблица 1.

Общее содержание селена, мкг/кг сухой массы, в листьях многолетних луков в условиях внекорневого обогащения различными химическими формами микроэлемента.

Вид	Форма селена		
	(коллоидный селен)	(селенит натрия)	(селенат натрия)
Слизун *A.nutans L*	720±27	410±5	1085±93
Шнитт *A. Schoenoprasum L.*	1109±57	565±8	2169±150
Косой *A.obliquum L.*	1108±33	267±32	1215±87

Из приведенных в табл.1 данных обращает внимание поразительно высокое обогащение селеном растений при обработке коллоидным селеном, превышающее соответствующие показатели для варианта с использованием селенита в 1,75-4,15 раза. Отзывчивость разных видов лука на воздействие растворов селена сильно различалась.

Различные уровни аккумулирования селена разными видами многолетних луков могут быть связаны как с разной листовой поверхностью растений, так и разной величиной адгезии. Однако, очевидны различия и в чувствительности исследуемых видов луков к химической форме элемента. Так, при одинаковой исходной концентрации используемых растворов степени обогащения листьев селеном при использовании селената и коллоидного селена различаются в два раза для шнитт лука, в 1,5 раза - для слизуна и статистически не различаются для лука косого. То есть, чем больше уровень обогащения селеном при использовании наиболее легко усваиваемого шестивалентного селена (селената), тем более значительны различия в уровнях накопления других химических форм элемента.

Проведенное исследование позволило установить интенсивность аккумулирования коллоидного селена природными аккумуляторами микроэлемента - многолетними луками - и установить снижение этих показателей в ряду: селенат натрия > коллоидный селен > селенит натрия.

Автор выражает искреннюю благодарность руководителю работы проф., д.т.н. Коваленко Л.В.

Литература.

1. Богачев В.Н., Коваленко Л.В., Иванов Л.И., Фолманис Г.Э., Волченкова В.А. Суспензии наноразмерного селена в растениеводстве. // Перспективные материалы, 2008, № 2, с. 54-56.

2. Казилин К.К., Маркевич М.И., Конкин С.В. Чепланов А.М., Фолманис Г.Э., Иванов Л.И., Коваленко Л.В. Исследование коллоидных растворов селена, созданных по лазерной технологии // Перспективные материалы, 2008, № 2, с. 60-63.

ОБРАБОТКА КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ДЛЯ БЫСТРОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ КОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ

Фомин А.С.

Россия, Москва, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, alex_f81@mail.ru

Исследования костных цементов на основе тетракальциевого фосфата (ТеКФ) показало их эффективность для медицинских применений [1]. Однако, существуют ограничения их использования, связанные с недостаточно высокими механическими показателями [2], что существенно ограничивает его применение при операциях. В то же время, в области строительства известен подход, основанный на использовании жидкостей в сверхкритическом состоянии, в частности, диоксида углерода (СК-CO_2), для ускорения процессов твердения цементов и бетонов и повышения их механических свойств [3]. Использование диоксида углерода связано как с его доступностью, так и лёгкостью создания условий перехода его в сверхкритическое состояние: $T_{кр}$=31,1°C, $P_{кр}$=7,38 МПа [4]. Известно применение СК-CO_2 в области биоматериалов – в качестве растворителя для биополимеров [5]. Его использование позволяет формировать сложные полимерные трёхмерные структуры с взаимосвязанной системой пор. Однако, управление процессами, происходящими при твердении неорганических биоцементов, с помощью СК-CO_2 практически не изучено. Таким образом, предметом настоящего исследования является изучение особенностей формирования микроструктуры и свойств костного цемента на основе ТеКФ при его обработке СК-CO_2.

Для порошковой фазы цемента использовали порошок ТеКФ, синтезированный из оксида кальция и гидрофосфата аммония [6]. В качестве затворяющей жидкости использовали раствор однозамещенного фосфата натрия. Показатель pH затворяющей жидкости составлял 3,6±0,1.Образцы для исследований готовили смешением порошка и жидкости в соотношении 1/1 по массе и формовали в цилиндры диаметром 8 мм. В эксперименте использовали реактор высокого давления из нержавеющей стали [7]. Обработку СК-CO_2 проводили при T = 37^{o}C и P = 20,0 МПа в течение 1 часа сразу после схватывания (0 суток), далее через 1, 3, 5 и 7 суток после схватывания. Проводили сравнение образцов, подвергшихся обработке в СК-CO_2 с предварительной обработкой в цементной жидкости и без обработки (контроль, сухие). Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновского фазового анализа (Shimadzu 6000), микроструктуру – методом сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega с системой энерго-дисперсионного спектрального анализа), ИК-спектры получены на приборе Nikolet Avatar 330 FT-IR; механические свойства изучали, исследуя прочность при сжатии образцов (Instron 5581).

В результате проведённых исследований было установлено, что обработка цементных материалов в сверхкритическом CO_2 приводит к значительному увеличению прочности материалов, стабилизирует структуру цементов и тормозит дальнейшие химические реакции и превращения в них.

Работа выполнена при поддержке Соглашения № 8299 в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно- педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы и Государственного контракта № 14.512.11.0008.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В.В, м.н.с. к.т.н. Гольдберг М.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также сотрудникам ОПЛТ ИПЛИТ РАН в.н.с. к.ф.-м.н. Антонову Е.Н, м.н.с. Поповой А.В., м.н.с. Трофимову В.В.

1. M. Bohner // European Cells and Materials. – 2010. – Vol.20. – P.1– 12.

2. Esther MM Van Lieshout, Gerdine H Van Kralingen, Youssef El-Massoudi, Harrie Weinans, Peter Patka Microstructure and biomechanical characteristics of bone substitutes for trauma and orthopaedic surgery // BMC Musculoskeletal Disorders. – 2011. – V.12. – P.34.

3. Michel Perrut Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – V.39. – P.4531-4535.

4. Angela K. Dillow , S. L. Jimmy Yun , David Suleiman , David L. Boatright , Charles L. Liotta , Charles A. Eckert Kineics of a Phase-Transfer Catalysis Reaction in Supercritical Fluid Carbon Dioxide // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – V.35, I.6. – P.1801–1806.

5. M. McHugh, V.J.Krukonis, Supercritical fluid extraction. – 2nd Edn., Butterworth Heinemann, Boston, MA, USA. – 1994.

6. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука – 2005. – 205с.

7. Попов В.К., Краснов А.П., Воложин А.И., Хоудл С.М. // Перспективные Материалы - 2004, №4, С. 49-57.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА, УПРОЧНЕННЫЕ НИКЕЛИДОМ ТИТАНА

Хайрутдинова Д.Р.

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

Создание материалов для замещения дефектов костной ткани, способных нести физиологические нагрузки в организме, является актуальной задачей современного биоматериаловедения [1]. Керамические материалы на основе высокопрочного, наименее растворимого кальцийфосфатного соединения фторгидроксиапатита (ФГА) характеризуются низкими механическими свойствами и хрупкостью. Увеличить трещиностойкость и тем самым повысить надежность эксплуатации керамических изделий на основе фосфатов кальция возможно за счет создания композиционных материалов, содержащих металлическую составляющую [2]. Это в первую очередь биоинертные металлы – титан или сплавы на его основе, способствующие за счет высокой пластичности повышению уровня механических свойств композиционного материала [3]. Однако создание подобных биоматериалов является сложной технологической задачей. Практическое отсутствие взаимодействия между металлическими и керамическими фазами препятствует процессам спекания [4]. Поэтому для интенсификации спекания необходимо использовать технологически сложный метод горячего прессования, требующий детальной отработки температурного и газового режимов в условиях воздействия внешнего давления.

В настоящей работе проводились исследования по созданию композиционных материалов на основе ФГА, упрочненного никелидом титана (НТ).

Порошок НТ (Ti–50,8 ат.% Ni), дисперсностью 5 мкм вводили в концентрации 10, 20, 40, 60 и 80 масс.% в порошок ФГА (размер частиц 40-60 нм). Смешение компонентов проводили при помощи магнитной мешалки в ацетоне в течение 20 минут. Полученные композиционные порошки прессовали методом одноосного сжатия при давлении 300 МПа. Затем проводили обжиг в защитных средах – азоте и углеродной засыпке в температурном диапазоне от 500 до 800 ^{0}C с выдержкой 1,5 часа. Спекание методом горячего прессования проводили в азоте при T=600^{0}C и давлении 20-30 МПа.

Как и ожидалось, наибольшие механические свойства были достигнуты при использовании горячего прессования. Так, прочность при изгибе - около 68 МПа и трещиностойкость 1,87 МПа*м½, получены на плотноспеченном образце (открытая пористость около 0%), содержащем 40 об.% НТ. При этом, согласно данным РФА, окисления НТ не происходит, материал содержит только ФГА и НТ. Исследование микроструктуры показало, что полученный композиционный материал характеризуется равномерным распределением компонентов с плотным контактом между матрицей и частицами металла (рис.1).

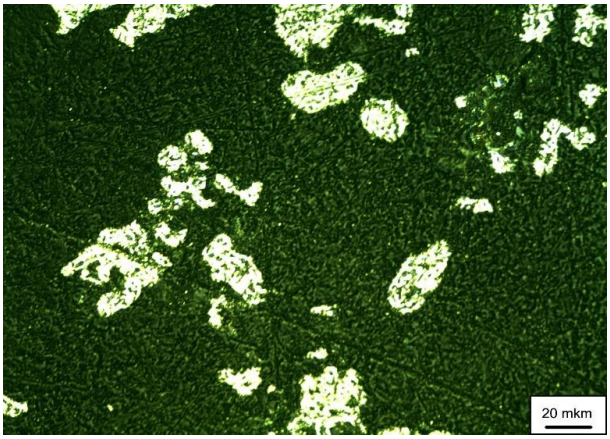


Рис. 1 Плотноспеченный композиционный материал ФГА-40 об.% NiTi

Повышение температуры до 800 0C приводило к началу термического разложения с формированием титанатов и никелидов кальция.

Таким образом, отсутствие пористости и сохранение металлической пластичной фазы позволило повысить как прочность, так и трещиностойкость спеченных материалов в системе ФГА - НТ, и

достичь более высоких механических характеристик. Так, трещиностойкость полученного композиционного материала составляла 1,87 МПа*м½ по сравнению с 0,8-1,0 МПа*м1/2 для неармированной ФГА-керамики.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН 2ОХ.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука, 2005.

2. Егоров А. А., Смирнов В. В., Куцев С. В., Баринов С. М. Взаимодействие фторгидроксиапатита с титаном при высоких температурах//Неорганические материалы, 2011, том 47, № 1, с. 57–60

3. Long M., Rack HJ Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective // Biomaterials 19 (1998). p. 1621-1639.

4. Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Тютькова Ю.Б., Фомин А.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Аладьев Н.А., Баринов С.М., Композиционные корундовые материалы, упрочненные частицами Ni и NiAl// Перспективные материалы, 2010, №1, С.1-5

РАНЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОЖНОГО ПОКРОВА

Цванг Ф.М.

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

Ожоги - один из широко распространенных видов поражений тканей. В США почти 2 миллиона человек получают ожоги ежегодно, приблизительно 100000 пациентов по своей тяжести требуют госпитализации и приблизительно 5000 случаев заканчиваются летальным исходом (D.N. Herndon, M. Spies, 2001). В России в 1997 г. ожоги были зарегистрированы у 507,6 тысяч человек (В.В. Азолов с соавт., 1999). Раневая инфекция является одним из ведущих факторов, определяющих патогенез не только ожоговых ран, но и ожоговой болезни в целом. Она остается одной из основных причин развития осложнений и летальных исходов у таких пациентов.

Создание материалов для ожоговой медицины является одной из задач современного материаловедения. К покрытиям, предназначенным для восстановления кожного покрова после ожогов, предъявляются следующие требования: они должны обеспечивать создание оптимальной микросреды для заживления ран; высокая абсорбционная способность в отношении раневого экссудата; антибактериальная активность; достаточная проницаемость для газов и жидкостей; эластичность; высокая прочность на растяжение; отсутствие токсического и раздражающего действия; возможность быть носителем лекарственных веществ (в том числе и анестетиков); устойчивость к стерилизации; удобство применения для медицинского персонала и больного; способность препятствовать развитию раневой инфекции.

В данном исследовании разработаны раневые покрытия на основе альгината сшитые двухвалентными ионами металлов (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}). Установлены условия формирования микроструктуры полимерного каркаса в процессе вспенивания, сублимационной сушки и сшивания ионами металлов в зависимости от соотношения компонентов системы и условий проведения процесса. Исследованы зависимости формирования микроструктуры от различных температур фиксации. Установлено влияние фосфатов кальция на микроструктуру, антибактериальную устойчивость и прочность исследуемых покрытий. Антибактериальным эффектом обладают в большей степени ионы меди и серебра. Получены материалы с пористостью до 80 % и прочностью до 2 мПа (рис.1).

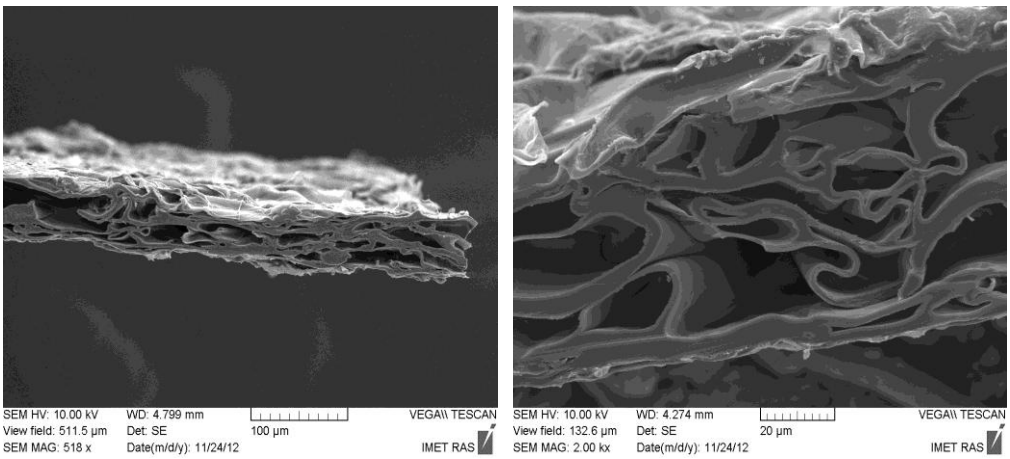


Рис. 1. Структура пленок на основе альгината, сшитых ионами кальция и магния.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-31720 мол_а

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН С.М. Баринову, д.т.н. В.С. Комлеву, к.т.н. А.Ю. Федотову за руководство работой; А.Ю. Тетерину за помощь в разработке технологии изготовления покрытий; сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН за помощь в работе; Н.А. Гурину за биологические испытания.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ВЕЛИЧИНУ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СОЕДИНЕНИЯХ $Tb_xDy_yGd_{1-x-y}Co_2$

Чжан В.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, lemuriform@gmail.com

Для соединений типа фаз Лавеса RCo_2, $RR'Co_2$, $RR'R''Co_2$, $R(Co,T)_2$ (где T = Si, Ga, Ge, Al, Fe, Ni, Mn) магнитокалорический эффект (МКЭ) широко исследуется в области перехода из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние. Известно, что эти соединения демонстрируют большое изменение магнитной энтропии характеризующиеся, главным образом, резким изменением намагниченности вблизи температуры Кюри. Поиском новых магнитокалорических материалов занимаются во многих высокоразвитых странах мира на протяжении последних двадцати лет. Однако исследования показывают, что уже известные сплавы и соединения могут демонстрировать повышенные магнитные характеристики при уменьшении размера зерна до нанокристаллического.

Целью данной работы является исследование влияния структурного состояния на величину магнитокалорического эффекта в соединениях $Tb_xDy_yGd_{1-x-y}Co_2$.

Исследуемые сплавы были получены в результате дуговой плавки. Наноструктурированные сплавы были приготовлены методом быстрой закалки. Измерение МКЭ проводились прямым и косвенным методом. В отличие от прямого метода, который позволяет непосредственно измерить адиабатическое изменение температуры ΔT_{ad} с помощью термопары, косвенный метод, использует данные о температурной зависимости теплоемкости в отсутствии поля и в различных полях. Что позволяет рассчитать как ΔT, так и ΔS_M. Измерения намагниченности проводились на стандартном СКВИД-магнитометре.

Результаты исследований приведены на рисунке 1. Для соединений $Tb_xDy_yGd_{1-x-y}Co_2$, находящихся в микрокристаллическом состоянии величины МКЭ примерно составляют 4,2 Дж/(кг*К) для соединения $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, 3,5 Дж/(кг*К) для соединения $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ и 2,5 Дж/(кг*К) для соединения $Tb_{0.2}Dy_{0.4}Gd_{0.4}Co_2$. Для всех составов была продела процедура определения рода фазового перехода из магнитоупорядоченного состояния в магнитонеупорядоченное состояние. В соединении $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, демонстрирующем фазовый переход первого рода после процедуры быстрой закалки, величина МКЭ снижалась, в то время как, в соединениях $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ и $Tb_{0.2}Dy_{0.4}Gd_{0.4}Co_2$, демонстрирующих при температурах близких к комнатной фазовые переходы второго рода, наоборот, величина эффекта увеличилась. Хорошо известно, что быстрозакаленные сплавы представляют собой ленты и такая форма способствует быстрому подводу и отводу тепла посредством контакта с теплоносителем. Таким образом, именно быстрозакаленные сплавы могут быть использованы в качестве рабочих тел рефрижераторов.

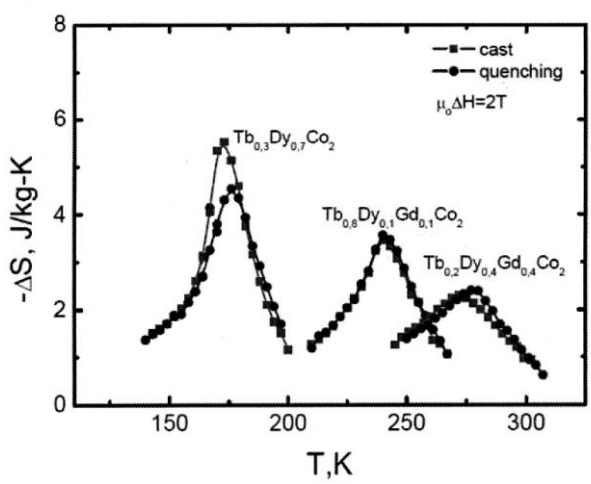


Рис. 1 Изменение энтропии в зависимости от температуры для исходных и быстрозакаленных сплавов $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Co_2$, $Tb_{0.8}Dy_{0.1}Gd_{0.1}Co_2$ и $Tb_{0.2}Dy_{0.4}Gd_{0.4}Co_2$

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Терёшиной И.С. за полезные дискуссии, чл.-корр. РАН Бурханову Г.С. за содействие в работе, а также Чистякову О.Д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-03-00744.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Шокодько А.В.

Россия, Москва, Федерально государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, shokodjko@rambler.ru

Нитриды переходных металлов обладают комплексом физико-химических свойств, обеспечивающих их эксплуатацию в агрессивных средах как элементов электрических схем. Получение массивных нитридов металлов одностадийным методом с использованием подхода окислительного конструирования представляет практический интерес. В работе рассмотрена апробация одностадийного способа получения массивных керамических материалов посредством резистивного нагрева в среде газообразного азота металлических заготовок.

С применением подхода окислительного конструирования [1] получены образцы нитрида титана в виде пластин толщиной 3 мм. Установлена зависимость параметра решетки TiN (ГЦК) от концентрации содержания азота. Определена минимальная концентрация азота, необходимая для формирования ГЦК решетки нитрида титана.

С применением подхода окислительного конструирования была проведена нитридизация серии пластин титана марки Вт1-0 толщиной 3 мм. Для подробного исследования процесса получения массивных образцов нитрида титана с применением подхода окислительного конструирования были получены нитридные пластины толщиной 3 мм (из исходного титана марки Вт1-0) с градиентом содержания азота от 50 до 30 ат. %, содержание азота определяли рентгеноспектральным метод.

Дальнейший послойный анализ фаз проводили на вертикальном рентгеновском дифрактометре Shimadzu XDR-6000, при комнатной температуре в монохроматезированном Cu излучении

$$\lambda_{K\alpha ср}=(2\lambda_{K\alpha 1}+\lambda_{K\alpha 2})/3=1.54178\ [Å].$$

Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных JCPDS 2003г.

Сопоставив рассчитанные по дифрактограммам значения параметров решетки TiNn с литературными данными[2] и результатами рентгеноспектрального анализа, мы практически получили экспериментальную зависимость параметра решетки ГЦК TiN от содержания азота, рис. 1.

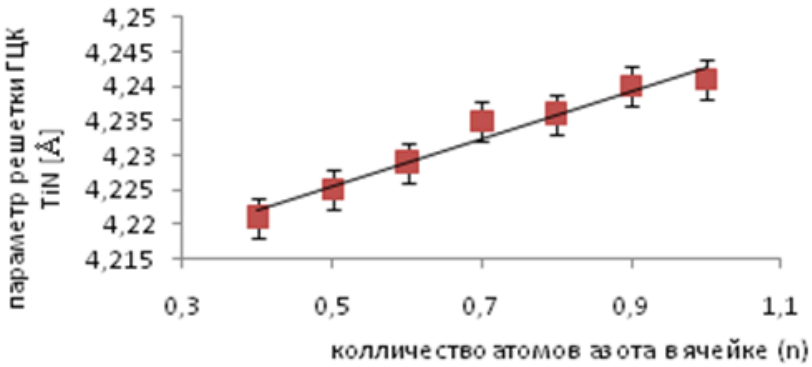


Рис. 1 Зависимость параметра решетки ГЦК модификации нитрида титана от стехиометрического состава

Выводы

1. Определена минимальная концентрация азота необходимая для формирования ГЦК решетки нитрида титана составившая порядка 0,4 ат/яч.

2. Зафиксирована разница кинетики процесса получения TiN методом окислительного конструирования, обусловленная, скорее всего, дефицитом азота в следствии его затрудненной диффузии сквозь уже образовавшиеся слои нитрида титана.

Литература

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4, С.492-499.

2. Pearson W._A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys vol.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А. и коллективу лаборатории новых технологий керамики Института.

СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОС НА СТЕНКУ РЕАКТОРА С ОГРАНИЧЕННЫМ СТРУЙНЫМ ТЕЧЕНИЕМ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД

Асташов А. Г.
Россия, ИМЕТ РАН, alexey.astashov@gmail.com

Введение. Для реализации плазменных технологий получения нанопорошков разработана многоцелевая плазмохимическая установка, в которой формирование нанопорошков металлов и их неорганических соединений основано на взаимодействии дисперсного, парообразного или жидкого сырья со струей термической плазмы. Пары продуктов синтеза, полученные в результате газофазных химических реакций, проходящих в струе, конденсируются при рассеянии струи в объеме реактора с образованием наночастиц, которые осаждаются на водоолаждаемые стенки реактора. Основными преимуществами используемого реактора с соотношением характерных размеров D/d > 10 (где D и d соответственно диаметры реактора и сопла плазмотрона) являются простота, универсальность и относительно малые тепловые потоки на его стенки.

Величина массового потока на стенки реактора, определяющая толщину слоя и, следовательно, — в совокупности с величиной теплового потока — распределение температур в слое, так же является фактором, определяющим возможность протекания в осажденном слое фазовых превращений, процессов спекания наночастиц, которые могут приводить к деградации полученного нанопорошка.

Целью представленной работы являлось продолжение исследований распределения массовых и тепловых потоков на стенку плазмохимического реактора. Ранее подобные исследования проводились для процессов синтеза нанопорошков вольфрама, меди, кобальта и оксида алюминия.

Методика. Синтез нанопорошков осуществлялся в потоке термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт.

Для оценки плотности теплового потока был разработан, изготовлен и смонтирован секционированный плазмохимический реактор с водоохлаждаемыми стенками. Количество секций — 6. Диаметр секций — 200мм. Высота секций составляет 70, 100 и 130 мм.

При заданном режиме работы проводилось калориметрирование каждой секции с последующим расчетом плотности теплового потока на стенку.

Для определения распределения плотности массового потока полученные нанопорошки собирались отдельно с каждой секции реактора в контейнер, затем определялась их масса. Для аттестации полученных порошков проводился анализ их дисперсного состава методом лазерной дифракции, измерение удельной поверхности методом физической сорбции газов, рентгено-фазовый анализ и измерение общего содержания углерода.

В качестве объектов исследования на данном этапе был выбран нанопорошок композиции системы вольфрам-углерод, получаемый восстановлением оксида вольфрама WO_3 в присутствии углеводорода.

Исследования проводились в следующем диапазоне изменения параметров процесса:

плазмообразующий газ	азот;
расход плазмообразующего газа	0,85–2 нм^3/ч;
энтальпия плазменного потока	13–29 МДж/нм^3;
тепловая мощность плазменного потока	6,6–12,3 кВт;
расход дисперсного сырья	3,5–7,0 г/мин;
продолжительность синтеза	5–60 мин.

Результаты и выводы. Установлено, что распределение плотности теплового потока по длине реактора при течении газодисперсного потока носит немонотонный характер. При синтезе наночастиц композиции W-C распределение имеет максимум в области присоединения высокотемпературного потока к стенке реактора и лежит в диапазоне от 15 до 33 кВт/м^2. Максимальное значение теплового потока превышает в 1,5–2,0 раза плотность теплового потока в начальную и конечную секции реактора (рис. 1).

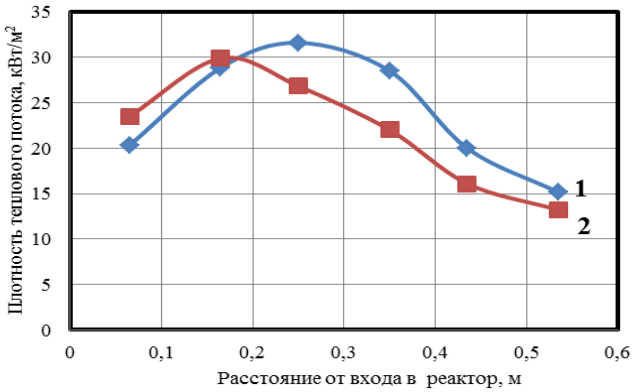


Рис. 1. Изменение распределения плотности теплового потока на стенку реактора при увеличении продолжительности синтеза. 1 — 10 мин; 2 — 30 мин.

Дисперсность полученного нанопорошка оценивалась путём измерения удельной поверхности по методу БЭТ. По результатам проведённых анализов видно, что распределение удельной поверхности нанопорошка по высоте реактора имеет монотонный характер (рис. 2). При увеличении продолжительности синтеза с 10 до 60 минут заметно снижение значения удельной поверхности с 24–27 м^2/г до 21–25 м^2/г (расход дисперсного сырья — 7,0 г/мин, избыток углерода [C]/[W] = 7,1).

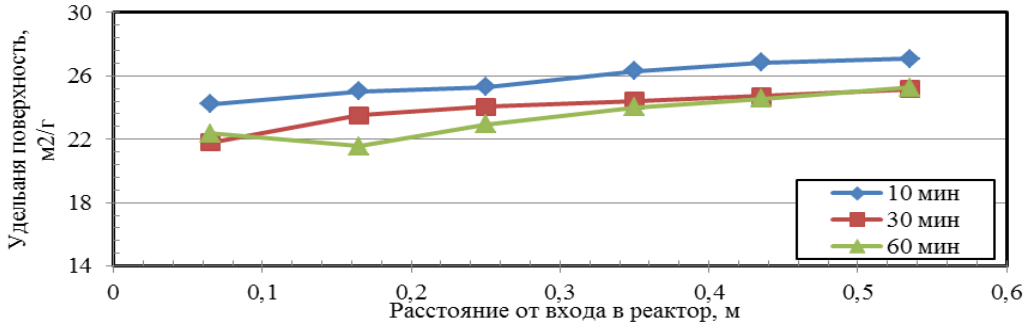


Рис. 2. Распределение удельной поверхности полученного порошка по высоте реактора для различной продолжительности синтеза углерода в полученном порошке по высоте реактора. Расход сырья 7,0 г/мин.

Распределение общего содержания углерода в получаемом нанопорошке в зависимости от зоны осаждения так же имеет монотонный характер с возрастанием к нижней секции реактора. (рис. 3).

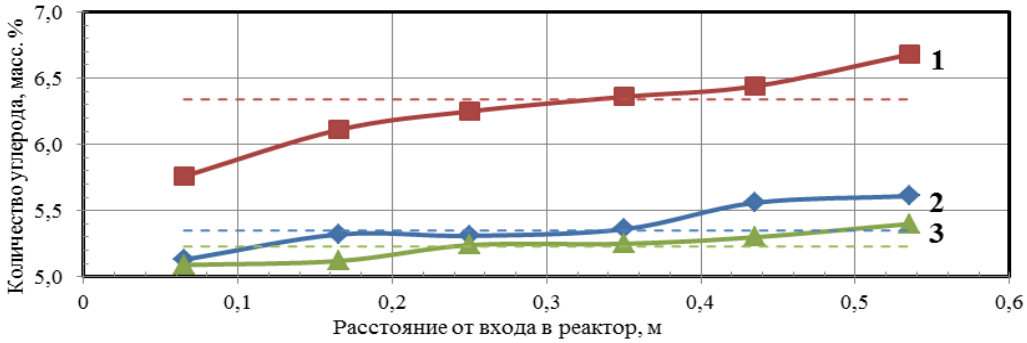


Рис. 3. Распределение общего количества углерода в полученном порошке по высоте реактора. 1 — [C]/[W] = 7,1; расход сырья 7,0 г/мин. 2 — [C]/[W] = 5,7; расход сырья 7,0 г/мин. 3 — [C]/[W] = 6,4; расход сырья 3,5 г/мин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00733).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 16 ИМЕТ РАН за помощь в постановке и проведении исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ Ti-Al-C МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Бажин П.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, olimp@ism.ac.ru

Разработка новых жаропрочных материалов, обладающих комплексом свойств - высокие прочность и износостойкость, жаро- и коррозионная стойкость в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения, воздействия агрессивной среды при высокой температуре до 1300С является важнейшей задачей авиационного материаловедения. В настоящее время эти проблемы решаются применением керамики и композиционных материалов, однако их свойства далеки от совершенства, а технологии получения являются дорогостоящими и энергоемкими. Последние 15 лет большой практический интерес вызывают интерметаллиды и материалы на основе MAX-фазы, которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Однако получение таких материалов затруднительно и сопровождается образованием в конечном составе материала нежелательных фаз, которые резко снижают его эксплуатационные характеристики.

Среди материалов на основе MAX-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют соединения на основе титана: Ti2AlC, Ti2AlN, Ti3AlC2, Ti3SiC2. Синтезируемый материал на основе Ti-Al-C обладает высокой способностью к пластическому деформированию и формованию. Однако при синтезе такой системы образуется соединение карбида титана, которое при высоких температурах приводит к растрескиванию полученных материалов, особенно при циклических термических нагрузках. На сегодняшний день стоит проблема получить материалы на основе MAX-фазы Ti-Al-C без содержания вредных примесей карбида титана.

Разработанный нами уникальный метод СВС-экструзия, сочетающий процессы горения и сдвигового пластического деформирования, открывает перспективные возможности для решения поставленных технических задач. Подбирая соответствующим образом компоненты твердой основы, связки и легирующих добавок, варьируя технологическими параметрами процесса, можно получать материалы с требуемым набором свойств, что приводит к возможности в широких пределах изменять механические, термические, коррозионные и другие свойства рабочих поверхностей обрабатываемых деталей полученными материалами.

В работе было установлено, что формование материалов на основе MAX-фазы системы Ti-Al-C может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Выявлено, что увеличение температурного интервала переработки создает благоприятные условия для выбора оптимальных технологических параметров и получению MAX-фаз без вредных примесей, а также получению материалов стехиометрического состава.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф. А.М. Столину и всему коллективу лаборатории пластического деформирования материалов за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-31015_мол_а.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА КИНЕТИКУ СПЕКАНИЯ НАНО- И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Болдин М.С.

Российская Федерация, Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ), boldin@nifti.unn.ru

Целью работы является экспериментальное и теоретическое исследование особенностей процесса высокоскоростного электроипмульсного плазменного спекания («Spark Plasma Sintering») нано- и ультрадисперсных порошков оксида алюминия и, в частности, изучение эффекта ускорения спекания наноструктурированных и нанокомпозиционных керамик на основе оксида алюминия.

В качестве объектов исследования в работе выступали ультрадисперсный порошок α-Al_2O_3 дисперсностью 0.85-1.0 мкм («Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company») и нано порошок α-Al_2O_3 дисперсностью 100 нм («Taimei Chemicals Co., Ltd»). Электроимпульсное плазменное спекание

порошка проводилось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева ($V_н$) варьировалась от 10 до 750 °С/мин, давление в процессе спекания ($P_{пресс}$) изменялось от 26 до 70 МПа. Спекание проводилось в вакууме (5 Па). Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ($T_{спек}$) лежала в интервале 1150 ÷ 1460 ^{0}С. Изотермическая выдержка при $T_{спек}$ отсутствовала.

Анализ экспериментальных результатов показал, что компактирование порошков Al_2O_3 методом ЭИПС до плотностей близких к теоретическому значению происходит при пониженных температурах (на 300 ÷ 400 ^{0}С ниже чем при традиционных методах спекания). Важно отметить, что в процессе высокоскоростного нагрева наблюдается аномальный рост зерен.

Как показано в [1], процесс спекания частиц может контролироваться процессами поверхностной диффузии, объемной диффузии с поверхности частиц к перемычке, переносом через газовую фазу, зернограничной диффузией, объемной диффузей от границы зерна к поре и пластической деформацией. Все указанные механизмы приводят к образованию и росту перемычки между частицами, однако к уплотнению спекаемого порошка приводит только зернограничная диффузия, объемная диффузия от границы зерна к поре и пластическая деформация.

В соответствии с [2] процесс спекания нано- и ультрадисперсных материалов контролируется кинетикой процесса зернограничной диффузии.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей в работе предложена качественная модель эффекта ускорения спекания нано- и ультрадисперсных порошков, основанная на представлениях теории неравновесных границ зерен (ТНГЗ) [3].

В соответствии с [3], при введении решеточной дислокации с вектором Бюргерса b в кристалле возникает избыточный объем, локализованный в области ядра дислокации. В процессе роста зерна движущаяся граница заметает находящиеся в объеме зерен решеточные дислокации. Величина избыточного свободного объема границы ($\Delta\alpha$) пропорциональна суммарной плотности дислокаций ориентационного несоответствия (ДОН) и их скользящих компонент делокализованных дислокаций. Избыточный свободный объем, первоначально локализованный в ядре дислокации с течением времени «размывается» по границе со скоростью диффузионного разбегания компонент делокализованных дислокаций. Соотношение интенсивностей накопления и ухода ДОН и их скользящих компонент определяет стационарную плотность дефектов и величину избыточного свободного объема границы в конкретный момент времени.

В соответствии с [3], величина коэффициента зернограничной диффузии (D_b) является функцией величины избыточного свободного объема границы и при расчетах вместо равновесной величины D_b необходимо использовать коэффициент диффузии по неравновесным границам зерен:

$$D_b^* = D_b exp\left(\Delta\alpha/\alpha_B\right), \quad (1)$$

где α_B – численный коэффициент.

Применим описанные выше принципы ТНГЗ к описанию эффекта ускорения спекания при высоких скоростях нагрева порошковых материалов.

Плотность дислокаций, присутствующих в частицах порошка в исходном состоянии зависит от размера частиц, а также от технологии их получения и предварительной обработки. В процессе спекания, при росте частиц, их движущиеся границы заметают находящиеся в объеме дислокации. Если интенсивность накопления ДОН на границах превышает интенсивность их ухода вследствие процесса диффузионной аккомодации, то следует ожидать увеличения свободного объема, величина которого тем больше, чем больше разность интенсивностей накопления и ухода. Увеличение свободного объема границы приводит к экспоненциальному увеличению коэффициента зернограничной диффузии (см. (1)), контролирующего процессы уплотнения при спекании, и как следствие, ускорение процесса спекания.

Рассмотрим следствия, вытекающие из предложенной качественной модели.

Во-первых следует отметить, что эффект ускорения спекания будет наблюдаться для порошковых материалов с некоторым оптимальным начальным размером частиц ($R_{опт}$), соответствующим, очевидно, субмикронному интервалу размеров частиц (0.2÷1мкм). В случае нанопорошков ($R << R_{опт}$) плотность дислокаций в кристаллической решетке исчезающее мала, и несмотря на высокую миграционную подвижность границ зерен в наноматериалах, связанную с большой величиной удельной поверхностной энергии границ зерен, эффекта ускорения зернограничной диффузии наблюдаться не будет, а снижение характерных времен и температур спекания связано только с уменьшением характерного масштаба диффузионного массопереноса, пропорционального размеру частиц.

В случае же спекания обычных микронных порошков, обладающих относительно малой подвижностью границ зерен, следует ожидать, что интенсивность процесса диффузионной аккомодации будет существенно выше интенсивности потока дислокаций, заметаемых мигрирующей границей. В этом случае следует ожидать, что величина коэффициента зернограничной диффузии будет соответствовать своему ровновестному значению, а сам процесс спекания будет подчинятся традиционным кинетическим законам залечивания пор.

Таким образом, для реализации эффекта ускорения спекания с помощью специально выбранных режимов синтеза и последующей обработки, необходимо получить порошок с оптимальным размером зерна ($R_{опт}$) и повышенной плотностью решеточных дислокаций.

Рассмотрим теперь влияние скорости нагрева ($V_н$).

Очевидно, что высокая скорость нагрева порошкового материала будет способствовать ограничению роста зерен вследствие уменьшения общего времени процесса спекания ($\tau \sim 1/V_н$).

В этом случае интенсивность потока решеточных дислокаций, пропорциональная потоку дислокаций (ρ_v) и скорости миграции границ зерен (V_m), бомбардирующих мигрирующую границу зерна – мала, а величина коэффициента зернограничной диффузии близка к своему равновесному состоянию.

В случае же малых скоростей нагрева возможны два варианта.

Если нагрев осуществляется до температуры превышающей температуру окончания аномального роста зерен ($T > T_0$), характеризующегося большой скоростью миграции границ зерен, то интенсивность процесса диффузионной аккомодации превосходит интенсивность потока дислокаций ($I^- >> I^+$) и эффекта ускорения спекания вновь не наблюдается. Отметим, что этот случай также может реализовываться при спекании порошков с добавками частиц – стабилизаторов, сдерживающих рост зерен, или легирующих элементов, уменьшающих величину коэффициента зернограничной диффузии (например, $Al_2O_3 + MgO$).

Если же нагрев осуществляется до температур соответствующих облости протекания аномального роста зерен, то следует ожидать существенного увеличения коэффициента зернограничной диффузии и, как следствие, уменьшение температуры спекания.

Проведенный качественный анализ показывает, что существует оптимальная скорость нагрева ($V_{опт} \sim 10^2$ ^{0}C/мин) при которой скорость миграции достаточно велика для поддержания потока дислокаций приходящих на границу, а разность интенсивностей накопления и ухода ДОН обеспечивает избыточный свободный объем, ускоряющий зернограничную диффузию и процесс спекания в целом.

Таким образом, скорость нагрева определяет кинетику спекания порошковых материалов, позволяя, при оптимальном значении $V_н$, существенно снизить температуру спекания и получить керамику с плотность близкой к теоретической.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Чувильдееву В.Н. и научному консультанту Нохрину А.В. за помощь в организации исследований и обсуждении результатов.

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1984. – 312 с.

2. Алымов М.И., Тихомиров С.А., Аверин С.И., Коробанов А.А., Бедов С.С. Кинетика спекания нанопорошков. Физика и химия обработки материалов. - 2006. - N 5. - С. 55-61 .

3. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 304 с.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТОНКУЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОРОШКА ZrO_2, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО Y_2O_3

Болтышева Д.С.

Россия, Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет, darya.boltysheva@yandex.ru

Для достижения наилучшего результата при работе с высокомодульными порошками проводят обработку, которая позволяет получить минимальный размер частиц и максимальное количество свободных связей. Одним из видов данной обработки является механическая активация.

Механическая обработка – один из способов активации физико-химических процессов в порошковых системах при спекании. В процессе обработки дисперсной системе передаётся механическая энергия, в результате чего происходит её диспергирование, формирование центров с

повышенной активностью на вновь образованных поверхностях, возможна реализация фазовых превращений, деформация кристаллической решётки, аморфизация, образование дефектов и т.п.. Энергия, получаемая порошком в процессе механической обработки, а, соответственно, и эффекты активации зависят от вида воздействия (свободный удар, истирание, раздавливание, комбинации этих механизмов) [1-3] В результате воздействия различных факторов при обработке возможен целый ряд механически стимулированных структурных изменений [4]

В данной работе проведено исследование тонкой кристаллической структуры частиц диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, также показано влияние низкоэнергетической механической обработки на эти параметры. Материалом для исследований служил высокодисперсный порошок диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, полученный методом обратного соосаждения. Механическая обработка порошка осуществлялась в барабанной мельнице с рабочей ёмкостью и мелющими телами из высокоплотного корунда при скорости вращения барабана 70 об/мин. Максимальная продолжительность механической обработки порошка составляла 100 часов. Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры производился методами рентгеноструктурного анализа. Обработку дифрактограмм осуществляли на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального. Средний размер областей когерентного рассеяния и микроискажения кристаллической структуры рассчитывали по уширению дифракционных максимумов на ближних и дальних углах.

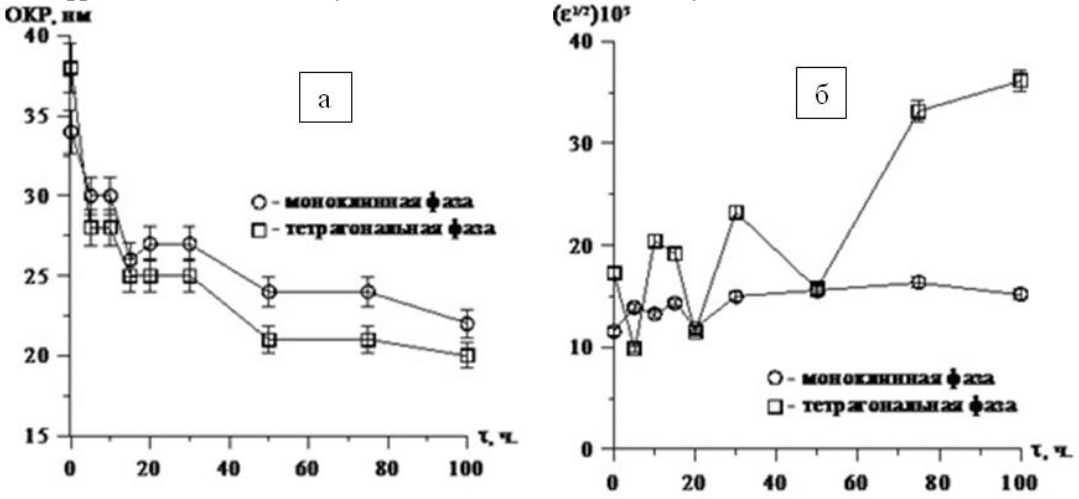


Рис. 1.

На рис. 1, а представлена зависимость области когерентного рассеяния от продолжительности механической обработки. Низкоэнергетическая механическая обработка порошка диоксида циркония приводит к уменьшению размеров ОКР с 38 до 15 нм для тетрагональной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$, и с 34 до 23 нм для моноклинной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$. Рис. 1, б - зависимость величины микроискажений кристаллической решетки от времени механической обработки $ZrO_2(Y_2O_3)$. На данном графике наблюдается большая амплитуда колебаний значений микронапряжений тетрагональной фазы, около $27 \cdot 10^{-3}$. Разброс значений энергии моноклинной фазы небольшой, он составляет $10 \cdot 10^{-3}$. Уровень остаточных микронапряжений кристаллической решетки моноклинной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$ увеличивается с $11 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}$, а у тетрагональной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$ с $18 \cdot 10^{-3}$ до $37 \cdot 10^{-3}$.

Выводы. Установлено, что при механической обработке порошка диоксида циркония происходит уменьшение размеров ОКР с 38 до 15 нм для тетрагональной фазы ZrO2(Y2O3), и с 34 до 23 нм для моноклинной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$, а уровень остаточных микронапряжений кристаллической решетки моноклинной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$ увеличивается с $11 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}$, а у тетрагональной фазы $ZrO_2(Y_2O_3)$ с $18 \cdot 10^{-3}$ до $37 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует о том, что в процессе механической обработки происходит не только размол частиц, но и их активация.

Список литературы

1. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов // Новосибирск: Наука. 1986. 305с.

2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. Т.75., №3. – С. 203-216.

3. Urakaev F.Kh. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory // Powder Technology. - 2000. - V.107, N 1/2. - P.93-107.

4. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. - М.: Ме-таллургия, 1976. - 528 с.

Выражение благодарности: М.В. Григорьев, С.П. Буякова, С.Н. Кульков.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ С УЧАСТИЕМ АВТОГОРЕНИЯ

Бушкова В. С.

Украина, г. Ивано-Франковск, Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,bushkovavira@rambler.ru

Основная задача технологии получения сложных оксидных систем заключается в создании материалов со строго определенными и заранее заданными магнитными и электрическими свойствами. Для этого необходимо, чтобы технология обеспечивала возможность управления однородностью и фазовым составом материала, его кристаллической структурой и размером кристаллитов, пористостью и механической прочностью. На сегодняшний день существует несколько методов синтеза оксидных материалов, к которым в первую очередь следует отнести керамический способ, пиролиз аэрозолей, метод совместного осаждения и золь-гель технологию. При синтезе сложных оксидных фаз выходными реагентами обычно служат простые оксиды, соли и гидроксиды соответствующих металлов.

В последние годы одним из ведущих направлений современного материаловедения является синтез различных веществ с частицами нанометрового размера с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе. Эта задача возникла в связи с прогрессивным развитием нанотехнологий, с помощью которых получают нанокристаллические материалы, обладающие уникальными свойствами по сравнению с крупнокристаллическими образцами того же химического состава. Для синтеза наноструктурированных систем разработано достаточное количество методов, которые позволяют контролировать размеры и форму наночастиц, а следовательно, и физико-химические свойства систем. Известно [1], что структура и соответственно свойства материалов формируются на стадии их изготовления. По всей видимости, выбор технологии получения наноматериалов имеет важное значение для обеспечения их стабильных и оптимальных эксплуатационных характеристик. Методы синтеза наноразмерных порошков условно можно разделить на физические и химические, однако, большинство химических методов базируется на физических явлениях.

На сегодняшний день при получении сложных оксидных материалов большое внимание уделяется химическим методам гомогенизации их компонентов, что обеспечивает высокую химическую однородность и активность оксидных порошков. За последние годы золь-гель метод синтеза нанокристаллов привлек к себе внимание благодаря низкой температуре синтеза и высокой гомогенности частиц по размерам. Золь-гель метод - это технологический процесс, который включает получение золя и последовательное превращение его в гель, и позволяет получать различные по структуре и свойствам материалы.

Золь-гель метод с участием автогорения (ЗГА) [2] является разновидностью золь-гель способа синтеза химически модифицированных материалов, который на сегодняшний день получил большое применение на практике. Этот метод является достаточно простым и не требует никакой сложной и дорогостоящей аппаратуры, поэтому является одним из наиболее перспективных методов получения наноматериалов, что позволяет синтезировать сложные оксидные порошки различных химических составов для магнитных приборов и узлов электронной техники. С точки зрения энергозатрат ЗГА-метод, по сравнению с керамическим, является экономичным способом получения сложных оксидных систем. Идея упомянутого метода заключается в том, чтобы при синтезе порошков использовать теплоту экзотермической реакции.

Технология данного метода заключается в синтезе материалов с заданными физическими и химическими свойствами, включая получение золя из соответствующих нитратов металлов и лимонной кислоты, а затем – последовательное превращение его в гель. Присутствие лимонной кислоты объясняется следующим образом: считается, что образование нитрат-цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, способствует более полному смешению и позволяет избежать разделения компонентов при следующих стадиях синтеза. В качестве дисперсионной фазы выступает дистиллированная вода. При смешивании прекурсоров происходят реакции гидролиза, которые приводят к образованию золя, в качестве дисперсной фазы

которого служат частицы гидроксидов металлов, размер которых не превышает нескольких нанометров.

Добавление NH_4OH к полученному коллоидному раствору приводит к следованию реакции нейтрализации дисперсионной среды, что, в свою очередь, приводит к интенсивному образованию агрегатов частиц. Для прохождения процесса гелеобразования в данном случае нужно подвода энергии к реакционной системы, даже если реакция нейтрализации носит экзотермический характер. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к началу коагуляционных контактов между частицами и началу структуризации – образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя (дистиллированной воды) находятся в гибкой, но достаточно устойчивой трехмерной сетке, которая образуется из частиц гидроксидов. Кроме этого, поступление дополнительной энергии требуется для последующего высушивания геля с целью превращения его в ксерогель благодаря испарению дисперсионной среды. Ксерогель при высушивании самовольно загорается с образованием однофазного оксидного порошка и продуктов горения.

Автогорение происходит следующим образом: аммиачная вода при сочетании с азотной кислотой, образовавшейся в процессе реакций гидролиза, образует нитрат аммония (NH_4NO_3) и воду. При завершении процесса испарения дисперсионной среды при температуре около 483 К происходит разложение нитрата аммония с выделением количества теплоты приблизительно 40 кДж / моль. Процессу горения также способствует эффект образования сложных оксидных систем из соответствующих оксидов металлов. Вследствие автогорения ксерогелей сгорают остатки органики, то есть лимонной кислоты. Энергозатраты при инициировании реакции автогорения значительно меньше энергии, которая необходима для проведения длительного высокотемпературного отжига при керамическом синтезе.

Таким образом, ЗГА-метод – достаточно выгодный способ получения сложных оксидных образцов нанометровых размеров путем реализации процессов перехода золь - гель - нанопорошок. Основной особенностью данного метода является получение необходимых материалов с высокой степенью чистоты, однородности и дисперсности.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. Остафийчуку Б.К., к.т.н., доц. Копаеву А.В. за постановку научной проблемы и ценные советы.

1. A.V. Kopaev, V.S. Bushkova. Application of the electron theory of sintering to the ferrite systems // *Acta Physica Polonica A*, **117** (1), pp. 25–28 (2010).

2. В.С. Бушкова, Ю.Н. Тафійчук, І.Я. Вилка. Особливості технології отримання і дослідження нанорозмірних феритів системи $NiAl_xFe_{2-x}O_4$ // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **10** (2), сс. 297–302 (2012).

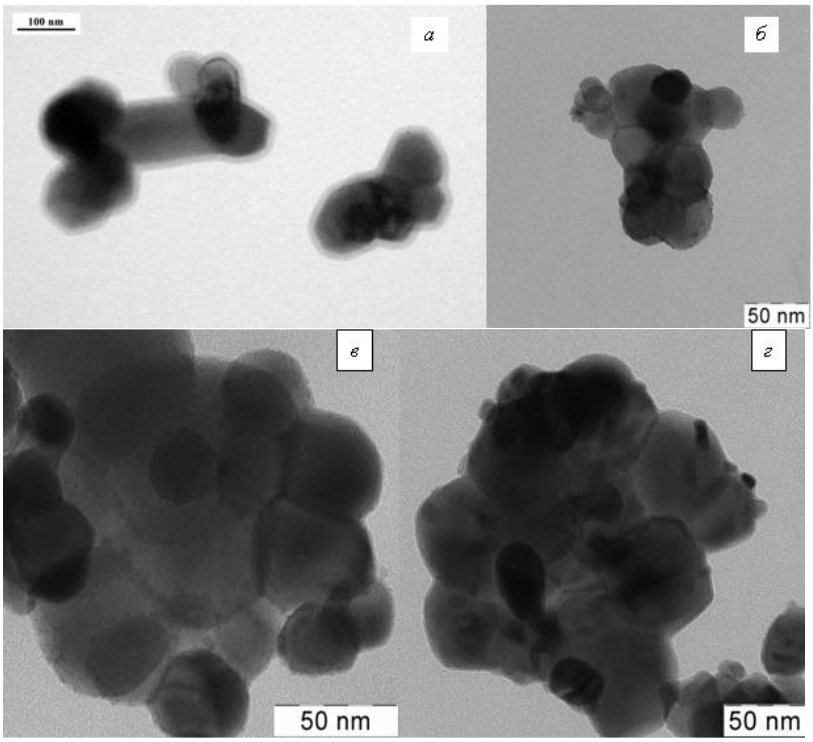
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСТНЫХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ ГОМОГЕННОСТИ

Вохминцев К.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, VoKirill@gmail.com

Ультрадисперсные порошки оксидов металлов с размером частиц менее 100 нм являются высоковостребованными полупродуктами для получения мелкозернистой керамики с размером зерна менее 5 мкм, перспективы использования которой в современной энергетике, электронике, оптике и медицине переоценить трудно. Однако существует ряд технологических трудностей при производстве больших количеств и использовании ультрадисперсных порошков. К ним относится, прежде всего, проблема получения химически гомогенных неоднофазный ультрадисперсных порошков, так как смеси нанопорошков склонны к расслаиванию. Ранее мы сообщали о модифицированном золь-гель синтезе ультрадисперсных порошков Bi_2O_3 (110-120 нм), CeO_2 (8 нм), Cr_2O_3 (30-80 нм), NiO (60 нм), Y_2O_3 (6 нм), ZnO (25-35 нм), ZrO_2 (8 нм), $Y_xZr_{(1-x)}O_2$ (3-6 нм), $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$ (4-10 нм), $Li_{1,3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (64 нм), Sr_2FeMoO_6 (94 нм) [1].

Целью данной работы было создание лабораторной технологии получения ультрадисперсных порошков, состоящих из наночастиц ZnO, поверхность которых химически декорирована оксидами других металлов Bi_2O_3, NiO. (Рис. 1).



Микрофотографии (ПЭМ)
частиц ZnO (*а*),
частиц ZnO, декорированных
частицами Bi_2O_3(*б*),
частиц ZnO, декорированных
частицами Bi_2O_3 и NiO (*в*),
частиц ZnO, декорированных
частицами NiO (*г*).

Рис. 2 Микрофотографии (ПЭМ)

В ее основу положен модифицированный золь-гель метод с использованием низкомолекулярных органических соединений для формирования и стабилизации коллоида: моноэтаноламин или ацетилацетон совместно с гексаметилентетрамином. В качестве исходных солей были использованы нитраты висмута, никеля и цинка, которые растворяли в деионизованной воде. Все полученные порошки были охарактеризованы с помощью комплекса инструментальных методов: ПЭМ, рентгеновская дифракция и адсорбция-десорбция N_2, Фурье-ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния и атомно-адсорбционная спектроскопия.

Синтезирован ряд ультрадисперсных порошков, состоящих из наночастиц ZnO с размером 45-60 нм, поверхность которых химически модифицирована кристаллитами Bi_2O_3 и/или NiO с размерами ≤5 и 8-20 нм, соответственно. Показано, что при получении двух- или трех-фазных порошков предлагаемым способом достигается более высокая дисперсность второго и третьего компонентов. Так, дисперсность Bi_2O_3 в составе композиции, полученной декорированием, была в 20-25 раз выше, в фазовочистом порошке. Дисперсность NiO в составе декорированных частиц также повышалась в 3-8 раз, причем в этом случае практически отсутствовала фаза Ni^0, доля которой в порошках оксида никеля, полученных в тех же условиях, достигала 20 вес.%. Установлено, что декорирование оксидами Bi_2O_3 и NiO протекает по всей поверхности частиц ZnO, включая поверхность мезопор.

Таким образом, в ходе работы было показаны возможности модифицированного золь-гель синтеза в получении ультрадисперсных порошковых композиций с высокой степенью химической гомогенности, что имеет большое значение при разработке новых видов мелкозернистой керамики широкого круга назначения. Предложенный метод позволяет контролировать рост декорирующих кристаллитов и их плотность на поверхности базовой наночастицы. Разработанный подход будет в дальнейшем использован для создания экономичной лабораторной технологии получения больших количеств ультрадисперсных порошков, состоящих из декорированных наночастиц с заданными фазовым составом и дисперсностью.

Автор выражает благодарность руководителям: Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а так же Шелехову Е.В., Абрамчуку С.С. и Писареву С.А. за проведение инструментального исследования полученных образцов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-31052 мол_а, 13-03-00350_а

1. Elena A Trusova, Kirill V Vokhmintcev, Igor V Zagainov, Wet-Chemistry Processing Of Powdery Raw Material For High-Tech Ceramics, *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:58

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА В УСТАНОВКАХ С ЭЛЕКТРОНАГРЕВОМ

Дейнека Д.В.

Украина, Донбасская государственная машиностроительная академия, tkachenko1110@mail.ru

Горячее прессование порошковых материалов с нагревом электрическим током является сложным процессом, при котором одновременно протекают нестационарные электрические, тепловые и механические процессы. Эти процессы не являются независимыми, а оказывают существенное влияние друг на друга. Электрический ток при прохождении через порошок и оснастку осуществляет их нагрев. Увеличение температуры приводит в большинстве случаев к росту электрического сопротивления материалов и снижению величины тока при фиксированном напряжении. С другой стороны, рост температуры способствует интенсификации процесса прессования. Приложение давления, а также естественное спекание при высоких температурах, приводит к уплотнению порошка. Это, в свою очередь, вызывает понижение электрического сопротивления и увеличение теплопроводности. Кроме того, происходит обмен тепловой энергией с окружающей средой. Таким образом, процесс горячего прессования порошковых материалов с нагревом пульсирующим электрическим током является нестационарной задачей мультифизики с переменными, взаимно влияющими параметрами. Ее решение возможно только путем применения численных методов, в частности, метода конечных элементов. Имеющиеся к настоящему времени решения не учитывают ряда существенных особенностей прессования с прямым нагревом электрическим током, таких как увеличение пористости и проводимости заготовок в процессе прессования, изменение формы заготовок, изменение геометрии контактной поверхности между заготовкой и инструментом и, соответственно, распределения тока между ними. Поэтому усовершенствование моделирования процесса горячего прессования с прямым нагревом электрическим током и использования его результатов для повышения качества порошковых изделий является актуальной задачей современной инженерной науки и техники.

Цель настоящей работы является моделирование горячего прессования порошка вольфрама.

В представленной работе производилось моделирование процесса горячего прессования порошка чистого вольфрама и с добавлением 5% Y_2O_3. При горячем прессование порошка чистого вольфрама использовалась оснастка, состоящая из верхнего и нижнего цилиндрических пуансонов, двух конических защитных проставок и матрицы. В процессе моделирования использовались данные, взятые из экспериментов. Поэтому порошок засыпался в матрицу диаметром 30 мм на высоту 11,2 мм, в которую предварительно был вставлен нижний пуансон. С учетом того, что вольфрам является проводником, ток проходил как через графитовую матрицу, так и непосредственно через порошок. В этом случае нагрев порошка осуществлялся за счет эффекта Джоуля. Образец нагревали со скоростью примерно 110ºС в минуту до температуры 1700ºС и затем выдерживали при этой температуре в течение 5 минут. Для регистрации температуры использовали пирометр, сфокусированный на дно отверстия в верхнем пуансоне на расстоянии 3 мм от поверхности образца. Одновременно с нагревом осуществлялся процесс прессования до конечной высоты образца 5,15 мм.

Для характеристики неоднородности температурного поля вычислялась разность температур в точке спрессованного порошка, находящейся на оси и примыкающей к пуансону и температуры в центре образца, а также в точке, находящейся на верхней точки оси образца, и точки в центре.

В результате определено, что в обоих случаях распределение температуры в осевом направлении имеет более равномерный характер, чем в радиальном.

Литература

1. Zuhair A. Munirw, Dat V. Quach, Manshi Ohyanagi. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process – Journal of the American Ceramic Society, 2011, vol. 94, P. 1–19.

2. Vanmeensel K., Laptev A., Hennicke J., Vleugels J. Field assisted sintering of electro-conductive ZrO2-based composites. Journal of European Ceramic Society, 2007, vol.27, p. 979-985.

Выражаю благодарность своему научному руководителю - заведующему кафедрой «Машин и технологий обработки металлов давлением», проф., д.т.н. Лаптеву А.М, а также ассистенту кафедры Ткаченко Я.Ю.

МЕХАНИЗМ ПЛАКИРОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ДИСПЕРСНЫХ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ Fe-Al В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Долматов А.В.

Россия, ИМЕТ УрО РАН, dolmatov.imet@gmail.com

В производстве современных материалов часто возникает необходимость получения порошков из одного металла с равномерным покрытием из другого. Создание подобных дисперсных композитов возможно подвергнув исходные компоненты системы динамическим нагружениям.

Для исследования влияния характера динамических нагрузок на формирование структуры пограничной зоны проводили в двух вариантах нагружения. Первый вариант реализован на разработанной установке механического плакирования порошков (УМПП), обеспечивающей колебательные движения дисперсоидов с одновременным нагревом порошковой системы. Частицы при такой обработке подвергаются динамическим нагрузкам при свободном соударении в процессе их колебательного движения. Второй вариант нагружения дисперсоидов получили при воздействии на них шаров шаровой мельницы FRITSCH «Pulverigette 4».

УМПП представляет собой вибратор с кривошипно-шатунным приводом, создающий условия плавного регулирования частоты и амплитуды колебаний. На вибраторе установлен цилиндрический герметично закрывающийся контейнер из нержавеющей стали с трубопроводами, обеспечивающими создание заданной атмосферы испытаний. Для высокоскоростного нагрева при термической обработке порошков после соударений используется индукционная установка.

Частоту колебаний устанавливали, опираясь на показания бесконтактного тахометра. При скорости нагрева выше 20 градусов в секунду определение температуры нагрева с помощью термопары становится некорректным из-за инерции измерения даже при изготовлении последних из проволоки сечением 0,2 мм. Поэтому температуру нагрева определяли по ранее разработанной нами методике [1], через определение изменения сопротивления при нагреве материала. Скорость движения соударяющихся дисперсоидов определяли теоретически по методике, представленной в работе [2]. Время контакта соударяющихся сферических тел, максимальное сближение при соударении и величины пластической и упругой деформации их определяли расчетным путем по формулам (1,2,3) [3],

$$\tau = 4{,}53\left[\frac{(\delta_1+\delta_2)m_1 m_2}{(m_1+m_2)}\right]^{\frac{2}{5}}\left(\frac{R_1+R_2}{V_0 R_1 R_2}\right)^{\frac{1}{5}}, \qquad (1)$$

где $\delta \equiv \frac{1-\mu^2}{E\pi}$; m_1, m_2 – массы соударяющихся сфер; R_1, R_2 – радиусы сфер; v_0 – скорость сближения сфер перед соударением,

$$a_m = \left[\frac{15\pi v_0^2(\delta_1+\delta_2)m_1 m_2}{16(m_1+m_2)}\right]^{\frac{2}{5}}\left(\frac{R_1+R_2}{R_1 R_2}\right)^{\frac{1}{5}}, \qquad (2)$$

$$p_m = 0{,}2515\left[\frac{v_0^2}{(\delta_1+\delta_2)^4}\cdot\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)}\cdot\left(\frac{R_1+R_2}{R_1 R_2}\right)^3\right]^{\frac{1}{5}}. \qquad (3)$$

Имея эти данные, используя прием итерации, также расчетным путем определяли глубину и степень пластической деформации на каждой из сфер с учетом роста предела текучести материала при данной скорости деформации.

Для экспериментальных исследований использовали стальную дробь диаметром 1 мм и алюминиевый порошок сферической формы с диаметром от 0,10 до 0,16мм. Обработку дисперсных массивов производили при соотношении объемов стальной дроби и алюминиевого порошка 1:1 и 1:2, в течение 3 и 5 минут. Термическую обработку производили при скорости нагрева 2 и 20 ^{o}/сек. в муфельной печи, нагревая до температуры 590 и 680 ^{o}C.

Сравнивая дробь обработанную на установке УМПП (рис. 1 а, в) и в мельнице (рис. 1 б, г) можно сделать заключение, что при обработке на установке УМПП дробинка покрывается алюминием по всей поверхности практически равномерно, а при обработке в мельнице покрытие фрагментарное. Такой факт можно объяснить следующими причинами: во-первых, при обработке в мельнице из-за большой разницы в диаметрах обрабатываемой дроби и инструмента (стальных шаров), в режимах, использованных при проведении экспериментов, удары происходят, в основном, по нормали к касательной плоскости соударяющихся сфер и поэтому практически отсутствуют тангенциальные взаимодействия, которые, по нашему мнению приводят к сдвиговому нанесению алюминия на стальную дробь; во-вторых, удары шаров по дробинкам намного более жесткие, чем вязкопластичные

удары дробинок и алюминиевых порошинок в УМПП, что, в связи с высокими упругими деформациями дроби, приводит к скалыванию уже налипших алюминиевых частиц.

При обработке в УМПП покрытие накладывается мелкими бляжками , в то время как шарами мельницы прибивается целая порошинка алюминия с одновременной ее расклепкой.

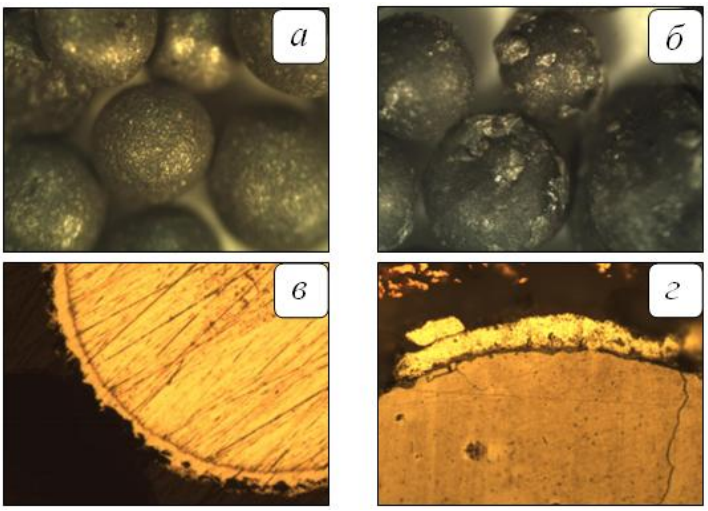


Рис. 1. Вид покрытия, полученного в УМПП (а, в) и в мельнице FRITSCH (б, г) при нагреве со скоростью 2 град/сек до 590 ^{o}C.

После термической обработки со скоростями нагрева 2 и 20 ^{o}/сек заметных различий в структуре пограничного слоя не выявлено. Далее планируются эксперименты по высокоскоростному нагреву (50 ÷ 450 ^{o}/сек).

Металлографические исследования шлифов подтвердили наличие равномерного распределения алюминиевого покрытия на поверхности стальной дроби и их прочной связи, в случае обработки на УМПП (рис. 1в). При обработке в мельнице между слоем покрытия и стальной дробинкой наблюдается слой оксидов толщиной 3-5 мкм (рис. 1г). Наличие слоя оксида подтверждает наши заключения о том, что при обработке в мельнице ввиду жесткого удара и высоких упругих деформаций дробинок идет скалывание уже налипшего покрытия.

Анализируя данные металлографических наблюдений и расчеты можно сделать вывод, что величина абсолютной деформации при обработке на УМПП 1-1,5 мкм близка к действительности, поскольку при ТО в переходном слое образуются ферроалюминиды размером 1,5-2,5 мкм.

Таким образом, различные механизмы плакирования стальных дробинок алюминием при обработке в УМПП и в мельнице FRITSCH становятся причиной в различиях толщины и сплошности получаемого покрытия.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что плакирование дисперсоидов целесообразнее выполнять в процессах основой которых является вязкопластичный а не жесткий удар. Наиболее благоприятная скорость соударяющихся тел, обеспечивающая качественное налипание плакирующего слоя и минимальную пластическую деформацию соударяющихся тел, находится в диапазоне 5-15 м/сек.

Литература

1. Ватолин Н.А., Концевой Ю.В., Цхай Е.В. Технология алюминирования листовой стали методом накатки порошка. Сталь. 1996. № 12. С.44-46.

2. Концевой Ю.В., Пастухов Э.А Игнатьев И.Э., Буланов В.Я., Игнатьева Е.В. Виброаэрационное смешивание порошков в газовой среде. Сообщение 2. Расчет кинематики движения клапана и порошка, определение оптимальных размеров элементов смесителя. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. №2. с.6-11.

3. Веддер Дж.Ф., Майдевиль Ж.К. Механика образования воронок при ударе и взрыве. Вып.12 Под редакцией А.Ю. Ишлинского и Г.Г. Черного. М.,1977. С 7-32.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №11-03-12082 ОФИ-М и № 11-03-01029

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОТЖИГА НА СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА Ni/NiO

Дулина И.А.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,Киев, 03142, Украина, ул. Кржижановского, 3, i_risha@online.ua

Введение. Одновременные тенденции минитюаризации электронных приборов и широкого использования порошков основных металлов в качестве електродных материалов для многослойных керамических конденсаторов вместо дорогих порошков платины, палладия и серебра приводит к необходимости разработки новых методов получения нанопорошков никеля. Учитывая, что состав примесей порошков электродных материалов определяет свойства проводящих паст, электродных слоев и самих готовых конденсаторов, разработка методики синтеза нанопорошков никеля с минимальным содержанием примесей Na, K, S, C является актуальной проблемой.

Материалы и методы. В качестве исходного сырья для получения нанопорошков Ni/NiO, использовали аммиачный комплекс ацетата никеля, который получали путем растворения тетрагидрата ацетата никеля в водном растворе аммиака. Фазовый и химический состав продуктов разложения комплекса при разных температурах и времени отжига определяли методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Полноту разложения комплекса определяли при помощи ТГ, ДТГ и ДТА исследований, содержание никеля в полученных порошках определяли фотометрическим методом. Структурные характеристики и дисперсность порошка определяли методами низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопией.

Результаты и обсуждение. Согласно результатам ИК-спектроскопии, ТГ анализа и рентгенофазового анализа продуктов разложения аммиачного комплекса ацетата никеля полное разложение комплекса, при времени отжига 30 мин, происходит при температурах более 375 ºС, при этом поверхность порошка характеризуется наличием адсорбированных групп карбоната, нитрат иона и воды. Фазовый состав порошка представляет собой смесь кристаллических фаз Ni и NiO. Следует отметить, что несмотря на то, что, согласно результатам рентгенофазового анализа увеличение температуры отжига с 300 до 400 ºС приводит к увеличению содержания металлического никеля в порошке, а дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение содержания оксидной фазы, концентрация никеля в порошке возрастает с увеличением температуры (рис. 1). Соответственно можно ожидать, что увеличение температуры отжига существенно повышает скорость разложения аммиачного комплекса ацетата никеля.

Поскольку для порошка полученного при температуре отжига 400 ºС наблюдалось максимальное содержание никеля, а при 350 ºС – максимальная удельная поверхность порошка и минимальный размер оксидной и металлической фаз 5 и 26 нм для 350 ºС и 8 и 55 нм для 400 ºС было проведено исследованием влияния времени отжига при этих температурах на состав и структурные свойства порошков.

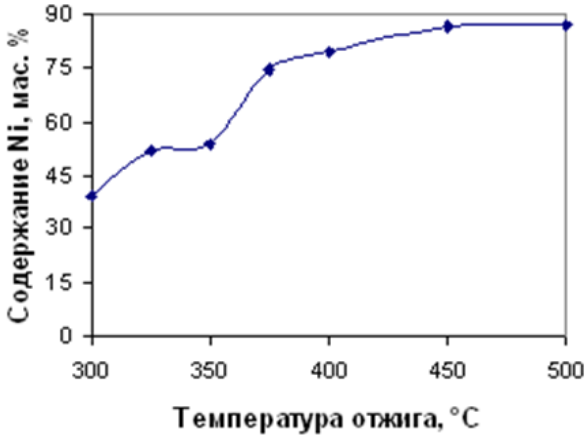


Рис. 2 Влияние температуры отжига на содержание никеля в продукте разложения аммиака ацетата никеля

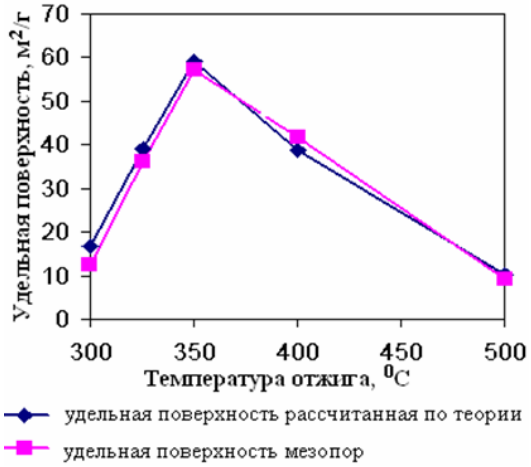


Рис.2 Зависимость удельной поверхности порошка от температуры отжига комплекса

Как видно из рис. 3, увеличение времени отжига при обеих температурах приводит к увеличению содержания никеля в порошке. При этом для температуры 400 ºС содержаниеNi достигает практически максимального значения при 25 мин отжига, то для 350 ºС – при 60 мин. Следует

отметить, что несмотря на отсутствие сильных колебаний в содержании концентрации никеля в порошке, фазовый состав порошка существенно изменяется. Так для температуры 400 ºС для порошков полученных при временах отжига 25 и 180 мин наблюдается преимущественное содержание оксидной фазы, а для 30, 45 и 60 мин – металлической. Для температуры 350 ºС увеличение содержания оксидной фазы в порошке наблюдается при увеличении времени отжига с 30 до 60 мин, после чего при 180 мин содержание металлической фазы возрастает относительно образца полученного при 60 мин, но остается меньшим чем для 30 мин.

Следует отметить, что изменение фазового состава порошка сопровождается изменением распределения пор в образцах. В общем случае, разложение аммиачных комплексов ацетата никеля приводит к образованию тонкой щелевой пористости в 3 – 4 нм. Для температуры отжига 350 ºС увеличение времени отжига приводит к увеличению объема пор данного диаметра при этом, исходя из результатов ИК-спектроскопии на поверхность выделяется аммиак. Процесс выделения аммиака из пористого пространства происходит последовательно, в несколько стадий, которые сопровождаются увеличением содержания металлической фазы в порошке. Соответственно можно ожидать, что выделение газовой фазы из пор диаметром 3 – 4 нм приводит к частичному восстановлению NiO на поверхности пор. Если для температуры отжига 350 ºС данный процесс не сопровождается изменением дисперсности порошка, то 400 ºС наблюдается агрегирование частиц с 25 нм до 800 – 900 нм и более. Кроме того, для этой температуры отжига также наблюдается смещение распределения пор по размерам в область больших диаметров и значительное падение удельной поверхности порошка (рис. 4).

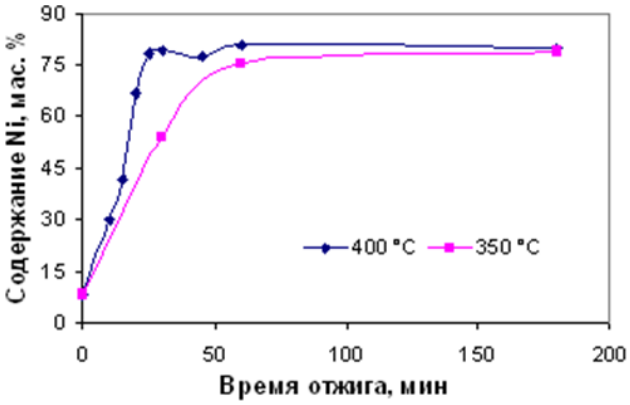


Рис. 3 Зависимость концентрации никеля в порошке от времени отжига при разных температурах отжига

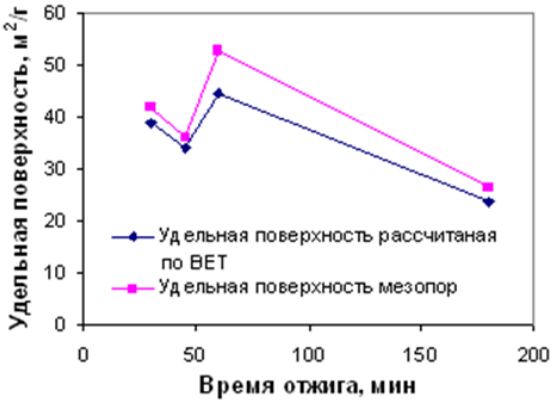


Рис. 4 Зависимость удельной поверхности порошка от времени отжига при 400°С

Выводы

1. Фазовый состав нанопорошков Ni/NiO определяется температурой и временем отжига.
2. Удаление остатков газовых продуктов из пористого пространства порошка может приводить к частичному восстановлению NiO до Ni, при этом при избыточных температурах отжига происходит укрупнение частиц и ухудшение характеристик пористой структуры порошка
3. Оптимальными условиями для получения нанопорошка Ni/NiO с наименьшим размером частиц и наиболее развитой пористой структурой являются температура 350 ºС и время отжига 60 мин..

Выражение благодарности: Автор выражает благодарность руководителю работы д.т.н., чл.-кор. НАН Украины Рагуле А.В. за консультации и помощь в работе, Лобунец Т.Ф. за проведением структурно-адсорбционных исследований, Клочкову Л.А. за проведение рентгеновских измерений и Романенко Ю.Н и Даниленко Н.И. за проведение микроскопических исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРА С ГРУБОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Евстратов Е.В.
ИМЕТ РАН, evev@imet.ac.ru

Металлические материалы с грубой пористой структурой находят широкое техническое применение благодаря их развитой поверхности и очень низкой плотности. Материалы с закрытой пористостью применяются как конструкционные, с открытой - незаменимы как функциональные

материалы при изготовлении фильтров, теплообменников и катализаторов. Одним из методов создания грубых пористых структур является порошковый метод, когда производится совместное прессование порошков металла и порообразующего компонента, которые на последующих стадиях технологического процесса подвергаются вымыванию растворителем, а прочность конечного изделия обеспечивается посредством спекания пористых заготовок. В качестве порообразователя могут применяться кристаллы солей, в частности используют NaCl. Однако последняя может приводить к нежелательной коррозии. Поэтому часто кристаллы обычного пищевого сахара оказываются очень хорошим компонентом для создания пор в материалах.

В настоящей работе дается описание порошковой технологии получения объёмных образцов из серебра с открытой пористой структурой с использованием белого рафинированного сахара в качестве порообразующего компонента.

В работе использовали промышленный порошок серебра МДС-1 со средним размером частиц около 10 мкм. и пищевой сахар с размером кристаллов около 1 мм. Смешение порошков серебра и сахара производилось исходя из пропорции 30 % об. Ag + 70 % об. сахара. Такая пропорция выдерживалась во всех экспериментах. В качестве связующего применяли дистиллированную воду, мед, некоторые эксперименты выполнены без связующего. Весь экспериментальный материал можно разбить на 3 группы по особенностям прессования:

1. Прессование образцов производилось в цилиндрической матрице – давление прессования 600 Мпа, варьировались связующие.

2. Прессование образцов производилось в цилиндрической матрице и в гидростате – давление прессования 200 Мпа.

3. Прессование образцов производилось в цилиндрической матрице – давление прессования 100 и 200 Мпа.

4. Подпрессование образцов на заключительной стадии производилось в гидростате – давление прессования 200, 500 Мпа.

Целью работ проведенных экспериментов в основном являлось выявление влияния применения связующих (вода и мед) на качество получаемых пористых образцов серебра. Весь процесс изготовления образцов можно разделить на четыре стадии: 1) приготовление шихты; 2) прессование заготовки; 3) удаление сахара из заготовки путем растворения в воде; 4) спекание образца.

Смешение шихт производили в турбулентном смесителе С 2.0. Шихта без связующего приготавливалась перемешиванием порошков серебра и сахара в стеклянной емкости объемом 50 мл, смешение происходило без шаров в течение 80 мин.

Подготовленные шихты прессовали в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм. на гидравлическом прессе НР 15 при давлении 100-600 МПа. Реализовывалась схема одноосного одностороннего и двустороннего прессования.

Удаление сахара и спекание (стадии 3 и 4) для всех образцов, представленных в таблице, производилось по единой методике: спрессованный образец укладывали на подставку в стакан и заливали дистиллированной водой, стакан ставили на электроплитку и нагревали до 90 ^{0}C, выдерживали 5 ч, меняли воду и повторяли цикл в течение 1 ч. После этого образец вынимали и сушили на воздухе в течение суток. Спекание выполняли в печи Nabertherm на воздухе по режиму: нагрев за 1 ч до 850 ^{0}C; выдержка при 850 ^{0}C в течение 3 ч; далее охлаждение с печью.

При прессовании образца без связующего, получилась довольно прочная прессовка. Плотность прессовки составила 4,05 г/см^3, что составляет 94,4 % от теоретической плотности равной 4,29 г/см^3. Столь высокое значение плотности объясняется особенностями поведения сахара при прессовании. Будучи хрупким материалом, имеющим невысокую прочность, сахар при прессовании разрушался при давлении 600 Мпа и заполнял почти все пустоты в прессовке. После вымывания сахара и спекания на воздухе получился образец пористого серебра со средней плотностью по объему 2,77 г/см^3 (26,4 %), т.е. его пористость составила 73,6 %. Однако следует заметить, что при этом не удалось достичь высокой однородности образца. По-видимому, слишком большая разница в плотностях и размерах частиц серебра и сахара не позволила однородно смешать и засыпать порошок в матрицу для прессования.

В целях достижения однородного распределения компонент шихты по объему образца пористого серебра решили повторить эксперимент с одним единственным изменением – добавить в шихту небольшое количество воды. Влага должна препятствовать разделению порошков серебра и сахара. Непосредственно перед засыпкой порошка в матрицу добавили в шихту 4 капли воды и произвели перемешивание вручную полученной массы, после чего без задержки произвели прессование. После прессования видно по боковой поверхности, что однородность прессовки

улучшается по сравнению с прессовкой из сахара и серебра без воды. Затем часть образцов подвергли гидростатическому прессованию при давлении 200 и 500 МПа. Далее образцы подвергали вымыванию сахара и небольшой просушке. После спекания выявлено, что образец обладает однородной относительно прочной структурой. Поры в образце стали мельче т.к. кристаллы сахара уменьшились в размере за счет частичного растворения в воде. Далее была проведена следующая модификация шихты. В шихту был добавлен мед в количестве 10% от массы смеси порошков. При смешении в турбулентном смесителе получилась гранулированная смесь, состоящая из комков диаметром около 3 мм, которую в дальнейшем подвергали прессованию. После вымывания сахара и меда проведено спекание. Получены образцы из пористого серебра с относительной плотностью порядка 30 % и однородной пористой структурой. Существенного влияния характера прессования на конечный результат не выявлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 12-08-31182.

Благодарю М.И. Алымова, А.Б. Анкудинова, И.А.Залетову, А.С.Устюхина, В.С. Шустова, за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин и др. // Успехи химии. - 2008. - Т. 77. - № 3. - С. 242-269.

2. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд.- М.: Химия., 2000. - 672 с.

3. Оленин А.Ю. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах / А.Ю. Оленин, Ю.А. Кутяков, А.А. Кудринский и др. // Коллоидный журнал. - 2008. - Т. 70. - № 1. - С. 78-84.

4. Kin-Keung S. One kind of nanometer silver disinfection / S. Kin-Keung // Patent CN 101341883-2009.

5. Lisong Yin. Preparation method of nano-silver sterilization liquid / Yin Lisong, Liu Baisheng // CN patent 101305736 - 2008.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТИФИКАТОРА ГРАФИТА

Ерошенко В.Д.

Россия, ЮРГТУ (НПИ), viktor.eroshenko.89@mail.ru

Известно, что естественный графит обладает идеальным своим строением, формой и физико-механическими показателями. Его само смазывающая способность во много раз превосходит другие углеродные материалы, в частности искусственные графиты. Также естественный графит более инертен к кислороду воздуха при трении и нагреве, что объясняется возможностью образовывать вторичные структуры на поверхности контакта: переходные карбидные соединения. Эти и многие другие свойства естественного графита показывают его преимущества над обширно применяемым искусственным графитом.

Но такое широкое применение в композиционных материалах естественный графит не может получить из-за его расслоения при прессовании. Это происходит из-за отсутствия взаимодействия частиц графита с другими компонентами смеси. Поэтому главным вопросом остается способ переработки и прессования композиционного материала с естественным графитом в качестве основного наполнителя. Получение качественных изделий требует больших давлений при прессовании, что сильно удорожает конструкцию, а прессование в глухую матрицу в промышленных масштабах не актуально из-за длительности процесса. Современный экструзионный метод позволяет получать необходимые изделия небольшой величины с высоким качеством, но такой способ требует дополнительных капитальных вложений в разработку специального шнека.

Для решения данного вопроса было предложено добавлять в готовую смесь для прессования пластификатор, который способствовал лучшему перемешиванию и увеличивал адгезию частиц графита между собой. Смесь для прессования готовиться путем механического перемешивания сухих порошков в смесителе на протяжении 30 минут, пластификатор подается дозаторным шприцом в смесь и перемешивается в ручную до однородной массы. После добавления пластификатора смесь остается на воздухе до высыхания при перемешивании. Время высыхания зависит от количества добавленного пластификатора: от 5 до 23 дней при температуре окружающей среды выше 20^{o}C. Образцы получались на вертикальном прессе в глухую пресс-форму с давлением 160 ат. После изготовления образцы проходят сушку при 50 – 60^{o}C в течение 10 часов до постоянной массы.. Смесь

для прессования состоит из естественного графита 40-50% марки ГЛ-1 ГОСТ 5279-74, 30% меди марки ТУ 1793-001-89208360- 2099, 20 – 30% связующего для АТМ Новочеркасского электродного завода, поливинилацетат строительный марки универсальный.

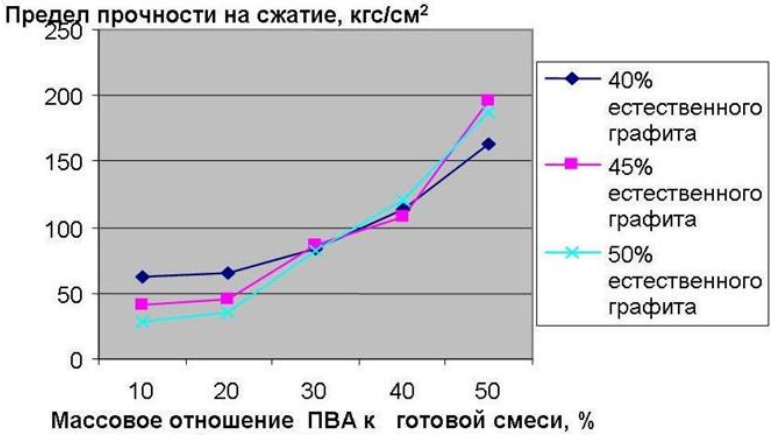


Рис. 1 Зависимость предела прочности на сжатие высушенных образцов от массового соотношения ПВА к готовой смеси с различным содержанием графита.

На рисунке 1 показана зависимость предела прочности на сжатие опытного готового композиционного материала. Из рисунка видно, что определяющую роль на прочность при малых количествах пластификатора играет естественный графит. При 10% различие это существенно, но исчезает при достижении 30%. Также наблюдается резкий скачок прочности при увеличении пластификатора с 25% до 50%, что может говорить об образование пространственного каркаса.

От количества добавленного пластификатора зависит и способ дальнейшей переработки композиционного материала в изделие. Так при массовых соотношениях пластификатора к готовой смеси больше 20% смесь становиться пастообразной и очень легко подвергается процессам экструдирования или прошивного выдавливания. На выходе образец обладает остаточной мягкостью и небольшой пластичностью, благодаря которой образцу можно придать дополнительную форму. В глухую пресс-форму используют только высушенный материал. Это необходимо чтобы при прессовании внутри изделия не создавалось избыточное давление связанное с возможным выделением поливинилацетата. При температура окружающей среды ниже 20°С высыхание пластификатора не просиходит. Для устранения этой проблемы и сокращения времени высыхания поливинилацетата необходимо применять дополнительную сушку. В таблице 1 показано необходимое время предварительной сушки при разных температурах.

Таблица 1.

Время дополнительной сушки при разных температурах и соотношения компонентов.

Соотношение компонентов, %	Температура, °С				
	30	40	50	60	70
	Время, час не более				
11/100	40	24	10	6	-
22/100	42	26	12,5	7,5	-
33/100	59	30	14	9	-
55/100	118	51	21	11	-

Следует отметить, что линейной зависимости нет. При увеличении температуры время сокращается быстрее при большем количестве пластификатора, что говорит о полимеризации. После сушки при температуре 70°С образцы не прессовались, при 60°С появлялись сложности и необходимость более высоких давлений прессования. Образцы получаются гладкими, имеют металлический блеск и однородную поверхность. Следует отметить, что полученный композиционный материал сохраняет свою жизнеспособность после дополнительной сушки на протяжении 3 – 5 дней.

Таким образом при использовании поливинилацетата появляется возможность получения изделий на основе естественного графита не имеющие отслаивающихся частиц, трещин и раковин. Такие изделия обладают высокой степенью инертности к агрессивным факторам и средам. Необходимое количество пластификатора зависит от требуемых механических свойств, возможности

переработки материала в изделие и времени предварительной сушки. Оптимальной температурой для предварительной сушки являются40-50^{o}C.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. профессору Смирновой Н.В., консультанту к.х.н. доценту Клушину В.А.

О ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Fe-Cr-Co ОТ ПАРАМЕТРОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Капустин Р.Д.

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

Процесс механической обработки можно представить, как некоторое сочетание трехосного нагружения и сдвиговой деформации на контактах между частицами твердого вещества. Механическая обработка порошковых шихт или смесей в энергонагруженных аппаратах, как правило сопровождается изменением энергии кристаллической решетки отдельных компонентов шихты, которое может быть связано с образованием дефектов структуры, твердых растворов компонентов, новых поверхностей раздела.

Отличие между обработкой в различных аппаратах сводится к отличию в скоростях, протекающих в них процессов и в количествах подводимой к твердому телу энергии. Воздействие на вещество в ходе механической обработки носит импульсный характер. Главная причина механической активации состоит в повышении энтальпии твердого вещества в результате накопления дефектов кристаллического строения - вакансий, межузельных атомов, дислокаций, границ зерен и субзерен, а также в увеличении удельной поверхности и степени ее разупорядочения. В общем случае механоактивация смесевых систем приводит к формированию механокомпозитов – порошковых частиц, в каждой из которых исходные компоненты или продукты их взаимодействия связаны и равномерно распределены между собой.

В данной работе исследовалось влияние механической обработки на порошковую смесь на основе сплавов переходных элементов системы Fe-Cr-Co, которая широко используется для получения высококоэрцитивных магнитотвердых материалов. Применение механической обработки вышеуказанной смеси перспективно для улучшения её прессуемости и снижения температуры вакуумного спекания, вплоть до полного исключения данной операции из процесса получения магнитотвердых материалов. Соотношение железа, хрома, кобальта и различных добавок в исходной смеси было определено по результатам известных литературных данных о магнитотвердых материалах на их основе и опыте предыдущих работ.

На первом этапе механическая обработка смеси Fe-Cr-Co проводилась в шаровой мельнице планетарного типа Retsch PM-400 с максимальной перегрузкой до 27 g. Продолжительность обработки составляла 1, 5, 15, 60 мин.

Эксперимент показал, что уже после проведения механической обработки в течение 1 минуты, начинает происходить образование отдельных композиционных частиц из исходной смеси, причем их распределение не равномерно по объему. При дальнейшей обработке количество таких агломератов увеличивается и после механической обработки в течение 60 минут происходит полное механическое сплавление исходной смеси.

Рентгенофазовый анализ показал, что с увеличением времени механической обработки наблюдается уменьшение интенсивности линий исходных металлов с одновременным ростом их ширины. Уширение линий связано, очевидно, с уменьшением размеров областей когерентного рассеяния, накоплением микронапряжений кристаллической структуры с дальнейшей аморфизацией.

Методика эксперимента предусматривала исследование распределения частиц по размерам в зависимости от времени механической обработки с помощью лазерного анализатора частиц.

Было установлено, что в результате механической обработки, образуются частицы, представляющие собой твердый раствор на основе Fe-Cr-Co, по форме близкие к сферической, со средним размером от 50 до 200 мкм и удельной поверхностью порядка 0,5 м^2/г.

На втором этапе исследований механическую обработку проводили в шаровой мельнице АГО-2 планетарного типа с водяным охлаждением и перегрузкой до 90 g.

Рентгенофазовый анализ показал, что в смеси, обработанной в течение 5 минут на мельнице АГО-2, происходит деградация интенсивности пиков металлов с одновременным их уширением, сравнимая со смесью, механообработанной в мельнице типа PM-400 в течение 15 минут. Это говорит

о том, что механическая обработка на мельнице типа АГО-2 за короткий промежуток времени вносит больше изменений в смесь Fe-Cr-Co.

В итоге также происходит разрушении кристаллической решетки Fe, Cr и Co и образование композиционных частиц, представляющих собой твердый раствор.

Тем не менее, существенным отличием является то, что образовавшиеся композиционные частицы, представляют собой не сферы, а слоистые чешуйки, состоящие из слоев исходных компонентов чередующихся между собой на наноуровне.

При измерении удельной поверхности обработанной смеси на двух видах мельниц наблюдается увеличение в 1,46 раз удельной поверхности смеси, обработанной в мельнице АГО-2, по сравнению со смесью, обработанной в мельнице типа РМ-400.

Таким образом, механическая обработка на шаровой мельнице АГО-2 позволяет получить композиционные порошки, в перспективе способные облегчить процесс их прессования и вакуумного спекания для получения высококоэрцитивных магнитотвёрдых наноструктурированных высокопрочных материалов на основе сплавов переходных металлов системы Fe-Cr-Co.

Автор выражает благодарность чл.корр. РАН Алымову М.И., Сычеву А.Е., Петрову Е.В., Сайкову И.В., Гордополовой Л.В., Анкудинову А.Б., Зеленскому В.А., Миляеву И.М., Юсупову В.С.

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта №14.513.11.0028.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ

Карепина Е.Е.

Россия, Томский политехнический университет, karepina_ee@mail.ru

Нанопорошки находят применение в различных областях науки и техники, таких как строительство, медицина, биология, электроника. Ввиду широкого применения за последние 10 лет промышленное производство нанопорошков значительно выросло, при этом металлические нанопорошки производятся в самых больших объемах. От всего рынка нанопорошков 80 % составляют нанопорошки оксидов металлов, из которых 15 % - нанопорошки Al_2O_3. В результате роста производства и увеличения количества источников выделения оксидных частиц в окружающую среду создаются условия для взаимодействия наночастиц с окружающей биотой и организмом человека. При контакте с живыми организмами наночастицы провоцируют дисфункцию клеток и морфологические изменения органов [1].

Высокая потенциальная токсичность наночастиц наряду с растущим их производством является основанием для глубокого изучения воздействия наночастиц на человека и окружающую среду, включая методы оценки их физико-химических и токсикологических свойств.

Различными авторами показано, что при попадании в жидкие среды наночастицы кардинально меняют свои свойства [2]. Одним из ключевых факторов, определяющих токсичность частиц, является дисперсность систем, образующихся при проникновении наночастиц в водные физиологические среды. Низкие агрегационная и седиментационная устойчивость наночастиц создают большую аналитическую трудность в тестировании наноматериалов в токсикологии, поэтому их изучение становится чрезвычайно важной задачей. Разными авторами было доказано, что на агрегационную и седиментационную устойчивость металлических частиц влияют такие параметры как размер и заряд частиц, присутствие органического вещества, кислотность раствора [3].

Целью настоящей работы являлось определение агрегационной и седиментационной устойчивости наночастиц Al_2O_3 в синтетической альвеолярной жидкости.

В работе исследовали плазмохимический нанопорошок Al_2O_3 (НПА, производитель Nanostructured & Amorphous Materials Inc., США) и ультрадисперсный плазмохимический порошок Al_2O_3 (УПА, полученный на Сибирском химическом комбинате, Россия). Для исследований готовили суспензии с концентрацией порошка 0,010-0,15 мас.%. К навеске порошка добавляли предварительно приготовленный раствор. В качестве растворов использовали синтетическую альвеолярную жидкость ($MgCl_2$ - 0.0497, NaCl - 3.210, KCl — 0.2982, Na_2HPO_4 - 0.071, Na_2SO_4 - 0.039, $CaCl_2$ *$2H_2O$ - 0.128, NaOH - 6.000, $C_6H_8O_7$- 20.800, $C_2H_5NO_2$ - 0.059, $C_6H_5Na_3O_7$*$2H_2O$ - 0.077, $C_4H_4O_6Na_2$*2H2O - 0.090, $C_3H_5NaO_3$ - 0.085, $C_3H_5O_3Na$ - 0.086 г/л) [4].

Для изучения морфологии использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 Jeol и сканирующий электронный микроскоп JSM-7500FA Jeol. Состав порошков определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000S Shimadzu. На рис. 1а и 1б

приведены микрофотографии исследуемых частиц и агрегатов оксида алюминия. УПА представлен полыми частицами размером 390…830 нм (размер стенок до 100 нм) и агрегатами 6…9 мкм. Частицы НПА имеют форму, приближенную к сферической с диметром ≈ 20…30 нм и образуют агрегаты с коагуляционной связью размером 100…800 нм.

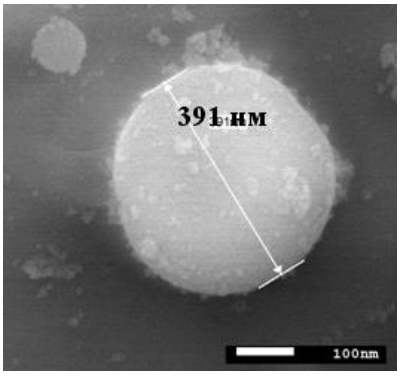


Рис.1а. Изображение порошка Al_2O_3 (УПА), полученные на сканирующем электронном микроскопе

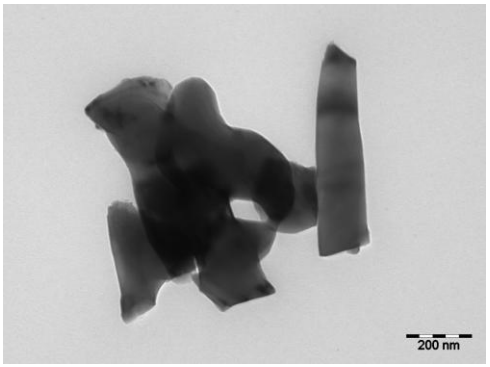


Рис.1б. Изображение нанопорошка Al_2O_3 (НПА), полученное на просвечивающем электронном микроскопе

Агрегационную устойчивость суспензий оценивали через изменение дисперсности (распределение частиц/агрегатов по размерам, среднеобъемный размер частиц/агрегатов) с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD-7101 Shimadzu. Анализ проводили при непрерывном перемешивании в течение 30 минут.

На основе полученных данных рассчитывали средний размер частиц:

$$d_{ср} = \sum \mathrm{d}\frac{\mathrm{q}(\%)}{100(\%)}, \quad (1)$$

где $d_{ср}$ – среднеобъемный диаметр частиц/агрегатов, м; d – размер частиц в дисперсии, м; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Седиментационную устойчивость суспензий оценивали по скорости и времени осаждения частиц для условно сферических частиц (закон Стокса):

$$v_{ос} = \frac{d^2 g(p_ч - p_ж)}{18\mu}, \quad (2)$$

где: $v_{ос}$ – скорость осаждения частиц, м/с; g – ускорение свободного падения, м/с^2; $p_ч$ – плотность частицы, кг/м^3; $p_ж$ – плотность жидкости, кг/м^3; d – диаметр частицы, м; μ - вязкость жидкости, Па·с.

Режим осаждения определяли по числу Рейнольдса:

$$\mathrm{Re} = \frac{v_{ос} d \rho_ж}{\mu}. \quad (3)$$

В целом, в НПА-суспензиях $d_{ср}$ частиц/агрегатов не меняется в течение 10 минут: $d_{ср}$= 23 нм. При выдерживании 15 и более минут $d_{ср}$ увеличивается более чем в 100 раз ($d_{ср}$=3,5 мкм) . В УПА-суспензиях изменение $d_{ср}$ незначительно и остается 10,8…10,2 мкм.

Таблица.

Число Рейнольдса для фракций дисперсий в суспензиях порошков

Суспензия НПА Al_2O_3				Суспензия УПА Al_2O_3			
1 минута		15 минут		1 минута		15 минут	
фракция, d, мкм	Re	фракция, d, мкм	Re	фракция, d, мкм	Re	фракция, d, мкм	Re
0,01…0,04	$Re < 10^{-4}$	0,01…4,85	$Re < 10^{-4}$	0,93…5,34	$Re < 10^{-4}$	0,93…5,34	$Re < 10^{-4}$
-	$10^{-4} < Re < 2$	4,86…13,61	$10^{-4} < Re < 2$	5,36…57,65	$10^{-4} < Re < 2$	5,36…57,64	$10^{-4} < Re < 2$

Исходя из рассчитанных значений Re в НПА-суспензии образуются седиментационно-устойчивые суспензии с частицами, движение которых не описывается законом Стокса, и осаждение которых может занимать более суток (о чем свидетельствует $Re < 10^{-4}$). Такие частицы остаются в суспензии очень долгое время во взвешенном состоянии, и как показал эксперимент (табл., 15 минут), в результате дальнейшей агрегации образуется фракция, для которой характерно осаждение в ламинарном режиме (движения жидкости слоями без поперечного перемешивания, пульсации скорости и давления) ($10^{-4} < Re < 2$). В УДП-суспензии изначально образуются суспензии, из которых

24% частиц способны находиться во взвешенном состоянии в растворе. Основная часть подвергается осаждению в ламинарном режиме.

Полученные экспериментальные данные показывают образование смешанных дисперсий при попадании наночастиц в легочную жидкость, на основании которых можно прогнозировать потенциальные места накопления наночастиц в респираторном тракте человека [5].

Список литературы:

1.Zhang X., Yin L., Tang M., Pu Y. ZnO, TiO_2, SiO_2, and Al_2O_3 Nanoparticles-induced Toxic Effects on Human Fetal Lung Fibroblasts//Biomedical and Environmental Sciences. -2011. – Vol. 24. – P. 661-669.].

2.Buffle J. The key role of environmental colloids of nanoparticles for sustainability of life // Environment and Chemistry. – 2006. – Vol.3. – P.155-158.

3.Baalousha M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter // Science of The Total Environment. – 2005. - Vol. 407 - P.2093-2101.

4.Midander K., Pan J., Leygraf C. Metal release from stainless steel particles in vitro: influence of particle size // Journal of Environmental Monitoring. - 2007. – Vol. 9. – P. 74–81

5.Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов. – Учебное пособие, Москва: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2012 – 272 с.

Выражение благодарности: Выражаю благодарность научному руководителю: доценту кафедры НМНТ ТПУ Годымчук Анне Юрьевне.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ КАРБИДА БОРА, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СВС

Ковалев И. Д.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, i2212@yandex.ru

Карбид бора является ценным неметаллическим материалом. Он обладает множеством полезных свойств, таких как высокая температура плавления, высокая твердость, низкая плотность, высокий модуль упругости, высокая химическая и коррозионная стойкость, высокое сечение захвата нейтронов. Данные свойства определяют широкую область применения карбида бора, он используется при изготовлении брони, абразивных покрытий, режущего и износостойкого инструмента, контрольных стержней для ядерных реакторов, материалов на основе полупроводников, композиционных материалов.

Карбид бора имеет ромбоэдрическую структуру, в которой икосаэдры, состоящие из 12 атомов, связаны друг с другом напрямую ковалентными связями, а также трехатомными линейными группами. Таким образом, структура представляет собой трехмерный каркас, что и обуславливает полезные свойства карбида бора.

Исследованию карбида бора посвящено много работ, но есть некоторые вопросы, особенно относительно его структуры [1,2]. Карбид бора является фазой переменного состава. При номинальной формуле B_4C карбид бора имеет широкую область гомогенности (от 8 до 20 ат. %), что соответствует составам $B_{11,5}C$ - B_4C.

Целью данной работы было получение карбида бора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в широком интервале температур (1500-2500°С) и анализ полученных образцов. Сущность метода СВС заключается в том, что в результате локального термического воздействия инициируется экзотермическая реакция между компонентами исходной шихты. Исследование проводилось методом рентгеновского анализа.

В результате были синтезированы 2 набора образцов карбида бора: (1) с добавлением в исходную шихту оксида магния (для уменьшения температуры синтеза) и (2) перхлората магния (для увеличения температуры синтеза). На рисунках 1 и 2 приведены рентгенограммы полученных образцов.

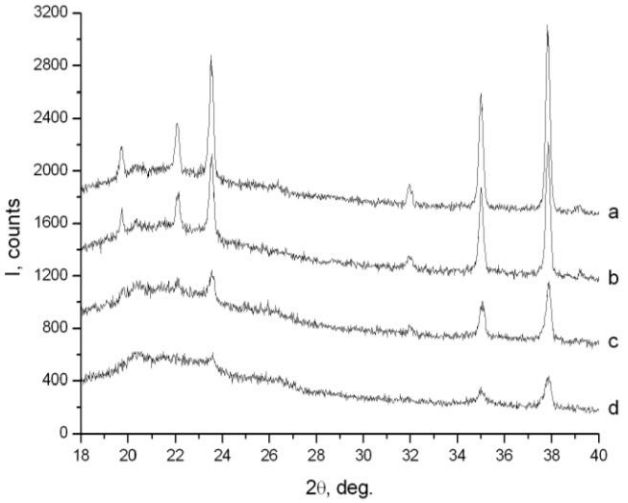


Рис. 1 Рентгенограммы образцов карбида бора с 18 ат. % углерода: a – исходный, b – 20% MgO, c – 30% MgO, d – 35% MgO.

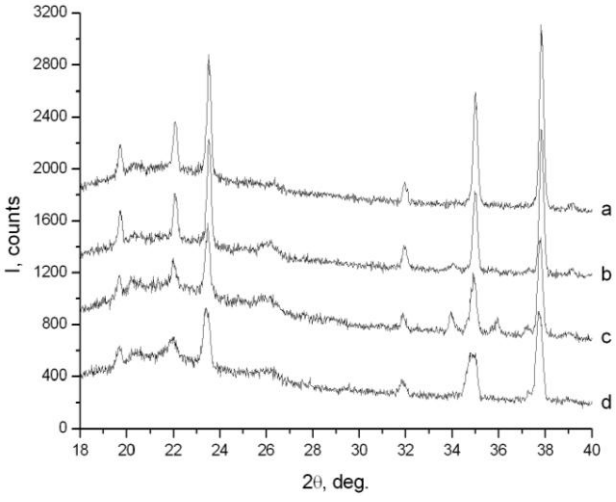


Рис. 2 Рентгенограммы образцов карбида бора с 18 ат. % углерода: a – исходный, b – 10% $Mg(ClO_4)_2$, c – 20% $Mg(ClO_4)_2$, d – 30% $Mg(ClO_4)_2$

На приведенных рентгенограммах видны пики конечного продукта – карбида бора. Основные различия рентгенограмм связаны с содержанием специальных добавок (оксида магния – рис. 1 и перхлората магния – рис. 2). Эти различия характеризуют структуру полученных образцов.

В случае добавки оксида магния различия рентгенограмм заключаются в изменении углового положения пиков карбида бора, и, соответственно, его параметров ячейки с увеличением содержания оксида магния. Также очевидно, что с увеличением содержания оксида магния (и уменьшения температуры горения) качество конечного продукта ухудшается из-за низкой скорости реакции и недостаточной гомогенизации смеси.

В случае добавки перхлората магния различия рентгенограмм заключаются в изменении параметров ячейки карбида бора, а также в увеличении полуширины пиков карбида бора с увеличением содержания перхлората. Изменение полуширины может быть связано с образованием в одном образце нескольких различных составов карбида бора или с разупорядочением его структуры.

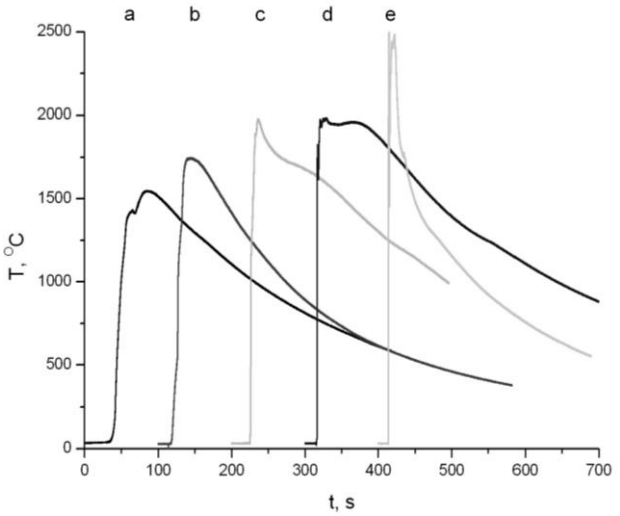


Рис. 3 Температурные профили горения (a – 35% MgO в шихте, b – 30% MgO, c – нет добавки, d – 10% $Mg(ClO_4)_2$, e – $Mg(ClO_4)_2$).

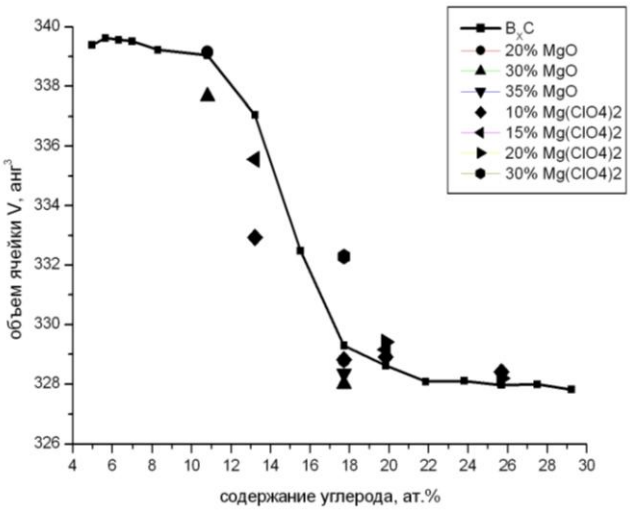


Рис. 4 Объем ячейки полученных образцов карбида бора в сравнении с данными работы [2] (черная кривая).

На рис. 3 приведены температурные профили, полученные при синтезе карбида бора с добавками оксида магния (a, b) и перхлората магния (d, e), а также без добавок (c). Видно, что температура горения изменяется (с 1500°C до 2500°C) при использовании различных добавок.

В результате были рассчитаны параметры ячейки карбида бора, полученного в различных условиях (рис. 4). Установлено, что образцы карбида бора одного состава, синтезированные при различных температурах, имеют различные параметры ячейки. Особый интерес представляет синтез карбида бора при повышенной температуре (с добавкой перхлората магния в исходную шихту), так как в этом случае изменяются не только параметры ячейки полученных образцов, но и полуширина

рентгеновских пиков, что характеризует упорядочение в структуре. Полученные данные позволяют предположить возможность различного упорядочения атомов в структуре карбида бора, а также возможность управления этим упорядочением.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность Пономареву В.И., Вершинникову В.И. и Коновалихину С.В. за их помощь в проведении экспериментов и анализе полученных данных.

Литература

1. G.H. Kwei, B. Morozin, J. Phys. Chem., 1996, 100, 8031.

2. I.D. Kovalev, V.I. Ponomarev, V.I. Vershinnikov and S.V. Konovalikhin, Int. J. SHS, 2012, 21 (2), 134.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ WO_3

Коцарева К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, kotsareva.k@gmail.com

В последнее десятилетие неуклонно растет интерес исследователей и разработчиков новых материалов к ультрадисперсным порошкам оксида вольфрама, промышленное получение которых необходимо для производства катализаторов нефтехимической промышленности; защитных покрытий с определенным набором функциональных свойств (износостойкость, твердость, жаропрочность, коррозионная стойкость), сенсорных материалов и электрохромных устройств [1]. С технологической и экономической точек зрения наиболее перспективными подходами к получению таких материалов являются «мокрые» методы синтеза [2]. Однако их реализация затрудняется в связи с высокой чувствительностью к малейшим изменениям состава реакционной смеси или режима термообработки. Целью данной работы является исследование контролируемого процесса формирования кристаллитов WO_3 с заданными размерами в интервале 10-100 нм в условиях золь-гель синтеза.

В представленной работе сообщается о синтезе модифицированным золь-гель методом ультрадисперсных порошков WO_3. Паравольфрамат аммония, $(NH_4)_{10}O_5W_{12}O_{36}\times5H_2O$, был использован в качестве источника металла, а гексаметилентетрамин (ГМТА) и N,N–диметилоктиламин (ДМОА) - в качестве стабилизаторов золя. Термообработку полученных гелей проводили при 500ºС в течение 1 ч, используя различные графики повышения температуры. Для исследования фазового состава морфологии полученных порошков были использованы рентгеновская дифракция и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

По данным рентгеновской дифракции, все порошки были хорошо окристаллизованы и на 100% состояли из WO_3 со средним размером кристаллитов 28-80 нм при доле микродеформаций, не превышающей 0.79%. Установлено, что размер и форма частиц WO_3 зависят от следующих условий синтеза: величины мольного отношения стабилизатор/металл и режима термообработки геля.

На Рис. 1 показаны графики повышения температуры прокаливания гелей-интермедиатов. При использовании режима 1 общая продолжительность термообработки составляла 6 ч, при использовании режима 2–4.5 ч.

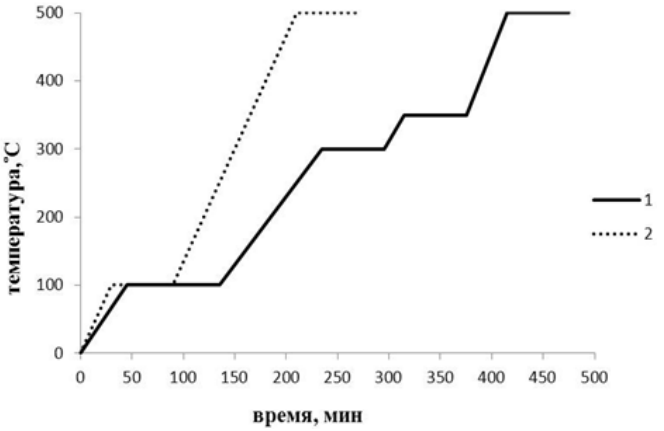


Рис. 1. Графики повышения температуры при термообработке синтезированных гелей

Результаты исследования влияния природы стабилизатора золя и величины мольного отношения стабилизатор/паравольфрамат аммония (1-6) приведены на Рис. 2. Как видно, использование ГМТА

практически во всем исследованном интервале значений мольного отношения обеспечивает формирование более высокодисперсных порошков WO_3 (28–50 нм). При этом график повышения температуры в ходе термообработки существенно сказывается только при крайних значениях величины отношения стабилизатор/паравольфрамат аммония: 1 – для ГМТА и 6 – ДМОА. В последнем случае можно отметить, что средний размер кристаллитов, расчитанный по методу Ритвельда, составляет большую величину (63 нм) за счет широкого диапазона размеров, о чем свидетельствуют микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (Рис. 3). Как видно, в порошке присутствуют наряду с относительно крупными кристаллитами (Рис. 3*а*), так называемые “круглые” кристаллиты с размерами <10 нм (Рис. 3*б*).

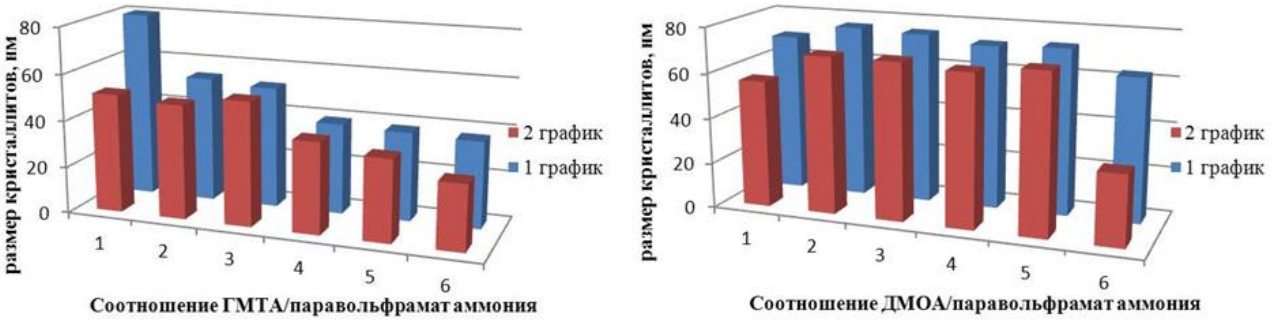


Рис. 2. Зависимость размеров кристаллитов WO_3 от величины отношения стабилизатор/паравольфрамат аммония при различных режимах термообработки

Следует отметить, что график подъема температуры 2 является более предпочтительным для достижения высокой дисперсности WO_3. Отчетливо видно, что сочетание графика 2 при термообработке и высокого значения отношения стабилизатор/паравольфрамат аммония обеспечивало самую высокую дисперсность WO_3 в эксперименте – 28–31 нм.

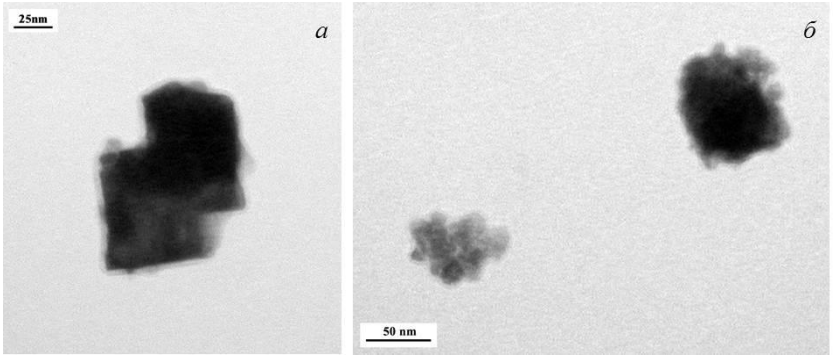


Рис. 3. Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ, порошка WO_3

Таким образом, исследованы закономерности формирования кристаллитов WO_3 в условиях модифицированного золь-гель синтеза с использованием ГМТА и ДМОА для стабилизации золей. Разработана экономичная технология получения больших количеств ультрадисперсных порошков WO_3. С помощью рентгеновской дифракции и ПЭМ показаны высокие фазовая чистота WO_3 в модификации mP32 и дисперсность.

Работа поддержана РФФИ, гранты: № 12-08-31052 мол_а и № 13-03-00350_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю Е.А. Трусовой, а также С.А. Писареву и Е.В. Шелехову за проведение инструментального анализа полученных порошков.

Литература:

1. Michael Z. Hu, Mark R. De Guire Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology: Ceramic Transactions - The American Ceramic Society: Westerville, 2003 – 296 p.

2. E.A. Trusova, K.V. Vokhmintcev, I.V. Zagainov. Wet-chemistry processing of powdery raw materials for high-tech ceramics // Nanoscale Research Letters. 2012, V.7, p. 58

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ TiC+Ti В СПУТНОМ ПОТОКЕ АЗОТА

Кочетков Р.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, rumenor@list.ru

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей TiC + Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом (спутная фильтрация), причем соотношение между TiC и Ti в смеси бралось таким (55.6 масс % TiC + и 44.4 масс % Ti), каким бы оно получалось при горении смеси Ti+0.5C, если бы продуктами реакции были TiC и жидкий титан. Интерес к изучению закономерностей горения этой системы обусловлен, прежде всего, тем, что конденсированными продуктами реакции могут являться карбонитриды титана TiC_xN_y, которые, благодаря своим физико-химическим свойствам: высоким значениям твердости, модулю упругости и химической стойкости в агрессивных средах, широко используется для производства безвольфрамовых твердых сплавов и нанесения защитных покрытий [1]. Другая причина интереса к изучению закономерностей горения этой системы связана с выяснением причин относительно низкой степени азотирования при горении порошковой смеси Ti+0.5C в потоке азота [2]. Этот результат может свидетельствовать о частичном растворении TiC(s) в жидком титане. Если бы растворение TiC(s) в жидком титане не происходило бы вообще, то продукты горения смеси Ti+0.5C в потоке аргона были бы способны гореть в потоке азота даже после остывания из-за большого теплового эффекта и высокой скорости взаимодействия титана с азотом. Для проверки этой гипотезы и были проведены эксперименты по сжиганию смесей TiC+Ti, помещенных в кварцевую трубку, в условиях продува образца азотом.

В экспериментах использовался карбид титана двух фракций мелкий, с размером частиц не более 15 мкм и крупный – до 120мкм (частицы с размерами от 15 до 120 мкм), порошок титана, марки ПТС (Средний размер частиц порошка титана составлял 50мкм.), а также азот, марки чистый. Высота засыпок варьировалась в пределах 44±3мм. При такой высоте засыпки, в зависимости от используемой шихты (мелкий или крупный карбид титана, порошок или гранулы), масса навески варьировалась в пределах от 8 до 22г.

Для повышения газопроницаемости засыпки и исключения образования плохо проницаемого слоя расплава титана в процессе горения шихты применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. Для экспериментальных исследований использовалась широкая фракция с размером гранул от 0,63 до 2 мм.

Горение образцов происходило в оригинальной экспериментальной установке, которая позволяла сжигать смесь при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения [2]. На основании покадровой обработки видеозаписей процесса горения рассчитывалась видимая скорость горения. Инициирование процесса горения осуществлялось с верхнего торца засыпки с помощью электрического импульса, подаваемого на спираль.

Экспериментальные результаты. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что продукты горения смеси Ti+0.5C в потоке аргона после остывания не способны гореть в атмосфере азота при различных способах поджига (как спиралью, так и поджигающей засыпкой из гранул Ti+0.5C высотой 1.5 см). Следовательно, при горении смеси Ti+0.5C в потоке аргона имеет место частичное или полное растворение (частичная или полная гомогенизация) TiC(s) в жидком титане.

Закономерности горения смесей из мелкого TiC. В результате проведенных исследований было установлено, что продув порошковой смеси TiC+Ti насыпной плотности спутным потоком азота при различном способе создания разности давлений на торцах образца, равным 1-2 атм. (при давлении на верхнем торце 2атм., и 1атм. на нижнем и при давлении на верхнем 2 атм. и 0 атм. на нижнем) в случае использования мелкого TiC не приводил к распространению фронта горения по смеси. Возможно, это было связано с очень низкой проницаемостью засыпки и, как следствие, малым потокам азота через смесь. Действительно, согласно проведенным измерениям значение коэффициента газопроницаемости было настолько мало, что не определялось нашими приборами.

Эксперименты показали, что гранулированная смесь TiC+Ti из мелкого TiC, в отличие от порошковой смеси такого же состава, способна гореть в потоке азота при различных способах создания перепада давления, причем скорость горения не превышает 2мм/с. Согласно данным

химического анализа содержание азота в продуктах реакции составляет 9,5% масс, что соответствует стехиометрии $TiC_{0.5}N_{0.4}$.

Закономерности горения смесей из крупного TiC. Использование карбида титана TiC более крупной фракции в исходной смеси привело к увеличению проницаемости засыпки (см. табл.1) и, соответственно, к тому, что порошковая смесь насыпной плотности оказалась способна гореть в потоке азота при разных перепадах давлений (в 1 и 2 атм). Было показано, что скорость распространения фронта зависела от способа создания перепада давлений и условий теплообмена с окружающей средой и изменялась от 0,75 до 1,25мм/с. Условия теплообмена с окружающей средой изменялись с помощью экрана из никелевой фольги.

Средняя степень азотирования согласно данным химического анализа составляет 7,5% масс, что формально соответствует следующей формуле продукта $TiC_{0.5}N_{0.32}$. Гранулирование этой смеси привело к резкому (в разы) увеличению видимой скорости горения до 4-7 мм/с в зависимости от условий эксперимента, причем скорость горения гранулированной шихты из крупного титана в разы превышает скорость горения гранулированной шихты из мелкого титана. Гранулирование этой смеси привело также к повышению степени азотирования до 10% масс, что формально соответствует следующей формуле продукта $TiC_{0.5}N_{0.44}$.

Для определения фазового состава конденсированных продуктов горения был проведен рентгенофазовый анализ, данные которого свидетельствуют о том, что в ходе синтеза помимо реакции Ti+N имеет место процесс гомогенизации – взаимное растворение TiC и TiN друг в друге с образованием карбонитрида титана TiCxNy.

Выводы. Установлено, что продув порошковой смеси из мелкого карбида титана TiC+Ti насыпной плотности спутным потоком азота не приводил к распространению фронта горения по смеси

Показано, что видимые скорости горения гранулированных смесей TiC+Ti в разы превышают скорости горения порошковых смесей того же состава и зависят от размеров частиц используемого карбида титана.

Выяснено, что скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из крупного карбида титана значительно превышает скорость горения гранулированной шихты TiC+Ti из мелкого карбида титана.

Установлено, что гранулирование смеси TiC + Ti приводит к значительному повышению степени азотирования в продуктах синтеза по сравнению с порошковой смесью.

Показано, что при горении гранулированных смесей TiC + Ti, в отличие от порошковых того же состава, в результате синтеза образуется однофазный продукт примерного состава $TiC_{0.5}N_{0.44}$, т.е. имеет место процесс гомогенизации TiC и TiN .

Список использованной литературы

1. Холлек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / пер. с нем. под ред. Левинского Ю.В. М.: Металлургия, 1988. С. 319.

2. Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.. Закономерности горения «безгазовой» системы Ti+0.5C в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2011. Т.47, №3.

Выражение благодарности: Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому, А.Г. Тарасову и Ковалеву И.Д. за активное участие в проведенных исследованиях, обсуждении полученных материалов и помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00376-а) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН (П-26_2013г).

ИСЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЛАЖНОСТИ ИСХОДНОЙ СМЕСИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ Ti+0.5C

Кочетков Р.А.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, numenor@list.ru

В данной работе проводилось исследование закономерностей горения как порошковых, так и гранулированных смесей Ti+0,5C при различном содержании влаги в исходной смеси как при продуве образца аргоном (спутная фильтрация), так и без продува.

Ранее нами для быстрогорящих СВС-систем (Ti+C, Ti+0,5C, Ni+Al и др.) было показано, что в них реализуется конвективно-кондуктивный механизм горения. В соответствии с этим механизмом, конвективный перенос тепла вызван течением слоя расплава легкоплавкого реагента под действием капиллярных сил и перепада давлений примесных газов перед и за слоем расплава, причем скорость

проникновения расплава в исходную шихту и есть скорость распространения волны горения [1]. В рамках конвективно - кондуктивной теории горения наличие влаги в составе исходной смеси можно рассматривать как источник примесных газов, сильно влияющих на скорость горения [1].

Для исключения образования плохо проницаемого слоя расплава в процессе горения шихты, который обеспечивает конвективный перенос тепла, а также сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения, применялась грануляция исходной смеси порошкообразных реагентов. В этом случае процесс растекания расплава под действием капиллярных сил был ограничен размерами одной гранулы, т.к. была искусственно нарушена сплошность пористой среды. Такой прием обеспечивал высокую проницаемость исходной шихты, как в процессе горения, так и после ее остывания, что, как предполагалось, должно уменьшить влияние выделяющихся примесных газов, в т.ч. паров воды, на скорость горения [2]. Следует отметить, что если различия скорости горения при использовании различных марок сажи связаны с различным содержанием примесных газов, адсорбированных в саже, тогда грануляция также должна нивелировать влияние марки сажи на скорость горения. Для экспериментальных исследований использовалась широкая фракция с размером гранул от 0,63 до 2 мм.

Для экспериментальных исследований порошковая смесь Ti+0,5C сначала высушивалась. Качество сушки контролировалось на анализаторе влажности Элвиз -2С. Затем, с помощью парогенератора в нее вводилось различное количество влаги (до 2%), которое контролировалось весовым методом. Взвешивание порошков осуществлялось на электронных весах с точностью измерений до 0,01г.

Горение образцов происходило в оригинальной экспериментальной установке, которая позволяла сжигать смесь при продуве газовым потоком, измерять расход и давление газа в процессе горения, а также получать видеозаписи процесса горения.

Экспериментальные результаты. При горении “сухой” порошковой смеси Ti+0.5C (сажа) без потока газа на видеозаписях процесса горения наблюдался яркий фронт, распространяющийся по смеси. В результате обработки видеозаписей процесса горения было установлено, что зависимость положения фронта горения от времени представляет собой наклонную прямую линию, а скорость горения составляет 4,1±0,4 мм/с. Рентгенофазовый анализ продуктов горения смеси Ti+0.5C (сажа) показал, что продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана.

Добавка в исходную смесь Ti+0.5C (сажа) влаги до 2 массовых процентов приводит к незначительному уменьшению скорости горения. Следует отметить, что и в этом случае по данным рентгенофазового анализа продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана. Анализ рентгенограмм показывает, что, по сравнению с “сухой” смесью, наличие влаги приводит к тому, что относительная интенсивность пиков титана в продукте реакции увеличивается примерно в два раза.

Обобщая полученные результаты, можно предположить, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение скорости горения и ухудшение условий для растекания титана, вызванные введением влаги, связаны, прежде всего, с ростом примесного газовыделения, а не с уменьшением теплового эффекта реакции. Для проверки этой гипотезы в исходную порошковую смесь вместо 2 массовых процентов влаги добавляли инертный негазифицирующийся разбавитель: 4 массовых процента карбида титана. Такое количество карбида титана было выбрано исходя из условия равенства количества тепла, необходимого для нагрева и испарения влаги, количеству тепла, необходимого для нагрева инертной добавки до температуры горения.

В результате обработки видеозаписей процесса горения смеси, содержащей 4 массовых процента карбида титана, было установлено, что скорость горения составляет 4,0 мм/с, а относительная интенсивность пиков титана в продукте реакции, аналогично случаю с введением в смесь 2 массовых процентов влаги, увеличивается.

Дальнейшие экспериментальные исследования по горению составов проводили в спутном потоке аргона, т.к. спутный поток инертного газа позволит уносить выделяющиеся в процессе горения примесные газы.

При горении “сухого” состава Ti+0,5C в потоке аргона происходила усадка смеси. По результатам обработки видеозаписей процесса горения было установлено, что изменение продольного размера образца (усадка) происходит за фронтом горения, а скорость горения “сухого” состава составляет 10 мм/с.

Добавка в исходную смесь Ti+0.5C (сажа) влаги до 2 массовых процентов приводит к уменьшению скорости горения с 10мм/с до 6,5мм/с. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из смеси двух фаз: нестехиометрического карбида титана и титана. Однако, в отличие от

образцов, сгоревших без продува, анализ рентгенограмм показал, что независимо от наличия или отсутствия влаги в составе исходной смеси при продуве засыпки аргоном, заметные изменения в относительной интенсивности пиков или смещения углов титана в конденсированных продуктах не наблюдаются.

Экспериментальные исследования по горению составов Ti+0,5C содержащих 4% масс. карбида титана в потоке аргона показали, что скорость горения составляет 8 мм/с. На видеосъемке отсутствует фронт конденсации, опережающий фронт горения, характерный для влажных смесей.

Дальнейшие исследования были проведены с применением гранулированных составов. Покадровая обработка данных видеосъемки показала, что скорость горения "сухого" гранулированного состава при отсутствии продува составляет 8 мм/с, а с продувом — 9 мм/с.

При использовании гранулированных смесей, изготовленных из «влажной» смеси, скорость горения как при наличии, так и отсутствии потока, по сравнению с гранулированными смесями из «сухой» шихты меняется слабо и находится в интервале 7 – 9мм/с. Такие близкие скорости горения гранулированных составов, по нашему мнению, свидетельствуют о том, что действительно гранулирование снижает влияние примесных газов на скорость горения. Рентгенофазовый анализ показал, что независимо от наличия или отсутствия влаги в составе исходной смеси при продуве гранулированной засыпки аргоном продукты реакции являются практически идентичными. Выход всей влаги из гранул маловероятен, т.к. в процессе сушки они капсулируются [3], т.е. они становятся практически непроницаемы для воды.

Также были проведены эксперименты по исследованию влияния различных марок сажи на скорости горения. Скорости горения порошковых смесей из разных марок сажи (П-804 и П-803) без продува аргоном различались в несколько раз (1мм/с и 4 мм/с), в то время как скорость горения гранулированных смесей из этих материалов оставалась постоянной и была равна 8,5 мм/с. Таким образом грануляция действительно позволяет нивелировать влияние примесного газовыделения на скорость фронта горения, и тем самым, позволяет получать одинаковые продукты из шихты различной влажности.

Список использованной литературы

1.Сеплярский Б.С., Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. РАН. 2004. Т.396, № 5 С. 640-643.

2. A. P. Amosov, A. G. Makarenko, A. R. Samboruk, B. S. Seplyarskii, A. A. Samboruk,I. O. Gerasimov, A. V. Orlov, and V.V. Yatsenko. Effect of batch pelletizing on a course of SHS reactions: An overview// Inter. Journal of SHS. V. 19, N 1, (2010), P. 70-77.

3.B. S. Seplyarskii, A. G. Tarasov, and R. A. Kochetkov. Influence of Granulation on Combustion of 2Ti + C Mixtures// Inter. Journal of SHS. V. 22, N 1, (2013), P. 65-67.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому, А.Г. Тарасову за активное участие в проведенных исследованиях, обсуждении полученных материалов и помощь в подготовке статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00376-а; № 12-08-01161-а)

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ДИОКСИДА ТИТАНА АКТИВИРОВАННОГО НЕПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Краев А.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук; 153045, г. Иваново, Россия, ул. Академическая, д.1, ask@isc-rac.ru

В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей (ЭРЖ), синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, алюмосиликаты, углеродсодержащие вещества, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д. Изучение свойств ЭРЖ является важным и значимым с точки зрения их практического применения в электроуправляемых устройствах, например в амортизаторах, муфтах сцепления, клапанах, тормозах. ЭРЖ представляют собой суспензии поляризуемых частиц в диэлектрических жидкостях, способные изменять свои вязкопластичные свойства при наложении внешних электрических полей, за несколько миллисекунд, переходя от состояния текучести к твердому телу. Данное явление представляет собой электрореологический эффект (ЭРЭ). Цель данного исследования заключалась в получении зависимости величины ЭРЭ и диэлектрических

характеристик в суспензиях активированного порошка TiO_2 от типа неполярных молекул активаторов, адсорбированных на поверхности наночастиц. Источником неполярных молекул служили неполярные растворители: бензол, толуол, нафталин и диэтиловый эфир. ЭРЖ на основе полидиметилсилоксана ПМС-20 содержала в качестве наполнителя 45% порошка активированного диоксида титана. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для измерения напряжения растяжения-сжатия в условиях наложения на межэлектродное пространство постоянного электрического поля напряженностью до 5кВ/мм. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра Е7-20 при комнатной температуре.

На основе характеристик электрореологического эффекта в виде напряжения при растяжении-сжатии рассчитаны величины предела текучести при различной напряженности электрического поля. Предел текучести ЭРЖ с различными наполнителями в поле напряженностью 2 кВ/мм изменяется в порядке: TiO_2-толуол > TiO_2-бензол > TiO_2-диэтиловый эфир > TiO_2-нафталин Значение предела текучести для электрореологической жидкости TiO_2-толуол составляет 40 кПа при напряженности поля 2 кВ/мм, что в 3 раза превышает электрореологический эффект в суспензии немодифицированного диоксида титана. Влияние неполярных молекул, адсорбируемых на поверхности TiO_2 является главным фактором, как для ЭРЭ так и для диэлектрических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-00639_а

Соавтор работы - Редозубов А.А.

Выражаем благодарность д.х.н проф.Агафонову А.В. и к.х.н Давыдовой О.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ НА РОСТ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛУЧАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ

Кузьмин Е. В.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, e.v.kuzmin@yandex.ru

Ультразвуковые технологии относятся к таким методам, которые позволяют создавать как новые вещества, так и изменять физико-химические свойства конструкционных материалов. Характерной особенностью практического использования ультразвука за последние годы является непрерывный рост области применения, совершенствование существующих способов и технологий, разработка современного оборудования, позволяющего значительно повысить производительность труда, снижая при этом себестоимость продукции. Не исключением является и сварочное производство, где применение ультразвуковых колебаний является перспективным и прогрессивным направлением в современной технологии. Для повышения качества соединений и работоспособности ультразвуковая обработка применяется и при других способах сварки (плавлением, контактная, трением), а также после сварки – для снятия остаточных напряжений.

Целью данной работы являлось исследование влияния ультразвуковых колебаний в условиях сварки взрывом на изменение микротвердости получаемых композиционных соединений.

Первые результаты проведенных исследований показали, что одновременное воздействие ультразвуковых колебаний на свариваемые материалы в условиях сварки взрывом оказывает существенное влияние на структуру и свойства полученных соединений по сравнению со сваркой взрывом модельных образцов без применения ультразвука.

Металлографические исследования зоны соединения стальных образцов показали, что при сварке взрывом с ультразвуковой обработкой и без нее граница соединения имеет равномерный волновой профиль по всей длине образцов с минимальным количеством оплавленного металла, сосредоточенного у вершин волн.

Результаты измерения микротвердости показали, что воздействие ультразвуковых колебаний в условиях сварки взрывом приводит к некоторому увеличению максимальных значений $H_{\square 50}$ микротвердости металла околошовной зоны, измеренной в непосредственной близости от линии соединения, как у стальных, так и медных образцов по сравнению с контрольными образцами. Максимальный рост значений микротвердости с 2320 до 2780 МПа наблюдался при сварке взрывом стальных образцов с ультразвуковой обработкой по сравнению с контрольными образцами (рис. 1); при сварке взрывом медных образцов ультразвуковой обработкой микротвердость возросла незначительно с 1750 до 1960 МПа (рис. 2).

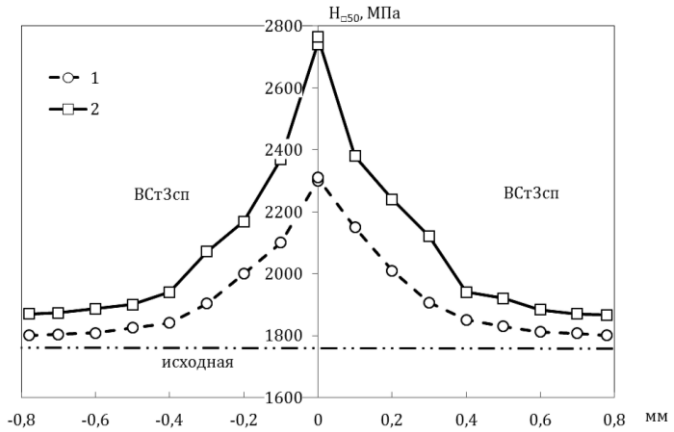
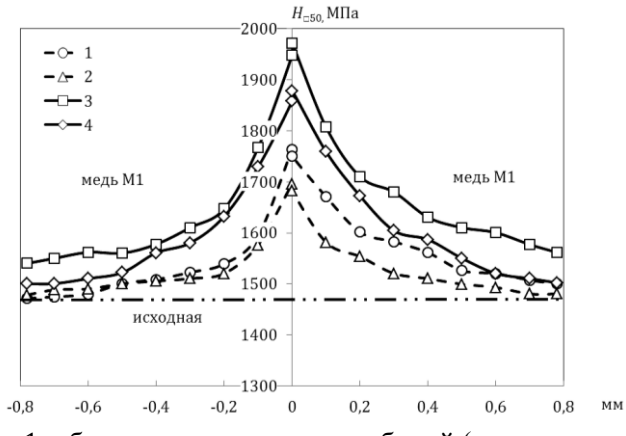


Рис. 1. Влияние схемы взрывного нагружения на максимальное значение микротвердости $H_{□50}$ в околошовной зоне стальных образцов:1 – без ультразвуковых колебаний;2 – встречно-направленные ультразвуковые колебания



1 – без ультразвуковых колебаний («верхняя граница»);2 – без ультразвуковых колебаний («нижняя граница»);3 – встречно-направленные ультразвуковые колебания («верхняя граница»);4 – встречно-направленные ультразвуковые колебания («нижняя граница»)

Рис. 2. Влияние схемы взрывного нагружения на максимальное значение микротвердости $H_{□50}$ в околошовной зоне медных образцов

Стоит отметить, что кинетическая энергия метаемой пластины в обоих случаях была одинаковая, однако ярко выраженное изменение кинетики формирования сварных соединений указывает на то, что её диссипация после соударения происходит по разным механизмам. Кроме этого, на вышеуказанные процессы, возможно, оказывает изменение размера кристаллитов в результате предварительного ультразвукового воздействия на металл.

Воздействие ультразвуковых колебаний при сварке взрывом медных образцов приводит к принципиальному изменению кинетики формирования соединения. Анализ микроструктуры контрольных образцов методами оптической и СЭМ металлографии показал, что в результате соударения вытесняемый в направлении метаемой пластины объем деформированного металла неподвижной пластины испытывает в верхней точке разделение потока от последующего соударения с метаемой пластиной, т.к. процесс идет в динамике. Часть этого потока продолжает течение в направлении вектора скорости точки контакта, а другая – в противоположном направлении с образованием зоны завихрения и локального участка оплавленного металла под гребнем волны. Оплавленный металл состоит из игольчатых дендритов, ориентированных по нормали к поверхности теплоотвода, и усадочной раковины в центре. В зоне волнообразования кристаллы вытянуты в направлении течения металла, их форма и размер определяются процессами фрагментизации, а вблизи зоны пластически деформированного металла наблюдается уменьшение размера зерна за счет процессов рекристаллизации и двойникования.

Таким образом, полученные результаты в области обработки металлов взрывом с одновременным воздействием ультразвука являются принципиально новыми, а механизм взаимодействия ударных волн с ультразвуковыми колебаниями в соударяющихся пластинах недостаточно ясен, что требует проведения детального исследования данного процесса.

Выражаю благодарность чл.-корр. РАН, заведующему кафедрой “Оборудование и технология сварочного производства” Волгоградского государственного технического университета В. И. Лысаку и к.т.н., доценту кафедры “Оборудование и технология сварочного производства” Волгоградского государственного технического университета А. П. Пееву за обсуждение полученных результатов и ценные советы.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Si_3N_4 С 7% ДОБАВКИ CaO-Al_2O_3 МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Лысенков А. С.

Россия, Москва, Учреждение Российской Академии Наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния – один из самых перспективных высокотемпературных материалов. Благодаря комплексу свойств таких как: высокая износостойкость, рабочая температура (до 1700 °С), химическая инертность и трещиностойкость, матеоиалы из нитида кремния используются в таких отраслях промышленности как аэрокосмической, металлургической, химической, электронной [1, 2, 3, 4, 5]. Из него иготавливают клапаны двигателей внутреннего сгорания, роторы турбонаддува, запорная арматура, подшипники, режущий инструмент, уплотнители и другие изделия [6, 7]. Однако получение плотноспеченной керамики на основе нитрида кремния затруднено в связи с высокой степенью его диссоциации при обжиге. Поэтому для получения плотноспеченного нитрида кремния требуются добавки, способствующие уплотнению образцов при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния.

В качестве исходного материала в данной работе использовали порошки нитрида кремния нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Технология СВС основана на инициировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния [8]. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать Si3N4 с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников. Полученные порошки могут иметь низкое содержание примесей.

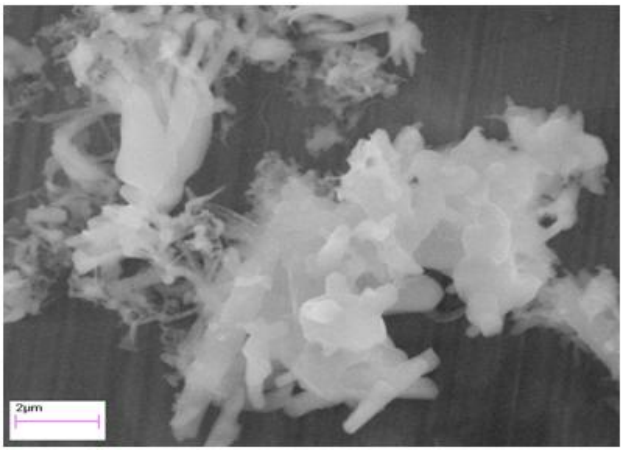


Рис.1 Фотография микроструктуры порошка нитрида кремния

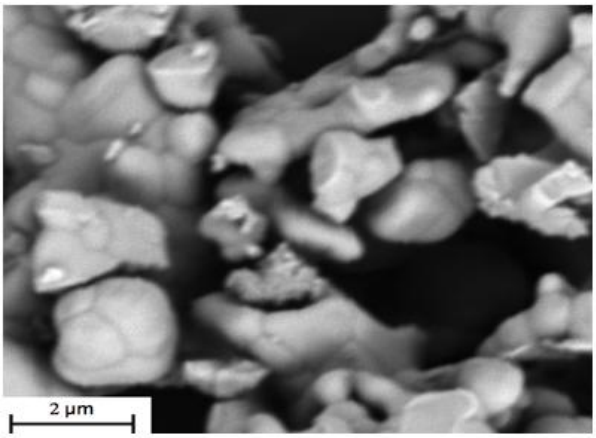


Рис.2 Фотография микроструктуры порошка добавки CaO - Al_2O_3

Порошок Si_3N_4 был представлен хорошо закристаллизованными волокнистыми частицами нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 1). Содержание α-нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 $м^2/г$. Содержание примесей: O_2=1.64 масс. %, Fe=0.023 масс. %.

В качестве спекающей была использована добавка эвтектического состава в системе CaO – Al_2O_3 [9]. Добавку получали путем смешения заранее рассчитанных количеств гидроксида алюминия и карбоната кальция. Смешение проводили мокрым способом в шаровой мельнице в течении 6 часов. Затем полученную смесь, термообрабатывали при температуре 1200 ºС и измельчали в планетарной в течение 4 часов (рис. 2).

Далее полученную добавку в системе Al_2O_3 – CaO в количестве 7 мас. % смешивали с порошком нитрида кремния. Смешение производили в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице. Затем смесь высушивали, засыпали в графитовую пресс-форму и обжигали в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) в течение 1 - 2 ч в среде азота в интервале температур 1600 - 1750 ºС под давлением до 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 40 мм.

В результате получена керамика на основе β-Si_3N_4 (рис. 3). Изучены прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от содержания добавок.

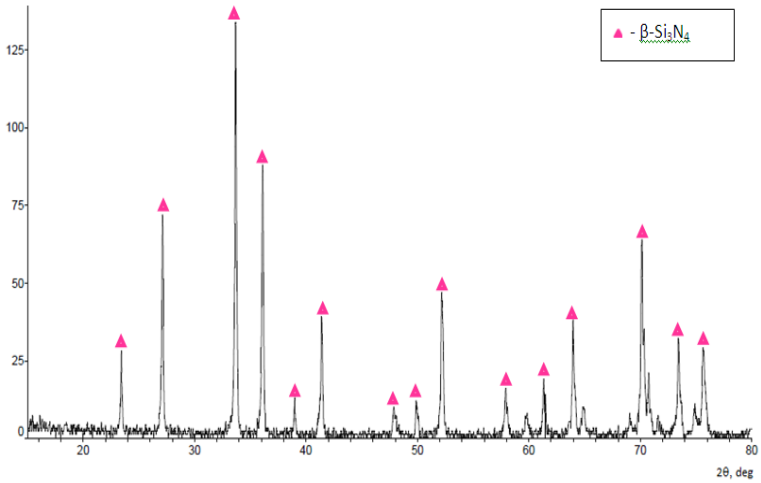


Рис 3. РФА порошков керамики, полученной методом ГПА при температуре 1750°С с 7% добавки

В результате проведенной работы получена керамика на основе Si_3N_4 со следующими характеристиками: относительная плотность до 98 %, пределом прочности на изгиб до 850 МПА, пределом прочности на изгиб при 1400 °С до 400 МПа, микротвердостью до 19 ГПа.

Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину и всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П – 7.

Список литературы

1. Y.S. Zheng, K.M. Knowles, J.M. Vieira, A.B. Lopes, F.J. Oliveira, J. Microsc. 201 (2001) 238–249.

2. I. Tsuji, S. Aoki, S.Miyazaki, Y. Hara, Y. Furuse, S. Hamada, ASME Paper 91-GT-311, 1991.

3. Miao H, Qi, L, Cui G (1995) Silicon Nitride Ceramic Cutting-Tools and their Applications. In: Low IM, Li XS (eds) Advanced Ceramic Tools for Machining Application - II Key Engineering Materials 114, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, p 135.

4. Popp M, Sternagel R, Pfeifer W, Blug B, Meier S, Wotting G, Frasseck L (2000) Hybrid- and Ceramic Rolling Bearings with Modified Surface and Low friction Rolling Contact. In: Muller G (ed) Ceramics - Processing, Reliability, Triboloy and Wear, Euromat 99 Vol 12. Wiley VCH, Weinheim, p 449.

5 Jack KH (2000) Nitrogen Ceramics for Engine Applications. In: Hampshire S, Pomoroy MJ (eds) Nitrides and Oxynitrides, Mat Sci Forum 325-326. Trans Tech Publications, Switzerland, p 255.

6. Woetting G, Frassek L, Leimer G, Schonfelder L (1993) cfi/Ber DKG 70: 287

7. Savitz M (1999) Bull Am Ceram Soc 78 No. 3: 52.

8. А.Г. Мержанов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН, 1989, 91 с.

9. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Захаров А.И., Попова Н.А., Солнцев К.А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюминатов кальция // Неорганические материалы. 2010. Т.46. № 7. С.892-896.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОНАВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРЫ ВОДОРОДА

Маркова Е.Б.

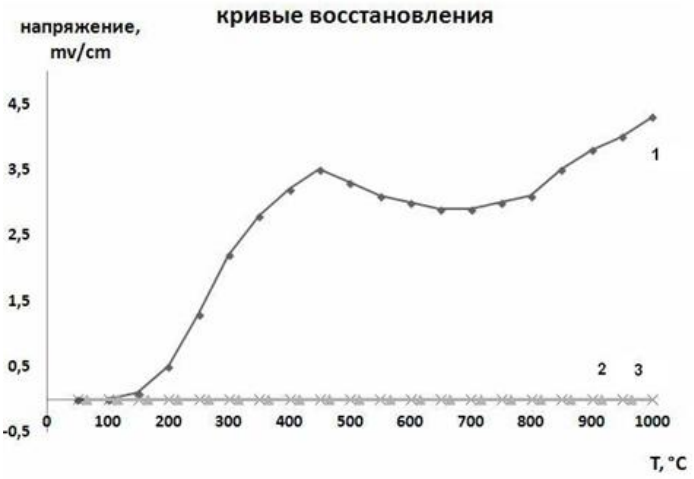
Федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов», 117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6.

В последнее время широкое распространение получил синтез активного оксида алюминия гель-методом. Метод позволяет получать оксид с высокой удельной поверхностью и заданной структуры. Так в работе [1] показаны перестройка структуры под действием растворителя. Но подбор растворителей крайне специфичен, и не может применяться к получившим популярность в последнее время аэрогелям из-за их влагонеустойчивости. Поэтому целесообразно заняться вопросом о модификации структуры аэрогельных форм оксида алюминия, которые имеют узкое распределение пор по размеру.

Исследовано влияние атмосферы водорода на нановолокнистый аэрогель оксида алюминия, полученные путем окисления алюминиевой пластинки водяным паром [2].

Методом термографического анализа было установлено изменение структуры образца при повышении температуры от 25 ^{0}C до 1000 ^{0}C. Анализ проводили в статических условиях атмосферы водорода, с эталонным образцом, не имеющим фазового перехода в исследуемой области температур. Прогревание нановолокностого оксида алюминия при этой температуре на воздухе не приводят к структурным изменениям (рис 1).

Параметры пористой структуры образцов определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, USA. Распределение пор по размеру показало, что прогревание в атмосфере водорода приводит к уменьшению пор, следовательно, к упорядочиванию системы.



1 – Al_2O_3 в атмосфере водорода;
2 – Al_2O_3 на воздухе;
3 – стандартный образец;

1.Naofumi Nagai, Kazuaki Ihara, Ayaka Itoi, Tetsuya Kodaira, Hiroshi Takashima, Yukiya Hakuta, Kyoko K. Bando, Naotsugu Itoh and Fujio Mizukami Fabrication of boehmite and Al2O3 nonwovens from boehmite nanofibres and their potential as the sorbent J. Mater. Chem., 2012, 22, 21225

2.O. K. Krasil’nikova, A. S. Pogosyan, N. V. Serebryakova, T. Yu. Grankina, and A. N. Khodan Synthesis of Carbon Nanomaterials with Porous Alumina as a Template. Protection of Metals, 2008, Vol. 44, No. 4, P. 362–366 Русский журнал.

Автор выражает благодарность: научному руководителю Ю.М. Серову, д.х.н., профессор, зав. кафедрой РУДН научным консультантам О.К. Красильниковой, к.х.н., вед.н.с. ИФХЭ РАН; В.В. Курилкину, к.х.н., доцент РУДН

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКАЕМОСТИ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Парницкий А.М.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,Минск, Беларусь, europacorp@tut.by

Введение. В последние годы в мировой промышленности растет производство и применение лезвийных режущих инструментов из синтетических сверхтвердых материалов (СТМ) - кубического нитрида бора (КНБ) и поликристаллических алмазов при существенном расширении областей использования этих инструментов. Эти принципиально новые как по технологии изготовления, так и по условиям эксплуатации инструментальные материалы позволяют вести обработку со скоростями резания на порядок более высокими, чем твердые сплавы. Наиболее значимые тенденции в современной технологии обработки резанием, такие как высокоскоростная и высокопроизводительная обработка, замена шлифования лезвийной обработкой для деталей высокой твердости, микрообработка поставили задачу увеличения эксплуатационных характеристик поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ), прежде всего твердости, трещиностойкости и термостойкости. В таких условиях резко возрастает потребность в новых, более эффективных материалах на основе алмаза и КНБ для изготовления формообразующего и лезвийного инструмента [1].

Существующие в настоящее время поликристаллические сверхтвердые материалы (ПСТМ) получают либо путем спекания порошков алмаза или КНБ без связующих в условиях сверхвысоких

давлений, что значительно удорожает их производство, либо спекают при более низких давлениях и температурах со связующими, уступающими по своим прочностным свойствам алмазу и КНБ. Такие материалы зачастую не обладают необходимыми физико-механическими характеристиками, что ограничивает их область применения. Поэтому важной проблемой в современном инструментальном производстве является создание композиционных ПСТМ, в которых алмазные зерна находились бы в износостойкой матрице, обеспечивающей высокую прочность связи с частицами алмаза.

Ввиду того, что КНБ является кристаллографическим аналогом алмаза с близким параметром решетки, но с более низким барьером начала пластического течения в условиях высоких давлений и температур, представляется перспективным использование в качестве тугоплавкого связующего субмикро- и микрочастиц КНБ. Известно также [1], что КНБ сравним по твердости с алмазом, а по термостойкости и химической инертности существенно его превосходит, что также будет способствовать расширению области практического применения разрабатываемого материала.

Цель работы. Цель работы заключается в изучении спекаемости в условиях высоких давлений и температур микропорошков алмаза и КНБ и исследовании особенностей структуры и фазового состава полученного материала.

Исходные материалы и методики исследований. В качестве исходных материалов использовали микропорошки алмазов статического синтеза АСН 14/10 производства ЗАИ ПО "Кристалл" (г. Гомель), а также микропорошки КНБ с размерами частиц 0,5- 2 мкм, полученные в ОИМ НАН Беларуси.

Термобарическую обработку шихты на основе микропорошков СТМ выполняли в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» при давлениях 5,0– 6,0 ГПа в диапазоне температур 1600– 2000^{o}С. Для оценки давления в камере синтеза использовали метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия пресса и давления полиморфного превращения в реперном веществе, в качестве которых применяли Bi. Контроль температуры проводили с помощью хромель-алюмелевой и платина-платинородиевой термопар. Для управления заданными параметрами спекания (длительность и мощность нагрева, а также усилие нагружения) использовался контроллер, разработанный на базе PC-совместимой промышленной рабочей станции.

Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы “Bruker” D8 ADVANCE в Cu-K_{α} излучении в автоматическом режиме съемки. Фазовый и полуколичественный анализ дифрактограмм выполнен в программном обеспечении «EVA» в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data. Определение периода кристаллической решетки, размеров кристаллитов, каждой структурной составляющей порошков выполнено в программном обеспечении Diffrac «TOPAS». Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT–206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме исследовали морфологию поверхности и излома полученных образцов.

Экспериментальная часть. На первом этапе была приготовлена рабочая шихта на основе микропорошков алмаза и КНБ. Шихту перемешивали в баночном смесителе в течение 3-х часов, после чего в нее добавляли связующее на основе водного раствора ПВС. Далее в стальной пресс-форме из шихты прессовали образцы высотой 4 мм и диаметром 3 мм, которые отжигали при температуре 120 ^{o}С в течение 1 часа. На рисунке 1а представлена структура компакта на основе исходной шихты после отжига.

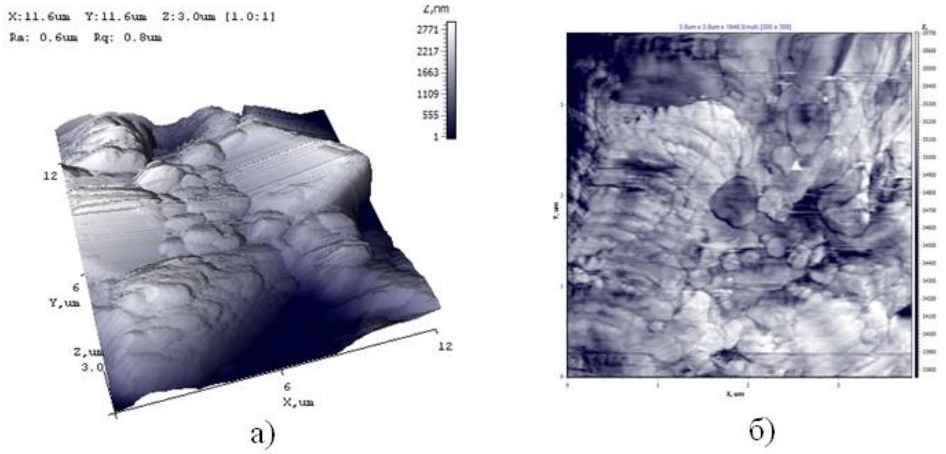


Рис. 1 Структура материала на основе микропорошков алмаза и КНБ. а) исходная прессовка; б) материал после спекания при давлении 5,5 ГПа

Из проведенного анализа было установлено, что компоненты шихты перемешаны между собой равномерно, более крупные алмазные зерна окружены более мелкими частицами КНБ. Рентгеноструктурный анализ показал отсутствие в шихте после перемешивания примесей иных фаз, кроме алмаза и КНБ.

На втором этапе проводили термобарическую обработку полученных прессовок. Были получены цилиндрические образцы высотой 3 мм и диаметром 2,6 мм. Атомно-силовая микроскопия излома образца, спеченного при температуре 2000 ^{o}C (рисунок 1б) показала, что размеры частиц алмаза остались прежнем уровне, при этом на поверхности алмазных зерен наблюдаются полосы сдвига, а размеры субзерен, обладающих огранкой, составляют около 100 нм. Заметного роста зерен КНБ в материале также не произошло. По границам зерен алмаза и КНБ видны инородные включения размерами 30 -50 нм. Рентгеноструктурный анализ спеченных образцов показал, что при указанных режимах термобарической обработки в течение 15 с, графита и гексагонального нитрида бора в материале не обнаружено. При увеличении времени термобарического спекания образцов свыше оптимального происходит частичная графитизация алмаза, что фиксируется по появлению линий графита на рентгенограммах.

Выводы

1. Определены условия спекания под давлением образцов на основе микропорошков алмаза и КНБ, при которых не происходит рекристаллизации зерен СТМ.

2. Показано, что при увеличении времени термобарического спекания образцов свыше оптимального происходит частичная графитизация алмаза.

Выражение благодарности. Хочу выразить искреннюю благодарность моим научным руководителям, академику НАН Беларуси, д.т.н., проф. Витязю Петру Александровичу и д.т.н. Жорнику Виктору Ивановичу, а так же научному консультанту, к.т.н. Сенютю Владимиру Тадеушевичу за всестороннюю помощь в проведении научных исследований и анализе достигнутых результатов в работе.

Список литературы

1.Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. – Минск: Бел. наука, 2005. – 359 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА КИНЕТИКУ УСАДКИ

Порталов М.Н.

Российская Федерация, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, maksimpo1989@mail.ru

Вопросы эффективной консолидации нанопорошков остаются все еще не до конца исследованными. Одной из причин, препятствующей формированию контакта между частицами, могут быть объёмные изменения при фазовых превращениях, которые зависят от размера частиц, и при приближении к наномасштабам становятся существенными. Целью данного исследования было изучение влияния нанодисперсных порошков никеля и железа на кинетику усадки.

Технологический процесс синтеза нанодисперсных порошков железа и никеля включал следующие основные стадии: получение гидроксидов из солей $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ путём добавления осадителя NaOH, затем осуществлялась промывка осадка 1%-ным водным раствором лимонной кислоты и вакуумная фильтрация, далее производилась дегидратация гидроксидов, и в конце гидроксиды восстанавливались в токе атмосферы осушенного водорода при температурах 450 ^{0}C и 500 ^{0}C.

Размеры истинных частиц, входящих в конгломераты, рассчитывали по значениям удельных поверхностей - средний размер частиц никеля был 23-40 нм, железа - 32-54 нм.

Исследования кинетики усадки смесей порошков карбонильного железа (90 %) и восстановленного из гидроксида нанопорошка железа (10 %), нанопорошков железа и никеля, карбонильного никеля и железа проводились на термомеханическом анализаторе Setaram (Франция). Нагревание порошков производили в атмосфере аргона под нагрузкой 0,07 МПа, со скоростью нагрева 5 град/мин. Содержание кислорода в порошках не превышало 5 мас.%,.

Исследование кинетики усадки порошка никеля карбонильного при 900 и 1100 ^{0}C показали, что усадка происходит интенсивно при нагреве до температуры спекания и продолжается при

изотермических выдержках, в отличие от усадки порошков железа, где усадка значительно сокращается при изотермических выдержках. Следовательно, можно предположить более высокую концентрацию устойчивых дефектов структуры, сформированных в никеле. Кроме того, линейная усадка при 1100 ^{0}C составила 25 %, что намного больше, чем в порошке железа, в котором процессы усадки сопровождаются фазовыми превращениями, тормозящими сокращение объема. Усадка порошков карбонильного железа начиналась при 500 ^{0}C и сокращалась при изотермических выдержках, общая усадка составила около 6%. При исследовании кинетики усадки нанодисперсного порошка железа в интервале температур 500-800 ^{0}C (порядка 0,3Т плавления железа) наблюдали торможение усадки, вызванное, очевидно, рекристаллизационными процессами, сопровождающимися поворотом частиц. Исследование кинетики усадки нанодисперсного порошка никеля при 900 и 1100 ^{0}C показали, что усадка наиболее интенсивно происходит при нагреве до температуры спекания и продолжается при изотермических выдержках. Линейная усадка при 900 - 1100 ^{0}C составила 50 %, что в 2 раза больше, чем в карбонильном никеле. Анализ результатов показал, что для активации спекания нанопорошка железа целесообразно нагрев производить с более высокой скоростью для подавления межчастичной рекристаллизации и релаксации дефектов структуры на ранних этапах спекания.

Нанодисперсные порошки никеля были использованы для активации спекания порошковых карбидосталей и элинваров без приложения давления до плотности 98-99 % и свойствами, не уступающими литым сплавам.

Выражаю благодарность д.т.н., проф. Оглезневой С.А РАН. и. к.т.н., доц. Каченюку М.Н. за консультирование по теме доклада.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-31521 мол_а.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ

Рыжова С. М.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, mvpol@vstu.ru

Сложные ароматические полиэфиры – полиарилаты являются перспективными термопластами конструкционного назначения. Взрывное прессование (ВП) представляет собой высокоэнергетический процесс нагружения материалов и является перспективным способом получения заготовок из труднопереработываемых термостойких полимеров. В результате такой обработки в них происходят глубокие структурные и фазовые превращения, которые существенно влияют на свойства получаемых материалов.

В качестве исследуемых материалов применялись сложные гетероцепные полиэфиры на основе двухатомных фенолов и ароматических дикарбоновых кислот – полиарилаты ДВ и Ф-1 в виде порошков с насыпной плотностью 0,3-0,4 Мг/м^3. Мелкодисперсный порошок перед взрывной обработкой подвергался сушке при температуре 100-120 ^{0}C (для ДВ) и 150-160 ^{0}C (для Ф-1) с целью удаления влаги и летучих, приводящих к резкому ухудшению прочностных характеристик. ВП порошков полиарилатов осуществлялось скользящей ударной волной (УВ) давлениями 0,67-3,8 ГПа. Для сравнения были получены образцы полиарилатов статическим прессованием (СП) при давлении 0,7 ГПа. С целью повышения плотности и достижения необходимого уровня физико-механических свойств обработанные взрывом образцы полиарилатов были подвергнуты спеканию в свободном состоянии при температуре 260 ^{o}C (для полиарилата ДВ) и спеканию под давлением при температуре 320 ^{o}C (для полиарилата Ф-1).

Исследование теплофизических характеристик и деформируемости в широком интервале температур проводилось методом термомеханического анализа (ТМА). Для проведения ТМА использовался прибор ТМИ-1, обеспечивающий измерение и регистрацию деформаций, возникающих при одноосном сжатии, которое осуществлялось через пуансон с фиксированной нагрузкой 0,5 Н и скоростью нагрева 3 град/мин.

Термомеханические исследования полиарилатов ДВ (рис. 3) и Ф-1 (рис. 4) показали, что ход термомеханических кривых (ТМК) после ВП давлениями 0,67-3,8 ГПа и спекания при оптимальных температурах одинаков для всех значений давления взрывного воздействия (рис. 3 и 4, кривые 2-4) и не отличается от хода ТМК после СП (рис. 3 и 4, кривые 1). Но ВП приводит к смещению температур стеклования на 30-35 ^{o}C в область более высоких температур, что связано с увеличением межчастичного взаимодействия и возможной упорядоченностью структуры полиарилатов при

взрывной обработке и подтверждается значительно меньшей деформацией полимеров в области температуры стеклования. В результате ВП давлением 0,67 ГПа и последующего спекания полиарилатов температура стеклования достигает наибольшего значения (250 °С для ДВ и 310 °С для Ф-1). Повышение давления взрывного воздействия до 2,2-3,8 ГПа способно вызвать в полимерной прессовке более высокий уровень напряжений, деструкцию полимера и др., снижающие межмолекулярное взаимодействие и плотность прессовок, что приводит к некоторому снижению температуры стеклования до 245 °С у полиарилата ДВ и 305 °С у полиарилата Ф-1. Также наблюдается значительное увеличение деформируемости получаемых материалов в области температур стеклования (табл. 1 и 2). Полученные данные ТМА подтверждают, что оптимальной является взрывная обработка полиарилатов ДВ и Ф-1 при давлении 0,67 ГПа. Термомеханические характеристики полиарилатов после различных обработок приведены в таблицах 1 и 2.

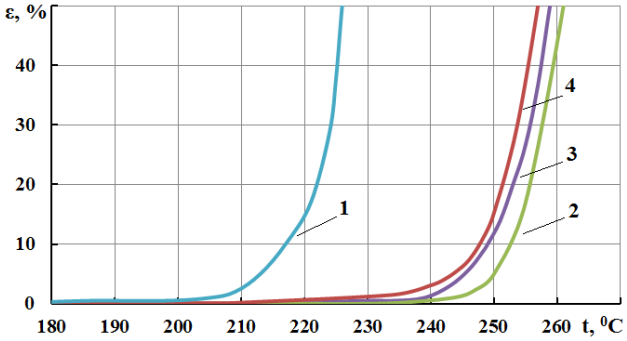


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилата ДВ после СП (1) и ВП при давлениях: 2 – 0,67 ГПа; 3 – 2,2 ГПа; 4 – 3,8 ГПа (температура спекания 260 °С)

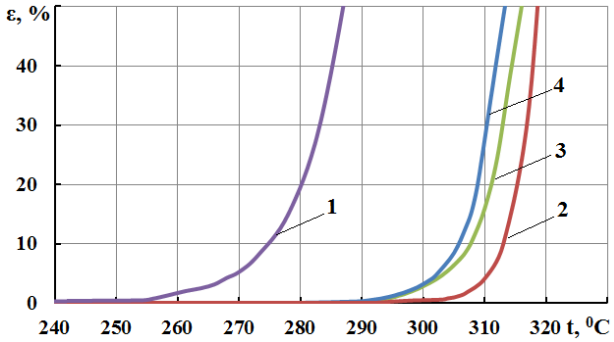


Рис. 2. Термомеханические кривые полиарилата Ф-1 после СП (1) и ВП при давлениях: 2 – 0,67 ГПа; 3 – 2,2 ГПа; 4 – 3,8 ГПа (температура спекания 320 °С)

Таблица 1.

Термомеханические характеристики полиарилата ДВ после различных видов обработки (температура спекания 260 °С)

Обработка	Давление прессования, ГПа	$t_р$, °С	Относительная деформация (%) при температурах, °С				
			210	220	230	240	250
СП	0,7	215	2,6	14,8	-	-	-
ВП	0,67	250	0,1	0,1	0,1	0,5	4,9
	2,2	245	0,1	0,1	0,5	1,3	11,8
	3,8	245	0,1	0,2	1,3	3,1	15,4

Таблица 2.

Термомеханические характеристики полиарилата Ф-1 после различных видов обработки (температура спекания 320 °С)

Обработка	Давление прессования, ГПа	$t_р$, °С	Относительная деформация (%) при температурах, °С				
			270	280	290	300	310
СП	0,7	275	5,3	19,4	-	-	-
ВП	0,67	310	0,1	0,1	0,1	0,5	4,1
	2,2	305	0,1	0,1	0,3	2,9	16
	3,8	305	0,1	0,1	0,5	3,2	27,8

Таким образом, взрывная обработка с последующим спеканием при 260 °С в свободном состоянии полиарилата ДВ и спеканием под давлением при температуре 320 °С полиарилата Ф-1 приводит к уменьшению их термической деформируемости и повышению температуры стеклования, что свидетельствует об улучшении теплостойкости полимеров. Применение высоких давлений ВП (от 2,2 до 3,8 ГПа) вызывает снижение теплостойкости и повышение деформируемости полиарилатов.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору Нине Александровне Адаменко за участие в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00344

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА NITITA ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Сергиенко К.В.

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

Используемый на сегодняшний день сплав нитинол в производстве медицинских изделий типа «стент», положительно отличающийся наличием эффекта формы памяти и механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, обладает явным недостатком в виде выделения ионов никеля, токсичных для организма [1-5]. Не смотря на незначительный выход никеля, возникает возможность попадания в организм вредоносных ионов тяжелых металлов в небезопасном количестве. Данный недостаток можно устранить заменой нитинола на NiTiTa, выход ионов никеля в котором не наблюдается вовсе.

Была предложена технология получения тонкой проволоки NiTiTa, состоящая из нескольких этапов. (рис. 1)

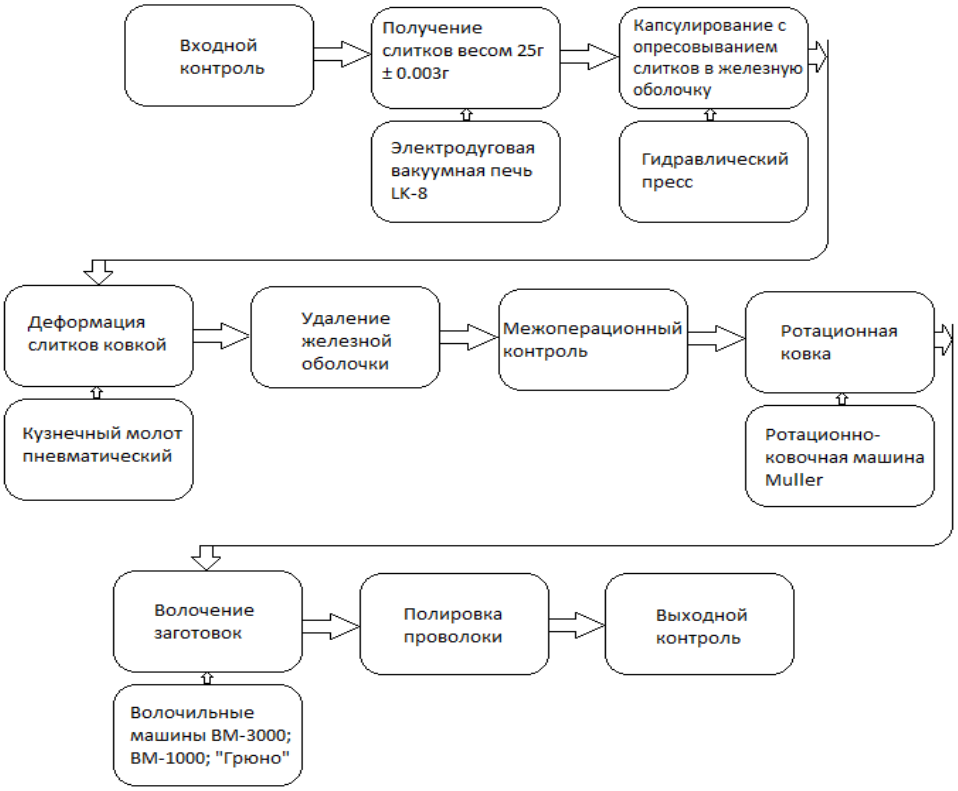


Рис.1 Этапы получения тонкой проволоки NiTiTa

1) На первом этапе получают слитки по 25 г. Плавка сплавов проводится в семилуночном медном водоохлаждаемом поддоне на электродуговой вакуумной печи LK-8 с нерасходуемым электродом в среде избыточного давления гелия или аргона при ~1,8 атм., что обеспечивает точный состав по всему объему слитка;

2) Проводится капсулирование слитков в железную оболочку для защиты от действия окружающей среды;

3) После капсулирования проводится обработка металла давлением (ковка) в режиме нагрева $\geq 900^0$C (в зависимости от содержания Ta), в результате чего, слиток деформируясь, постепенно приобретает заданную форму и размер (8x8 мм^2).

4) Ротационная ковка слитков проводится на ротационно-ковочной машине Muller после прокатки в интервале температур $\geq 650^0$C (шестикратная замена вставок-наковален), с конечным диаметром от ~ 8 мм до 4÷4,5 мм. При этом размер зерна сплавов составляет 50÷100 мкм.

5) Волочение заготовок с Ø 4÷4,5 мм до проволоки диаметром 280 мкм осуществляли последовательно на волочильных машинах ВМ-3000; ВМ-1000; ″Грюно″ опытного производства ИМЕТ РАН по следующим режимам:

a) волочение с Ø 4÷4,5 мм до 2,5 мм с подогревом $\geq 700^0$C перед фильерой.

b) волочение с Ø 2÷2,5 мм до 1,5 мм с подогревом $\geq 500^0$C перед фильерой.

c) уменьшение диаметра проволочных заготовок с 1,5 мм до 0,40 мм осуществляется с частыми промежуточными отжигами ($\geq 500^0$C с выдержкой 40÷60 мин) и дальнейшее волочение с подогревом перед фильерой $\geq 500^0$C.

d) дальнейшее волочение заготовок с Ø 0,4 мм до 0,28 мм осуществляется без подогрева, только с промежуточными отжигами до пропуска их через холодные фильеры.

Получаем проволоку диаметром 0,28 мм, с равномерным составом, для изготовления медицинских изделий типа «стент»

Список литературы

1.Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.

2.Новиков И.И., Рощупкин В.В., Кольцов А.Г., Ляховицкий М.И., Покрасин М.А., Минина Н.А., Чернов А.И., Соболь Н.Л., Севостьянов М.А. Акустические свойства никелида титана.// Перспективные материалы, 2012, №5, 95-99.

3.Насакина Е.О., Баикин А.С., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т., Солнцев К. А. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе // Деформация и разрушение материалов, 2013. № 1. С. 14-23.

4.Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Курганова Ю.А. Теория и практика повышения надежности и работоспособности конструкционных металлических материалов. Ульяновск:УлГТУ, 2010. - 268 с.

5.Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Беларус. навука, 2011. –283с.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, Б.А. Гончаренко и М.А. Севостьянову.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5, программы ОХНМ РАН ОХ-2 и при поддержке программы РФФИ № 13-03-12218 и ГК № 14.512.11.0101.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ.

Стриканов Д.А.

Объединённый институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия, strikanov23@gmail.com

В последние годы к наноструктурированному диоксиду циркония проявляется огромный интерес в связи с его уникальными прочностными, термическими, химическими, электрическими свойствами и возможностями его широкого применения в науке и технике. Этот материал перспективен при создании термостойких покрытий, сенсоров, катализаторов, твердых электролитов, солнечных батарей и др. [1,2].

Нанодиоксид циркония получают, в основном, химическими методами. Наряду с ними развивается и физические методы, такие как лазерная абляция и импульсный электрический разряд в жидкости, демонстрирующие некоторые преимущества в сравнении с химическими методами [3,4]. Однако таких исследований еще недостаточно.

В настоящей работе автор представляет результаты синтеза нанодиоксида циркония методом лазерной абляции циркониевой мишени в деионизованной воде излучением лазера на парах меди (ЛПМ). Средняя мощность ЛПМ ~ 10–12 Вт, длительность импульсов – 20 нс, частота следования 10 кГц.

Техника лазерной абляции металлов в жидкости детально описана в ряде оригинальных статей и обзоров [5,6].

Оптические характеристики полученных коллоидных растворов анализировались абсорбционно-спектральным методом в диапазоне от 195 до 600 нм на спектрофотометре СФ-46 с автоматизированной системой обработки данных. Структура и состав твердой фазы, выделенной из коллоидного раствора, исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (линия K_α меди). А также анализировались по спектру комбинационного рассеяния на двойном монохроматоре КСВУ-23. Определение формы и размеров наноструктур проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S405A (по стандартной методике).

На рис.1 представлен спектр оптического поглощения коллоидного раствора, содержащего частицы диоксида циркония. Высокий уровень поглощения во всем диапазоне (195-600 нм)

свидетельствует о наличии фрактальных структур. В рентгеновском дифракционном спектре присутствуют линии моноклинной (m-фазы) и тетрагональной (t-фазы) модификаций диоксида циркония. Средний размер фаз составляет порядка 40-70 нм. Процентное соотношение фаз изменяется в зависимости от длительности облучения.

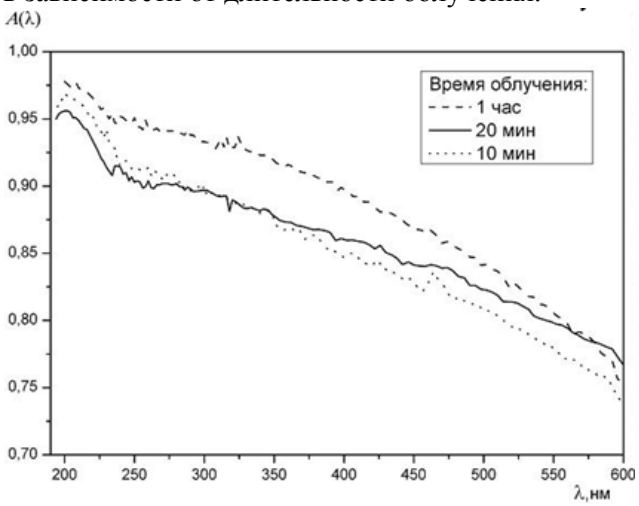


Рис. 1. Спектр поглощения A(λ) коллоидного раствора, полученного после лазерной абляции мишени из циркония в зависимости от времени лазерного облучения.

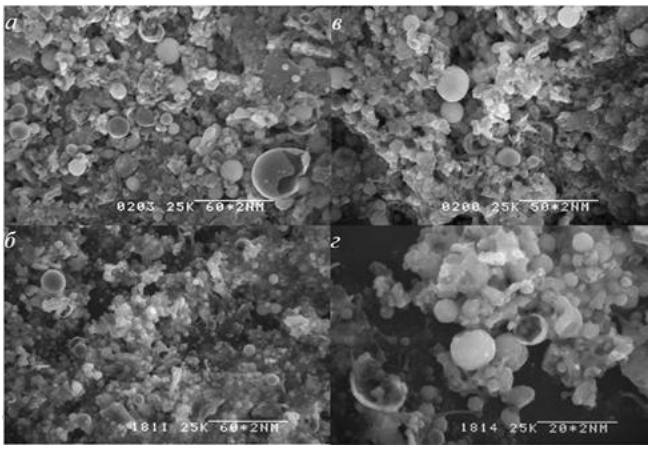


Рис.2. СЭМ картина структур участка поверхности препарата, полученного после лазерной абляции мишени из циркония. а,в – время облучения 20 мин, б,г – 180 мин. Обозначение на фотографиях (B *C NM) расшифровывается как ($B*10^{C}$ нм).

На рис. 2 (а, б, в, г) приведены снимки твердой фазы коллоида. Она состоит из агрегатов, сложенных из округлых частиц, а также фрагментов частиц. Диаметры частиц лежат в диапазоне от нескольких десятков нанометров до 1–2 мкм. Размеры агрегатов уменьшаются с увеличением длительности лазерного воздействия на мишень. Крупные и мелкие фрагменты округлых частиц позволяют сделать вывод, что, по крайней мере, значительная их часть представляет собой полые микробаллоны (рис. 2б, 2г). Спектры различных мод колебаний m-фазы лежит в диапазонах ~ 187–194 $см^{-1}$, 218 $см^{-1}$, t-фазы – 260–269 $см^{-1}$, 430–470 $см^{-1}$ (рис.3).

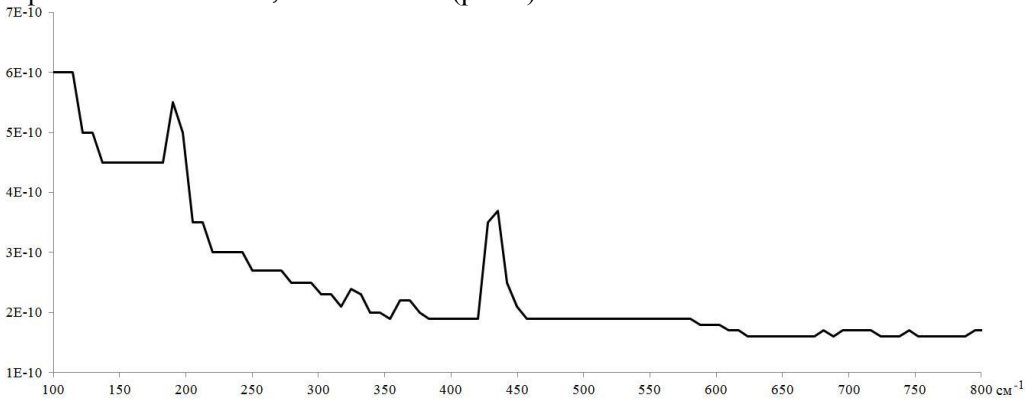


Рис. 3 Спектр комбинационного рассеяния.

Таким образом, представленные экспериментальные данные, демонстрируют возможность получения наноструктур диоксида циркония различных форм и состава в зависимости от режима обработки лазерным излучением металлической мишени.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Карпухину В.Т.

Литература.

1.Kazemi F.,Arianpour F.,Malek-Ahmadi S.,Sohrabi S., Rezaie H.,Saberi A. A novel method for synthesis of metastable tetragonal zirconia nano powder at low temperatures//Ceramics-Silikáty. – 2011. – V. 55, – P. 26.

2.G.Cao.Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London: Imperial College Press. – 2004. – P. 47.

3.K. Geethalakshmi, T. Prabhakaran and J. Hema. Dielectric Studies on Nano Zirconium Dioxide Synthesized through Co-Precipitation Process // Engineering and Techn. – 2012.–V. 64. – P. 179.

4.Liangrong Li, Wenzhong Wang. Synthesis and characterization of monclinic ZrO2 nanorods by a novel and simple precursor thermal decomposition approach// Solid State Commun.– 2003.–V.127. – P.639.

5.Karpuhin V. T., Malikov M. M., Val'yano G. E., Borodina T. I., Gololobova O. A. Investigation of the characteristics of a colloidal solution and its solid phase obtained through ablation of zinc in water by high power radiation from a copper vapor laser// High Temperature. – 2011.–V. 49. –P. 681.

6.Yang G. W. Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals// Progress in Materials Science. –2007. – V. 52. – P. 648.

ВЫРАЩИВАНИЕ САПФИРОВЫХ ВОЛОКОН СПОСОБОМ СТЕПАНОВА

Стрюков Д.О.

Россия, Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, stryukov@issp.ac.ru

Благодаря уникальному комплексу физических свойств (высокая температура плавления, большой диапазон оптического пропускания, высокие твердость, прочность, стойкость к термоудару, химическая инертность, теплопроводность, радиационная прочность, гибкость и т.д.)сапфировые монокристаллические волокна являются перспективным материалом для их использования в качестве средств доставки лазерной энергии, световодов для контроля уровня радиации и температуры в активной зоне реактора, эффективных армирующих компонентов в высокотемпературных композитах.

В ИФТТ РАН разработана методика группового выращивания из расплава сапфировых волокон диаметром менее 200 мкм. Решение технически очень сложной задачи формирования и поддержания диаметра волокна в процессе выращивания сводилось не только к оптимизации скоростей выращивания и температурных режимов в зоне кристаллизации, но и к использованию новых подходов к конструкции формообразующих устройств и системе контроля за состоянием фронта кристаллизации. Уменьшение диаметра сапфирового волокна существенно усложняет процесс его выращивания из-за уменьшения вклада поверхностного натяжения мениска расплава, обеспечивающего условия устойчивого роста. Это ведет к значительному снижению температурного диапазона в зоне кристаллизации при одновременном сужении диапазона скоростей вытягивания.

Для осуществления контроля диаметра волокна и предотвращения переохлаждения межфазной границы в процессе выращивания была разработана автоматическая система управления с использованием датчика веса [1]. На основе численного решения уравнения Лапласа исследованы профильные кривые малых менисков расплава и построены поверхности зависимостей высоты мениска от внешнего статического давления и радиуса формообразователя.

Параллельно с анализом весового сигнала проводилась визуализация процесса выращивания с помощью цифровой камеры высокого разрешения для получения дополнительной информации о состоянии условий в зоне кристаллизации, Рис. 1.

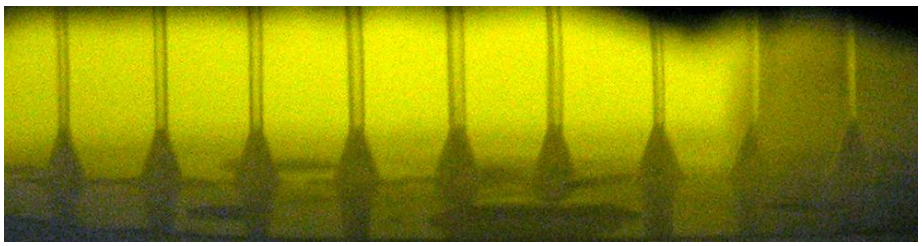


Рис. 1. Групповое выращивание сапфировых волокон диаметром менее 200 мкм.

Отдельное внимание уделялось разработке системе стабилизации диаметра волокон, предотвращающая их колебания в восходящем газовом потоке тепловой зоны, что позволило существенно повысить оптическое пропускание выращиваемых волокон.

1.N.V.Abrosimov, V.N.Kurlov, S.N.Rossolenko. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2003, **46**, 1-57.

Выражение благодарности: Научному руководителю к.т.н, зав.лаб. Курлову В.Н. Россоленко С.Н.,

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИК ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ СТРУЖКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТИЙ

Трифонов Ю.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный индустриальный университет», xrikx@mail.ru

Оптимальный диапазон механических свойств определил широкое применение алюминиевых сплавов в промышленности. Увеличение объема использования алюминиевых сплавов предопределяет образование большого количества отходов, требующих утилизации или рациональной переработки. На машиностроительных предприятиях при обработке резанием масса металлической стружки может составлять около 10% от массы обрабатываемых деталей. [1].

Утилизация и переработка алюминиевой стружки является сложной и трудоёмкой задачей. Низкая насыпная плотность снижает производительность плавильных агрегатов, большая поверхность стружки приводит к повышенному угару и окислению содержащихся в стружке легирующих элементов. Большое количество масла и эмульсии на стружке увеличивают содержание газов в будущем сплаве. [1] Для последующего рационального использования алюминиевую стружку, не смоченную охлаждающей жидкостью, следует подвергать грохочению, дроблению, магнитной сепарации, сушке и брикетированию. Актуально переплавлять только брикетированную алюминиевую стружку.

Все перечисленные этапы подготовки стружки к эффективной переработке, требуют наличия дорогостоящего оборудования и предполагают сложные технологические схемы утилизации. [2]

Ситуация значительно усложняется, если речь идёт о стружке из алюминиевого сплава, содержащего литий. Стружку, содержащую литий, нельзя смешивать с другими видами стружки, так как наличие лития в химическом составе сплавов, не содержащих литий, категорически недопустимо. Требуются специальные устройства для переплавки, поскольку даже незначительное содержание лития в сплаве может вызвать детонацию. Все перечисленные аспекты требуют поиска нового актуального способа утилизации такой стружки.

Метод химического диспергирования, широко применяемый в Московском государственном индустриальном университете для получения нанодисперсных оксидных порошков, можно рассматривать как уникальный метод утилизации алюминиевой стружки, содержащей литий. Имеющийся положительный опыт диспергирования силуминов и сплавов алюминия с магнием показал, что керамики из получаемых в результате диспергирования порошков, имеют очень высокие значения механических свойств. [3,4]

Применение данного подхода позволяет решить сразу две важных для машиностроения проблемы – утилизировать простым способом стружку алюминий-литиевого сплава без потери дорогостоящего исходного сырья и получить конструкционную керамику с принципиально новым диапазоном свойств.

В настоящей работе была проанализирована способность к применению химического диспергирования в качестве способа утилизации стружки из сплава В-1469 с дальнейшим получением исходного оксидного порошка для изготовления керамики.

Химический состав исследуемого сплава был изучен методом спектрального анализа на спектрометре МФС-10. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемого образца

Элемент (% по массе)	***Li***	***Ag***	***Zn***	***Cu***	***Mn***	***Fe***	***Mg***	***Si***	***Ni***	***Cr***
В - 1469	*1,5*	*0,5*	*0,1*	*5*	*0,1*	*0,3*	*0,06*	*0,03*	*0,1*	*0,1*

Полученный химический состав действительно соответствует химическому составу сплава В-1469. Наличие таких элементов, как Li,Ag,Zn,Cu,Mn,Fe,Ni,Cr позволяют предположить, что полученный в результате диспергирования порошок будет иметь сложный фазовый состав. Такой состав напрямую скажется на физико-механических свойствах готового образца.

В результате химического диспергирования, отмывки методом декантации и дальнейшего высушивания осадка на воздухе, был получен порошок серого цвета, хорошо уплотняемый и сыпучий. Соотношение оказалось таковым, что из 1 кг стружки получалось 1,3 кг порошка.

На данный момент проведен предварительный анализ фазового состава порошка, полученного в осадке, который требует дополнительного уточнения и проанализированы его реологические свойства. В продолжении работы будет уточнен фазовый состав порошка, изготовлены керамические образцы и изучены их свойства.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с помощью дифрактометра ARL X'TRA. В составе порошка определены следующие фазы: $Al(OH)_3$ - Gibbsite, $Al(OH)_3$ – Bayerite, $Al(OH)_3$ – Nordstandite, $LiAl_2(OH)_7 \times H2O$.

Очевидно, что данный порошок относится к алюмооксидному. После изотермической выдержки порошка в печи вероятно превращение гидрооксидов в оксиды.

Реологические свойства полученного порошка оценивали по времени истечения заданного количества порошка (6 см3) через отверстие диаметром 5 мм стальной воронки, а также по углу естественного откоса. В таблице 2 приведены его основные свойства.

Таблица 2

Свойства полученного порошка

Критерий текучести $K = \rho1/\rho2$, отн. ед.	Критерий уполтняе-мости $\delta = \rho_2-\rho_1$, г/см3	Степень утряски $S = \delta/\rho_1*100$, %	Время истечения из воронки τ, сек.	Угол естественного откоса α, °
0,81	0,15	23	7	30

Проведенный мокрый ситовой анализ позволил предположить, что 70% исследуемой навески относится к фракции с размерным фактором менее 20 мкм.

Таким образом, полученный порошок соответствует показателям, описанным в работе [4]. Из полученного порошка может быть изготовлен высококачественный керамический материал. Способ химического диспергирования может быть рассмотрен как высокоэффективный метод утилизации алюминиевой стружки, содержащей литий, с последующим получением высококачественного алюмооксидного порошка.

Автор выражает особую благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Шляпину А.Д., научному консультанту работы доц., к.т.н., Иванову Д.А., к.т.н. Омарову А.Ю.

Список литературы

1. Сбор и переработка металлической стружки. – М.: Машиностроение, 1980. -120 с., Алексеенко А.В.

2. Автоматическая линия переработки металлической стружки. Потапов, В.В. Экология и промышленность России. -2006. -№11 - С. 18-21

3. Изучение порошков гидроксида алюминия, полученных методом химического диспергирования алюминия и его сплава. Шляпин А.Д., Омаров А.Ю., Хайри А.Х., Трифонов Ю.Г. Новые огнеупоры. – 2012. - № 10 – С. 27 – 32.

4. Физико-механические свойства нового керамического материала А.Д. Шляпин, В.В. Рыбальченко, Д.А. Иванов, А.Х. Хайри, А.Ю. Омаров. Машиностроение и инженерное образование. 2011. № 4. С. 31-35

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ Fe-Cr-Co МАГНИТОТВЕРДОГО ПОРОШКОВОГО СПЛАВА

Устюхин А.С.

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

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии, а также обладают довольно редким сочетанием высоких магнитных свойств с пластичностью и коррозионной стойкостью. Деформируемые магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co используются, главным образом, для производства малогабаритных постоянных магнитов. Высокая пластичность обеспечивает возможность изготовления деталей сложной формы и использования в условиях высоких ударных и вибрационных нагрузок. Можно констатировать, что

проблеме получения постоянных магнитов из Fe-Cr-Co магнитотвердых сплавов методами порошковой металлургии уделялось недостаточно внимания. Из литературы известно всего несколько работ и патентов, в которых было показано, что постоянные магниты, полученные методами порошковой металлургии, практически не уступают по своим магнитным гистерезисным свойствам магнитам, полученным методами плавки и литья [1]. При этом в перспективе метод порошковой металлургии производительнее и экономически выгоднее, поскольку в литейном производстве используют низкопроизводительный процесс шлифования для снятия литейных припусков, что нередко сопровождается значительным браком (достигающим 10 % от загрузки) из-за механических разрушений.

Существенным недостатком порошковых магнитотвердых сплавов является остаточная пористость. Пористость негативно сказывается в первую очередь на магнитных свойствах материала. Но насколько сильно её влияние в частности в сплавах системы Fe-Cr-Co – сказать сложно, поскольку эта область мало изучена. Пористость магнитотвердых материалов можно понизить путем повышения температуры и времени спекания. Например, в предыдущих исследованиях удавалось получать образцы магнитотвердых сплавов системы Fe-Cr-Co с пористостью около 2–4 % при температуре спекания 1420 ºС в течение 2,5 часов [2,3]. Уровень магнитных свойств этих образцов соответствовал ГОСТу. Тем не менее, стоит отметить, что такая температура высока для оборудования, которое используется на предприятиях. Проблема снижения температуры спекания изделий, получаемых методами порошковой металлургии, всегда остро стоит перед технологами, т.к. её успешное решение позволяет экономить потребляемые энергоресурсы, продлевать срок службы технологического оборудования, используемого в процессе спекания, улучшать условия труда обслуживающего персонала.

В данной работе было исследовано влияние температуры спекания на пористость и магнитные свойства сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si (% масс.), который в свою очередь является составной частью матрицы планирования экспериментов по исследованию магнитных гистерезисных свойств сплавов системы Fe-Cr-Co-Mo-W. Смешивание исходных порошков проводили в турбулентном смесителе С 2.0, прессование осуществляли на ручном прессе в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Сырые прессовки имели относительную плотность около 75-78%. Спекание проводили в вакуумной шахтной печи при различных температурах, но одинаковом времени выдержки. Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Оказалось, что при повышении температуры до 1350 ºС включительно, плотность порошковых спеченных образцов постепенно растет. При дальнейшем увеличении температуры спекания значения плотности практически не изменяются и находятся в диапазоне 7,89 – 7,93 г/см^3. Магнитные гистерезисные свойства сплава измеряли на гистерезисграфе Permagraph L. Оказалось, что, несмотря на постепенное увеличение пористости, магнитные свойства сплавов, спеченных при более низких температурах вплоть до 1300°С, наоборот, улучшаются. Для образцов, спеченных при 1420°С: B_r = 1,07 – 1,15 Тл, H_c = 53 – 57 кА/м, (ВН)max = 23 – 28 кДж/ м^3, тогда как для образцов, спеченных при 1300°С: B_r = 1,09 – 1,16 Тл, H_c = 57 – 59,5 кА/м, (ВН)max = 28,8 – 33,2 кДж/м^3. При понижении температуры спекания до 1200°С показатели магнитных свойств немного ухудшаются, но в целом остаются на хорошем уровне. Дальнейшее понижение температуры до 1150°С приводит к резкому падению магнитных гистерезисных свойств. Можно сказать, что получен магнитотвёрдый материал с умеренным содержанием кобальта, который по своим магнитным гистерезисным характеристикам не уступает и даже превосходит Fe-Cr-Co магнитотвёрдый сплав 30Х23КА (ГОСТ 24897-81), и который возможно получать методами порошковой металлургии на оборудовании, существующем на предприятиях, выпускающих порошковые постоянные магниты из магнитотвердых сплавов системы Fe-Ni-Al-Co-Cu (Алнико). Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что содержание хрома в поверхностном слое меньше, чем в объеме образца, при этом разница становится существенней с увеличением температуры спекания и достигает максимума при 1420°С. В связи с чем, в сплаве, спеченном при 1420°С, возникает довольно серьезная неоднородность по составу, а это в свою очередь отрицательно влияет на магнитные характеристики материала. Можно сказать, что для данной системы этот процесс сказывается сильнее на магнитных свойствах, нежели пористость.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-08-31373.

Автор выражает благодарность Алымову М.И.,Левинскому Ю.В. и Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Список литературы

1. Ряпосов И.В., Шацов А.А. Особенности легирования, структура и свойства порошкового магнитотвердого сплава с повышенными эксплуатационными характеристиками. Перспективные материалы, 2009, №1, с. 57-61.

2. Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., А. И. Миляев Влияние кремния и молибдена на магнитные гистерезисные свойства магнитотвердого порошкового сплава 22Х15КА. Известия вузов «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2011, № 4, с. 54.

3. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Влияние легирования и режима спекания на магнитные гистерезисные свойства Fe-Cr-Co порошкового сплава. Физика и химия обработки материалов, 2011, №3, с. 34-38.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ W-Ni-Fe В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА И СВОЙСТВА КОМПАКТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Фадеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, fadeevandrei@gmail.com.

Плазмохимический синтез – наиболее универсальный и эффективный способ получения нанопорошков элементов, их неорганических соединений и композиций [1-2]. Сочетание возможностей плазмохимического синтеза нанопорошков с новейшими технологиями их консолидации позволяет создавать наноструктурные материалы и изделия на их основе с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Одним из возможных приложений метода плазмохимического синтеза нанопорошков является создание нанокристаллических тяжелых псевдосплавов W-Ni-Fe (W – 90-97 мас. %) с повышенными эксплуатационными характеристиками, предназначенных, в частности, для использования в условиях высоких статических и динамических воздействий [3].

Выполнены исследования синтеза наноразмерных композитов W – Ni (3.5 мас.%) – Fe (1.5 мас. %) при восстановлении смеси порошков оксидов металлов (WO_3 + NiO + Fe_2O_3) в потоке водородно-азотной плазмы (20 об. % водорода) в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением. По результатам электронной микроскопии (TEM, SEM) конечный продукт W-Ni-Fe состоит из наночастиц с размером в диапазоне от 10 до 150 нм. (рис. 2а). Наночастицы имеют преимущественно сферическую форму. На поверхности частиц имеется покрытие толщиной порядка единиц нанометров (рис. 2б), являющееся сплавами Ni-Fe (Ni_3Fe), Ni-W ($Ni_{17}W_3$). Содержание общего кислорода в полученных нанопорошках не превышает 1.5 мас. %. Присутствие кислорода является серьезным препятствием для последующих процессов компактирования. Было исследовано влияние восстановительной обработки получаемых порошков. При температуре 600°C после выдержки в среде водорода в течение 1 часа содержание кислорода уменьшалось до 0.6 мас.%, а удельная поверхность нанопорошка изменялась от 4.5 до 2.8 $м^2$/г. При температуре 800°C - до 0.2 мас.% (удельная поверхность - 1.8 $м^2$/г), а при 1000 °C - до 0.009 мас.% (удельная поверхность - 0.5 $м^2$/г).

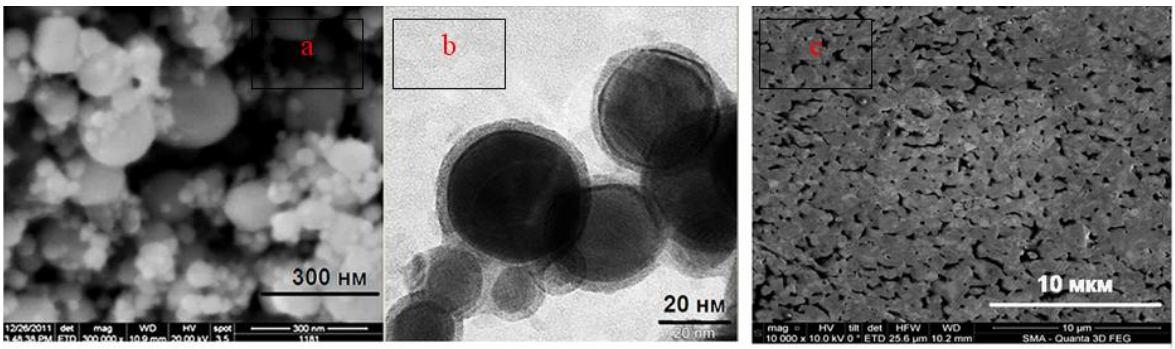


Рис.2 Микрофотографии (SEM, TEM) нанопорошка W-Ni-Fe (а,б) и тяжелого сплава на его основе (с)

Получение плотных компактов с высокой плотностью из нанопорошков невозможно без использования специальных методов их консолидации. Компактирование металлических композиций вольфрамовых псевдосплавов выполнено методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, Spark Plasma Sintering, SPS) на установке Dr.Sinter Model-625 производства SPS Syntex Inc. Ltd., Япония, в НИФТИ ННГУ. Параметры спекания образцов псевдосплавов W-Ni-Fe композиции

изменялись в следующих диапазонах: приложенное давление 30÷70 МПа; температура спекания 1040 ÷1050°С; скорость нагрева от 25 до 100°С/мин; изотермическая выдержка от 5 до 15 минут.

В качестве исходного сырья для спекания использовали нанопорошок W-Ni-Fe композиции, полученный в плазменном реакторе, а так же порошок, подвергнутый дополнительной термообработке в среде водорода при 1000°С. На рисунке 2с представлена микрофотография образца, спеченного при 1000°С. Образец имеет в основном однородную структуру, аномальный рост зерна не наблюдается, зерна имеют размер 100÷300 нм. Однако в структуре встречаются области неоднородности, наблюдаются «расщелины» различной природы. Из полученных экспериментальных данных по компактированию образцов псевдосплавов W-Ni-Fe следует, что увеличение давления приводит к повышению плотности, а увеличение продолжительности выдержки приводит к снижению плотности из-за начала твердофазного растворения компонентов системы. Уменьшение скорости нагрева образцов при процессе усадки также приводит к повышению плотности. Полученные значения плотности компактных образцов W-Ni-Fe находятся в диапазоне от 15.4 до 17.6 г/см^3. Для получения максимально высоких физико-механических свойств компактов необходимо продолжить исследования ЭИПС наноразмерных порошковых композиций W-Ni-Fe, используя совокупность всех параметров, управляющих процессом в сочетании с предварительной термообработкой нанопорошков.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Цветкову Ю.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Алексееву Н.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Список литературы:

1. Lu Jia, Francois Gitzhofer Nano-Particle Sizing in a Thermal Plasma Synthesis Reactor, Plasma Chem Plasma Process (2009) 29, pp. 497–513.

2. Bulk Nanostructured Materials, (Eds. M.J. Zehetbauer, Y. T. Zhu), Wiley, 2009, 736 p.

3. В.Н.Чувильдеев, А.В.Нохрин, Г.В.Баранов, А.В.Москвичева, Ю.Г.Лопатин, Д.Н.Котков, Ю.В.Благовещенский, Н.А.Козлова, С.В.Шотин, Д.А.Конычев, А.В.Пискунов. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных вольфрамовых псевдосплавов, Физика твёрдого тела, Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2, (2010), с. 47–59.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Федотов М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mikle_fed@mail.ru

В данной работе исследован способ получения нанодисперсных магнитных модификаций оксидов железа. Из всего спектра железных оксидов и оксигидроксидов наибольший интерес представляют магнитные фазы γ-Fe_2O_3 и Fe_3O_4. Магнитные наночастицы находят все большее применение при решении различных проблем науки и техники. Они используются в медицине, электронике, металлургии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве[1], а также в ядерной энергетике для цементации борсодержащих жидких радиоактивных отходов атомных электростанций [2]. Для получения соответствующих магнитных фаз был выбран двухстадийный химико-металлургический способ получения, основанный на восстановлении искусственно полученного сырья [3].

Для восстановления исходного сырья (оксигидроксид железа FeOOH) в данной работе использовался активированный уголь. Измельченный порошок активированного угля добавлялся в полученный коллоидным способом оксигидроксид железа β-FeOOH, а затем нагревался в специальной установке до 600 °С.

Проведено исследование зависимости состава продуктов восстановления исходного сырья от условий протекания процесса синтеза наночастиц оксида железа. В исходный порошок оксигидроксида железа, высушенный при 120 °С в течение 5 часов в вакуумном сушильном шкафу, добавлялось различное количество активированного угля. После процесса восстановления образовывалась смесь из оксидов железа и аморфного углерода в виде сажи. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов показал наличие двух фаз оксидов железа: магнетита (Fe_3O_4) и гематита (α-Fe_2O_3). Однако спектр магнетита очень схож со спектром маггемита (γ-Fe_2O_3), что делает

практически невозможным различие этих фаз при ренгеноструктурном анализе. Мессбауэровская спектроскопия позволяет решить данную проблему, а результаты анализа показывают, что в полученном порошке присутствует также фаза маггемита. Таким образом, порошок представляет собой смесь магнетита (Fe_3O_4), маггемита (γ-Fe_2O_3) и гематита (α-Fe_2O_3). Соотношение магнитных фракций (магнетит и маггемит) и немагнитного гематита зависит от условий протекания процесса синтеза. При остывании полученного порошка на воздухе процентное содержание гематита увеличивается, что является следствием быстрого окисления нагретого магнетита на воздухе. Внутри установки доступ кислорода затруднен, поэтому содержание гематита меньше. При увеличении содержания угля в исходной смеси доля магнитных фаз увеличивается по отношению к немагнитному гематиту. Однако большое количество угля приводит к образованию сажи, которая оседает на частицах оксида железа. Уменьшить количество сажи в конечном составе порошка можно за счет увеличения температуры отжига, однако это может привести к росту частиц оксидов железа в результате спекания.

Таким образом, исследования показали, что данным способом можно получать наноразмерные магнитные порошки оксидов железа восстановлением активированным углем.

Выражение благодарности.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, д.т.н. Коваленко Л.В.

Литература:

1. Фолманис Г.Э., Коваленко Л.В. // Ультрадисперсные металлы в сельскохозяйственном производстве. М.: ИМЕТ РАН, 1999. 80 с.

2. Горбунова О.А., Камаева Т.С. Физические и химические способы регулирования свойств цементных компаундов с борсодержащими жидкими радиоактивными отходами // Физика и химия обработки материалов, 2013, №1.- с. 69-76.

3. Федотов М.А. Исследования процесса получения оксида железа. // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 2012, с. 351.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgAl_6O_{10}$-$\gamma Al_2O_3$

Хрущёва А.А.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение наукиИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; anastasiya.xr@gmail.com

Получение мелкозернистой керамики для эндопротезирования с улучшенными эксплуатационными свойствами, такими как: прочность, трещиностойкость, износоустойчивость – задача, требующая массы сил и вложений [1]. Одним из основных условий получения керамики с размером зерна меньше 5 мкм и узким распределением по размерам является использование ультрадисперсных порошков. Ранее мы сообщали о получении ультрадисперсных порошков $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0,03<x<0,155$) [2]. Также является важным использовать смеси с высокой химической гомогенностью, для чего нами разработан способ получения нанопорошков с помощью поэтапного нанесения на Al_2O_3 второго и третьего компонентов смеси. Настоящая работа направлена на получение с помощью модифицированного золь-гель метода однородной порошковой композиции состава $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgO$-$Al_2O_3$, предназначенной для получения мелкозернистой керамики медицинского назначения. Композиты на каждом этапе изучали с помощью комплекса инструментальных методов: рентгеновская дифракция (РФА), адсорбция-десорбция N_2, диффузионная аэрозольная спектрометроскопия (ДАС), а также просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Разработанная смесь имела следующий состав (вес.%): 21,0 $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$, 24,5 $MgAl_6O_{10}$ и 54,5 γ-Al_2O_3. В качестве источников металлов использовали хлорид цирконила, а также нитраты магния, алюминия и церия. Соли металлов растворяли в деионизованной воде при перемешивании и подогреве на магнитной мешалке, и затем стабилизировали золи моноэтаноламином (МЭА) при отношении МЭА/ΣMe = 1. Полученный гель-интермедиат прокаливали при 900°C в течение 2,5 ч.

На первом этапе получали ультрадисперсный порошок γ-Al_2O_3, который, по данным рентгеновской дифракции, был представлен шпинелями cF56 и cF16 с размером кристаллитов 3-10 нм. На втором этапе получали Mg-содержащий золь, стабилизированный МЭА, и наносили его на приготовленный ранее γ-Al_2O_3. Затем полученную систему прокаливали при 500°C в течение 1 ч. По данным рентгеновской дифракции, полученный таким образом композит имел размер кристаллитов 3-

7 нм (Рисунок 1). На полученный композит на заключительном этапе наносили твердый раствор состава $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$, используя разработанную ранее методику [2]. Полученный продукт прокаливали при 500°С в течение 1 ч.

По данным рентгеновской дифракции (Рис. 1), полученный порошок был представлен тетрагональной модификацией tP6, а также шпинелями вида cF56 и cF16 в весовом соотношении 21,0 $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/ 24,5 $MgAl_6O_{10}$/ 54,5 γAl_2O_3. Средний размер кристаллитов, согласно расчету по формуле Селякова-Шерера, составлял 1-10 нм.

С помощью ДАС было установлено, что средний размер микрогранул составлял 25-35 нм. Данные просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 2) согласуются с данными рентгеновской дифракции.

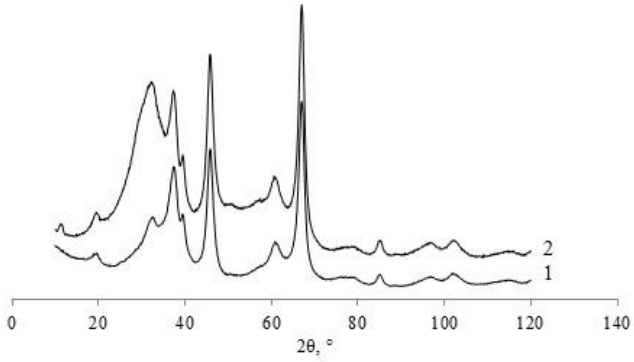


Рис.1 Дифрактограммы порошков: *1* - $MgAl_6O_{10}$-γAl_2O_3 и *2* - $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/ $MgAl_6O_{10}$-γAl_2O_3

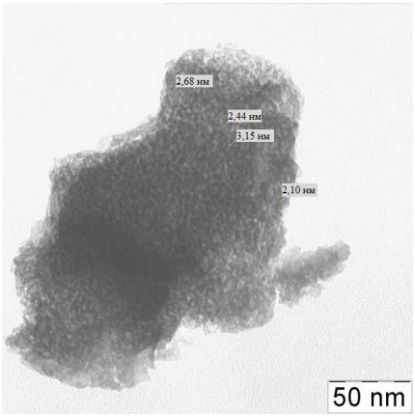


Рис. 2 Микрофотография порошка $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/ $MgAl_6O_{10}$-γAl_2O_3

Результаты адсорбции-десорбции N_2 показали, что полученный ультрадисперсный порошок имел удельную поверхность 49 $м^2/г$ и размер мезопор 3-4 нм.

Таким образом, предлагаемый подход к получению однородной порошковой смеси перспективен и позволяет получать порошки состава приемлемого для материалов медицинского назначения.

Автор выражает благодарность научным руководителям Трусовой Е.А. и Белоусову В.В., а также Шелехову Е.В., Куцеву С.В., Вохминцеву К.В. за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 13-03-00-350 и № 12-08-31052 мол_а.

[1] M.C. Corrêa de Sá e Benevides de Moraes, C.N. Elias; J.D. Filho; L.G. de Oliveira. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. Mater. Res., Vol. 7, №4, (2004) pp. 643-649,

[2] E.A. Trusova, A.A. Khrushcheva, K.V. Vokhmintcev. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics. Journal of European Ceramic Society. Elsevier, № 32, (2012) pp. 1977-1981.

ТЕКСТУРИРОВАНИЕ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Шашкеев.К.А.

Россия, ИМЕТ РАН, shashkon@yandex.ru

В работах [1, 2, 3] были выявлены и охарактеризованы основные особенности высокотемпературного окисления массивных (минимальный геометрический параметр больше 1 мм) титановых преформ. Была показана встречная диффузия титана и кислорода через образующийся слой керамики. В свою очередь, наличие встречной диффузии должно сказываться на структуре формирующейся в процессе окисления керамики. В данной работе представлены результаты изучения структурирования оксидной керамики, получаемой при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ.

Кислород диффундирует через образующуюся в процессах окислительного конструирования керамику в молекулярном виде по Кнудсеновскому механизму [4]. При этом поры микронных размеров, которые можно увидеть на рис.1,, связаны между собой цепочкой наноразмерных пор.

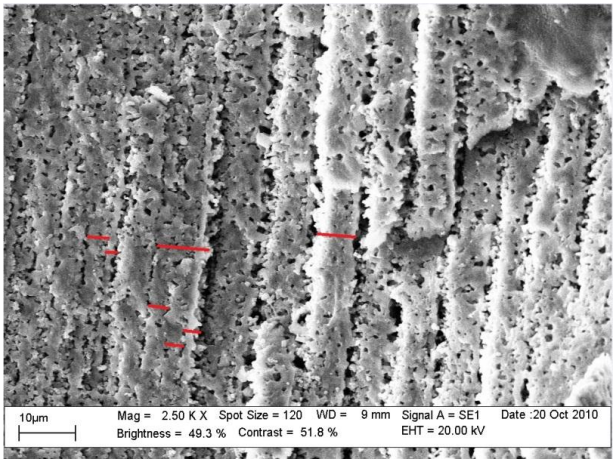


Рис.1. Снимок с РЭМ керамики, образующейся на титановой преформе.

Навстречу движению молекулярного кислорода происходит диффузия титана через образующийся оксидный слой, что приводит, в частности, к зарастанию пор. Предположение о диффузии титана через керамический слой подтверждается наличием текстурирования керамики по толщине образца. На рис.2 представлены дифрактограммы, снятые с различных сечений образца.

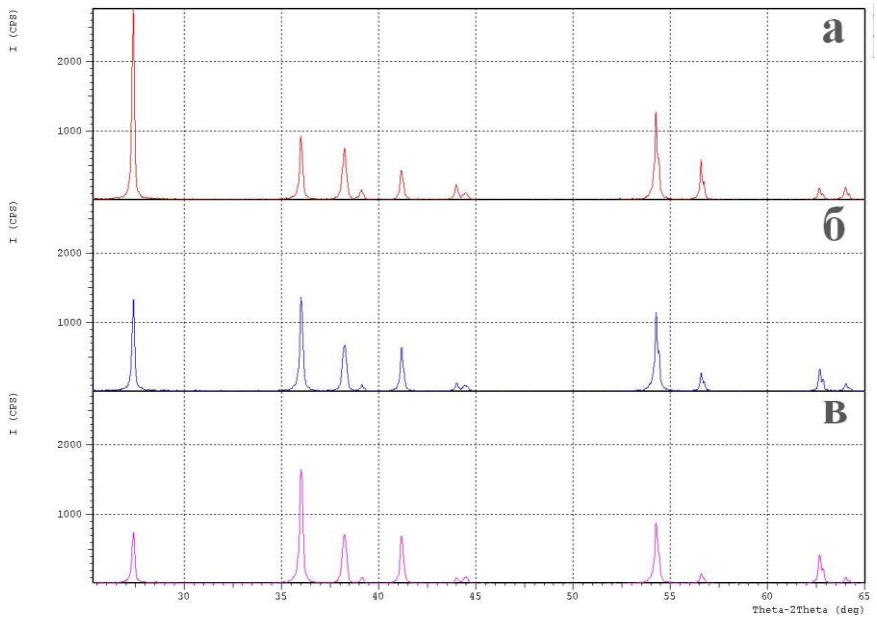


Рис.2. Дифрактограммы монолитного ОКТК-рутила, полученного при Т=875 ºС окислением титановой преформы в течение 670 ч. снятые на границе с кислородом (а) и металлом (в), в средней части образца (б).

Максимальное текстурирование наблюдается у поверхности металла, где происходит наиболее интенсивный транспорт титана. Далее по толщине керамического образца поток ослабевает за счет частичного окисления в порах, что подтверждается зарастанием последних в процессе окисления. Согласно литературным данным [5], в структуре рутила наряду с нормально заполненными октаэдрами [TiO_6], существуют по меньшей мере столько же «пустых» октаэдров из кислородных ионов [O_6], лишь незначительно отличающихся по форме и размерам от нормальных, заполненных ионами титана. Эти незаполненные кислородные октаэдры также образуют колонки, вытянутые вдоль оси С кристалла. По этим своеобразным каналам возможна диффузия ионов титана. Полученные в данной работе результаты по усилению пика, отвечающего отражению от плоскости (101), и уменьшению интенсивности отражения от плоскости (110), находятся в полном согласии с литературными данными. В результате направленности потока ионов титана через керамический слой к поверхности происходит преимущественный рост керамики вдоль направления оси С кристалла, что на рентгенограммах проявляется в усилении отражения от плоскости (101), направленной под углом 57,24 ° (для идеальной решетки рутила) к оси С, и уменьшении отражения от плоскости (110), параллельной оси С.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в процессах окислительного конструирования происходит формирование не только формы образца, но и его структуры.

Литература

1. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П., Неорганические материалы, 2004, том 40, №8, с.1-5.
2. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П., Неорганические материалы, 2008, том 44, №8, с. 969–975.
3. Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Стецовский А.П. Доклады Академии наук, 2008, т. 422, № 5, с. 267 -270.
4. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2012, т. 78, № 3, с. 44-46.
5. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов, М., Металлургия, 1970, 320 с.

Благодарность: автор выражает благодарность научному руководителю академику К.А. Солнцеву.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КОНФИГУРАЦИИ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Штейнман А.Э.

Россия, ИСМАН РАН, alex@steinman.ru

СВС-экструзия является уникальным процессом позволяющим осуществлять пластическое деформирование твердых и тугоплавких материалов. Происходит это за счет сочетания СВС и обработки давлением - экструзии. СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез, позволяет нагреть материал до высоких температур за счет экзотермической реакции, то есть без приложения внешнего нагрева, что обеспечивает твердый материал пластичными свойствами, и таким образом дает возможность для осуществления экструзии - продавливания материала через матрицу. В результате такого процесса получают длинномерные изделия из твердых материалов (карбиды, бориды, нитриды и др.).

Актуальной задачей является повышение качества получаемых при СВС-экструзии изделий. Пластическая деформация, помимо способа изменения формы изделия, является мощным методом воздействия на структуру, а значит и на прочностные характеристики материала. Поэтому улучшить характеристики изделий можно за счет изменения схемы пластического деформирования таким образом, что бы повысить интенсивность деформации.

Для достижения этой цели предлагается использовать матрицы с новой конфигурацией - многоступенчатые, угловые и винтовые. Затем необходимо произвести сравнительное исследование получаемых образцом для выбора оптимальной технологической схемы.

В настоящей работе используется схема использования двухступенчатых матриц вместо одноступенчатых. Это позволяет увеличить время пребывания материала под действием деформации, благодаря чему материал имеет более однородную структуру, а также увеличивается интенсивность деформации, за счет чего достигается уменьшение зерна. Используются различные конфигурации двухступенчатых матриц, для определения оптимальных параметров.

В работе исследовался материал СТИМ 2/30Н, в основе которого TiC и в качестве пластичной связки 30 % Co. Исследования полученных образцов показали, что твердость материала при использовании двухступенчатого обжатия возрастает до 30 % по сравнению с одноступенчатым. Кроме того, при исследовании микроструктуры обнаружено, что средний размер зерен уменьшился, при этом возросла однородность по размерам зерен. Наблюдается значительно меньшее агломерирование и агрегирование зерен карбида титана.

В связи с этим можно сделать вывод, что целесообразно развивать метод СВС-экструзии, для достижения новых свойств у получаемых изделий, и достижения интенсивной пластической деформации в процессе экструзии.

Выражение благодарности: Научному руководителю Столину А.М, консультанту Бажину П.М.

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КАРБИДА ТИТАНА

Шустов В.С.

Россия, Учреждение Российской Академии Наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, _Nemo_73@mail.ru

Десятки отраслей промышленности нуждаются в том или ином типе пористых изделий, объем пор которых может варьироваться в широком диапазоне. Фильтры, например, необходимы в медицине, при очистке воды, улавливании пыли, в измерительной технике и т.п. Развитие атомной энергетики и ракетной техники потребовало создания пористых материалов для тонкой очистки жидкометаллических и газообразных теплоносителей, пороховых газов, масел гидросистем высокого давления, для ионизации металлических паров в ионных ракетных двигателях и т.п. Но, наделяя порошковый материал нужными эксплуатационными свойствами, пористость одновременно уменьшает его прочность, что заставляет изыскивать технологические приемы, улучшающие развитие межчастичных связей при формовании и спекании изделий. Использование методов порошковой металлургии для консолидации порошков TiC обеспечивает широкие технологические возможности (контроль конечных характеристик образца, таких как плотность, геометрические размеры) для получения пористых материалов, к тому же порошковым пористым материалам и изделиям характерная равномерно распределенная по объему пористость, которая является важной технической характеристикой, определяющей возможность широкого применения таких материалов в различных отраслях техники.

В данной работе с целью получения пористого материала на основе порошков карбида титана был проведен ряд испытаний по прессованию и спеканию гранулированных порошков карбида титана. Применение грануляции порошков, заключающееся в смешении исходных порошков карбида титана с раствором связующего вещества и последующей сушке и протирании смеси через сито, в качестве метода, способствующего уменьшению запрессовки воздуха, позволяет получать порошки с более высокой сыпучестью, уменьшать нагрузку прессования, а также получать более высокие значения пористости материала при выжигании связующего. Средний размер частиц используемого в работе монокристаллического порошка карбида титана определялся расчетом из удельной поверхности и составил 130 нм (что соответствует $S_{уд}$=9,12 $м^2/г$). Химический состав порошка, % (масс.): TiC – основа; углерод общий - 19,1; углерод свободный – менее 0,07. Содержание фазы TiC с параметром решетки a = 4,3245 Å составляет 99 %, содержание соединения $CaTiO_3$ около 1 %.

Спекание прессовок с относительной плотностью 2,1 $г/см^3$ проводилось в шахтной электропечи печи в вакууме 10^{-2} Па с выдержкой в течение двух часов при температурах 1250 - 1550°C, что составляет 0,45 ÷ 0,53 от температуры плавления карбида титана.

Построенная зависимость плотности спеченного карбида титана от температуры спекания для разных значений давлений прессования порошка (рис.1) носит линейный характер: с увеличением температуры спекания относительная плотность увеличивается.

Исследование механических характеристик полученного пористого материала проводилось методами испытания на трехточечный изгиб образцов в виде балок, а так же методом Роквелла определения твердости.

По представленным результатам можно увидеть (рис.2), что предел прочности имеет тенденцию к уменьшению с ростом температуры спекания в пределах температур 1250-1550°C. Средние значения (по поверхности) твердости образцов, спеченных при температурах от 1250 до 1550 °C, варьируются в пределах от HRA 46 до HRA 67, при этом сложно сказать о какой-либо зависимости от температуры спекания и плотности образцов.

Растровая электронная микроскопия микроструктуры поверхности показала наличие трещин у образцов, спеченных при 1450 и 1550 °C, причиной появления которых могли послужить температурные напряжения при охлаждении. По-видимому, это является причиной снижения прочности образцов с ростом температуры спекания. По фотографиям микроструктуры изломов образцов, спеченных при высоких температурах, видно, что скол происходит по зёрнам, а не по границам. При низких температурах спекания это не наблюдается. Можно сделать вывод, что повышение температуры спекания приводит к уменьшению прочности зерен, что также может объяснить снижение предела прочности материала.

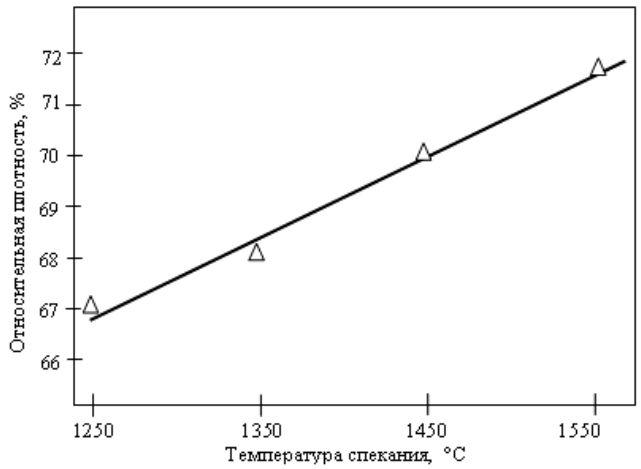


Рис.1. Зависимость плотности спеченного карбида титана от температуры спекания.

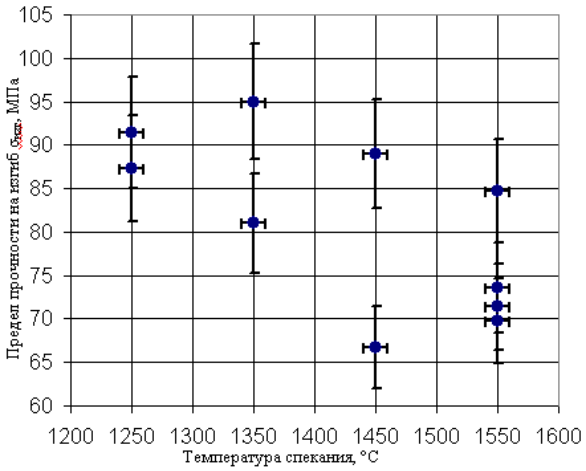


Рис.2. Зависимость предела прочности на изгиб спеченного материала из карбида титана от температуры спекания.

Таким образом, исследование спеченного пористого материала на основе порошков гидридно-кальциевого карбида титана показало, что увеличение температуры спекания образцов в интервале от 1250 до 1550 °С приводит к уменьшению общего объема пор, при этом зависимость носит линейный характер, а так же имеется тенденция к понижению прочности на изгиб, при этом значения предела прочности находятся в диапазоне от 66 до 95 МПа.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н., член-корр. РАН Алымову Михаилу Ивановичу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-31345 мол_а).

1.Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. - М.: Металлургия, 1987, 216 с.

2. Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф. Высокотемпературные материалы. – М., Металлургия, 1967, с.215.

ИЗМЕНЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В СУСПЕНЗИЯХ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Юнда Е.Н.

Россия, Томский политехнический университет, eny@tpu.ru

Диоксид циркония (ZrO_2) обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: высокой прочностью, трещиностойкостью и износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, ионной проводимостью, биологической совместимостью и др. Это определяет его широкое применение в различных отраслях промышленности и позволяет ожидать необычных эффектов в свойствах материалов на его основе при переходе к наноструктурному состоянию. В частности, нанопорошки ZrO_2 активно используются для получения наноструктурной керамики методом сухого компактирования нанопорошков [1].

В процессе разработки производства и исследования порошкового сырья для получения керамики персонал неизбежно контактирует с нанопорошками. С одной стороны, ZrO_2 является нетоксичным материалом для биологических объектов и активно используется в стоматологическим производстве [2]. С другой стороны, свойства наноразмерных порошков недостаточно изучены, поэтому неизвестны их токсические свойства по отношению к биологическим объектам.

При изучении биологической активности материалов одной из важнейших характеристик является влияние на кислотно-основное равновесие, влияющее на физиологическое состояние организма человека. Самым простым показателем кислотно-основного равновесия является значение водородного показателя (pH). В связи с этим целью данной работы являлось изучение влияния концентрации нанопорошка ZrO_2 на значение pH неорганических растворов.

В работе использовался нанопорошок диоксида циркония ZrO_2 с добавкой оксида иттрия Y_2O_3 (3%). Навески массой 1; 2,5; 5; 10; 25 и 50 мг заливали 50 мл дистиллированной воды (pH = 8,3), и выдерживали суспензии в течение 10 минут. Каждые 30 секунд в суспензии определяли значение pH с помощью pH-метра (pH-410 НПО АКВИЛОН). Первые 30 секунд показания прибора снимали каждые

2 секунды. Далее строили графики зависимости pH=f(t), где t – время контакта нанопорошка с раствором.

Изменение pH суспензий с разным содержанием нанопорошка представлено на рис.1.

Результаты проведения эксперимента показали, что в первые секунды происходит скачок значения pH. Затем значение pH для суспензий с содержанием 10–50 мг нанопорошка уменьшается, а для суспензий с содержанием 1 – 25 мг – увеличивается. Так, в первом случае происходит увеличение концентрации H^+-ионов и увеличение кислотности раствора, а во втором случае – накопление OH^--анионов.

Уровень pH суспензии с массой нанопорошка 1мг оказался самым высоким (8,69), а суспензии с массой 50 мг – самым низким (7,65) (рис. 2)

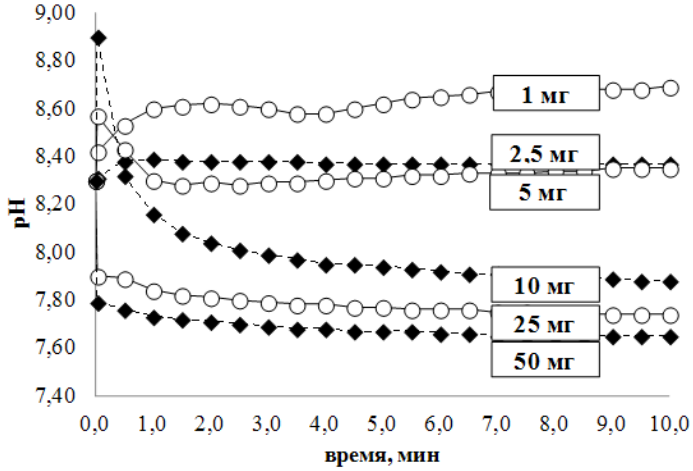


Рис.1. График изменения pH в водных суспензиях нанопорошка ZrO_2

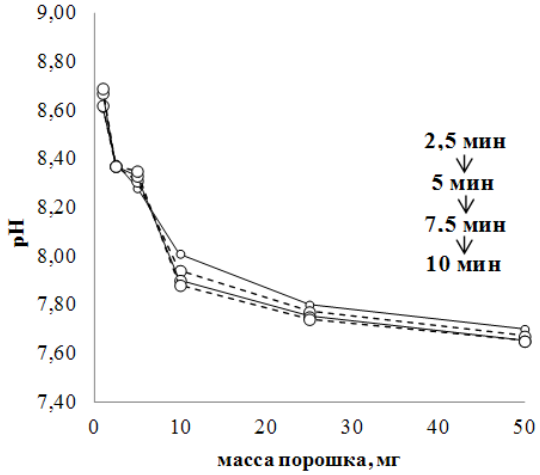


Рис. 2. Зависимость pH суспензии от концентрации нанопорошка

Анализ полученной зависимости позволил установить, что с увеличением концентрации значение pH уменьшается.

Так как изменение pH (ΔpH) является жесткой фиксированной константой для биохимических процессов, мы рассчитали ΔpH в нашем эксперименте:

$$\Delta pH = \left| pH_{íà÷} - pH_{êîí} \right| = 0{,}68.$$

Значение ΔpH много больше критического (0,1). Следовательно, нанопорошок ZrO_2 может характеризоваться высокой биологической активностью и оказывать существенное влияние на происходящие процессы при попадании в биологические объекты.

Автор выражает благодарность научному руководителю Годымчук А.Ю. за постановку задачи, помощь и поддержку в работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

Литература

1. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий: Учебник. – Томск: ТПУ, 2008. – 196с.

2. Lukin E.S., Makarov N.A., Kozlov A.I., Popova N.A., Anufrieva E.V., Vartanyan M.A., Kozlov I.A., Safina M.N., Lemeshev D.O., Gorelik E.I. Oxide ceramics of the new generation and areas of application // Glass and Ceramics. – 2008. – V. 65. – No.9-10. – P. 348-352.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОГРЕВА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРОШКОМ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Юрьев С.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», yusalek@gmail.com

Введение. Порошки диоксида титана находят широкое применение в областях действия квантов и заряженных частиц: в космической технике, в качестве пигмента эмалей и красок, в катализе. Однако в этих пигментах под действием заряженных частиц образуется достаточно большое

количество дефектов и центров поглощения, что приводит к появлению полос поглощения, уменьшению коэффициента диффузного отражения в УФ-, видимой и ближней ИК- областях спектра, а также к увеличению интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения.

Одним из перспективных способов решения этой проблемы может быть модифицирование пигментов белыми оксидными нанопорошками, поскольку наночастицы, обладая большой удельной поверхностью, могут увеличивать скорость релаксации дефектов, образующихся при облучении. Предыдущие исследования по влиянию модифицирования нанопорошками на фото- и радиационную стойкость пигментов ZrO_2 [1] и TiO_2 [2-4] показали высокую эффективность данного метода.

Целью настоящей работы является исследование влияния температуры прогрева на оптические свойства. и радиационную стойкость модифицированных наночастицами порошков диоксида титана.

Методика эксперимента. Модифицирование порошка - пигмента TiO_2 осуществляли диспергированием смесей с наночастицами SiO_2 в магнитной мешалке, их выпариванием в сушильном шкафу при 150°С, прогревом в течение 2 ч. в высокотемпературной печи СНОЛ при температуре 300, 500, 700, 900, 1100 и 1200 °С с последующим перетиранием. Концентрация нанопорошка составляла 7 масс.%, её выбирали на основании ранее выполненных исследований по модифицированию порошков TiO_2 наночастицами Al_2O_3 и ZrO_2. [2,3]

Образцы для исследований приготавливали прессованием полученных порошков в металлические чашечки диаметром 28 мм и глубиной 2мм. Затем их одновременно закрепляли на предметном столике оптической установки – имитаторе условий космического пространства «Спектр»[5], получали вакуум и измеряли спектры диффузного отражения ($\rho_{\lambda 0}$) в диапазоне 350-2100 нм по точкам с шагом 10-200 нм, зависящем от информативности различных областей спектра. Облучение электронами (Е=30 кэВ, Ф = $1\cdot10^{16}$ $см^{-2}$, Р=10^{-6}тор, Т=300К) осуществляли последовательно. Спектры ρ_λ после каждого периода облучения измеряли в вакууме на месте облучения.

Интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения рассчитывали по формуле:

$$a_s = 1 - R_s \qquad (1)$$

где R_s - интегральный коэффициент диффузного отражения солнечного излучения, рассчитанный как среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения по 24 точкам, расположенным на равноэнергетических участках спектра излучения Солнца, согласно методике Джонсона [6]. Математическое выражение для расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения определяется следующей формулой:

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda I_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_\lambda}{n} \qquad (2)$$

где ρ_λ - спектральная отражательная способность, I_λ – спектр излучения Солнца, $\lambda_1 \div \lambda_2$ - диапазон солнечного спектра (в области 0,2 ÷ 2,5 мкм Солнце излучает 98% всей энергии), n – количество равноэнергетических участков солнечного спектра.

Полученные результаты и их обсуждение. Количественной характеристикой отражательной способности и радиационной стойкости порошков – пигментов может быть интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s) и его изменение после облучения порошков($\Delta\alpha_s$). В таблице 1. приведены зависимости коэффициента поглощения α_s от температуры прогрева до и после облучения флюенсом электронов $1\cdot10^{16}$ эл/$см^2$.

Из таблицы следует, что отражательная способность по сравнению с немодифицированным порошком падает и составляет от 1,56 (при температуре 700°С) до 1,97 раза (при температуре 1100°С). Наибольшее ухудшение отражательной способности наблюдается у порошков с температурой прогрева 1100 и 1200°С. После облучения коэффициент поглощения всех порошков увеличивается. Наибольшее увеличение регистрируется для немодифицированного порошка и порошка модифицированного при 1200°С, наименьшее - для порошка, модифицированного при 1100°С. Наиболее радиационно-стойкими, судя по полученным результатам, являются порошки прогретые при 900 и 1100°С.

Таблица 1

Изменение коэффициента a_s прогретых образцов при облучении электронами

T, °C	немод.	300	500	700	900	1100	1200
a_{s0}	0,191	0,299	0,299	0,298	0,327	0,328	0,376
a_{si}	0,285	0,340	0,339	0,350	0,361	0,357	0,443
Δa_s	0,094	0,042	0,039	0,052	0,034	0,029	0,067

Выражение благодарности. Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю - д.ф.-м.н., профессору М.М.Михайлову и инженеру лаборатории РКМ – Е.В. Комарову.

Список литературы

1. Mikhailov M.M., Verevkin A.S. Optical properties and radiation stability of thermal control coatings based on doped zirconium dioxide powders.// Journal of Material Research. – 2004. – V.19. – No.2. – P.535-541.

2. Михайлов М. М., Соколовский А. Н. Кинетика фотодеградации пигмента диоксида титана, легированного нанопорошками Al_2O_3 и ZrO_2 // Физика и химия: обработка материалов. – 2006. – № 1. – С.32-36.

3. Михайлов М.М., Соколовский А.Н. Исследование радиационной стойкости покрытий на основе диоксида титана, легированного нанопорошками Al_2O_3 и ZrO_2 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 8. – С.79-85.

4. Михайлов М. М., Соколовский А. Н. Эффективность обработки белых пигментов нанопорошками оксида алюминия // Изв. Вузов Физика. – 2007. – №7. – С.90-92.

5. Johnson F. S. Solar constant // J. Meteorological. – 1954. – Vol. 11. – № 5. – P. 431 - 439.

6. Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 176 - 180.

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $NaAlO_2$-Al_2O_3 МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА

Ямановская И.А.

Институт химии растворов РАН, 153045 г.Иваново, ул. Академическая д.1, Россия, xttnism@mail.ru

Исчерпание природных ресурсов, а также связанные с этим экологические проблемы на сегодняшний день являются актуальными. В связи с этим возникает вопрос относительно преобразования биологического сырья в топливо. Главное преимущество биотоплива – это его производство из быстро восстанавливаемых ресурсов, а также гораздо меньший выброс в атмосферу вредных газов при сгорании. Одним из важных параметров процесса производства биодизеля является скорость реакции и степень превращения, которую можно достичь путем повышения температуры, введения избытка спирта и применения различных катализаторов. Перспективным материалом, используемым в качестве носителя, модифицированного различными каталитически активными фазами, является оксид алюминия.

В данной работе мезоструктурированные материалы на основе оксида алюминия модифицированные алюминатом натрия были синтезированы темплатным золь-гель методом. Данный метод обладает множеством преимуществ, а именно, возможностью точного контролирования стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов, возможности проведения процессов формирования нанокомпозитов с полимерной матрицей. Различные концентрации алюмината натрия были введены непосредственно в псевдобемиовый гель для того, чтобы определить роль условий синтеза на текстурные характеристики получаемых материалов.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Широкие дифракционные максимумы на рентгенограммах непрокаленных образцов соответствуют фазам псевдобемита и алюмината натрия, после прокаливания при 600°C образуется фаза γ-Al_2O_3. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих мезопористой структурой. Анализ BJH, проведенный по десорбционной ветви изотермы показал, что средний размер пор образцов увеличивается с возрастанием концентрации алюмината натрия и находится в области от 7- 20 нм. Таким образом, полученные системы имеют размер пор

обеспечивающий легкий доступ молекул – реагентов и равномерное распределение активных реакционных центров по внутренней поверхности катализатора.

Высокая каталитическая активность синтезированных материалов в процессе трансэтерификации растительных масел с метанолом была достигнута при содержание 60% алюмината натрия. Степень превращения растительных масел в метиловые эфиры жирных кислот достигает 83% уже через 2 ч после проведения реакции при 60°С.

Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В.

СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НИКЕЛИРОВАННЫХ СТЕКЛЯННЫХ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР

Баранова Н.В.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет», nbaranova78@mail.ru

Одним из эффективных средств борьбы с радиолокацией является использование композиционных радиопоглощающих материалов и покрытий. Требования, предъявляемые к современным радиопоглощающим материалам (РПМ), состоят не только в способности максимально поглощать или отражать СВЧ-излучение, сохранять структурную стабильность материала, его работоспособность, надежность и долговечность, но должны сочетаться с высокой технологичностью изготовления, низкой стоимостью и малым весом. Современные РПМ, содержащие в качестве проводящего наполнителя высокодисперсные металлы и оксиды отличаются высокой стоимостью и большим весом квадратного метра покрытия, что ограничивает их применение. В связи с этим разработка новых перспективных материалов, содержащих «облегченные» проводящие наполнители для использования в системе радиопротиводействия весьма актуальна. Перспективными наполнителями для РПМ могут быть металлизированные полые стеклянные микросферы, на поверхности которых имеется тонкий (до 1 мкм) слой металла. Стеклянные микросферы обладают низкой плотностью, позволяющей получать легкие материалы; низкой пористостью, обуславливающей низкое поглощение микросферами и низкую вязкость композиций при высоких степенях наполнения; химической стойкостью и инертностью, позволяющей получать устойчивые при хранении полимерные композиции; негорючесть микросфер снижает пожароопасность материалов на их основе. Стеклянные полые микросферы эффективно используются как наполнители полиэфирных и эпоксидных смол. Однако из-за гидрофильных свойств поверхности такие наполнители малоактивны и плохо совмещаются с гидрофобными связующими. Для улучшения совместимости с полимером необходимо изменять свойства поверхности, модифицируя ее нанесением аппретов либо за счет адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ). Последний метод наиболее эффективен, так как он легко технологически осуществим благодаря высокой эффективности действия малых добавок ПАВ и простоте модификации. Действия ПАВ как модификаторов связано, в первую очередь, с адсорбцией их на поверхности твердых тел и образованием адсорбционных гидрофобных слоев. Очевидно, что особое значение в этих процессах приобретает знание закономерностей модифицирующего действия ПАВ, что позволяет целенаправленно применять их для изменения свойств поверхности наполнителя. Анализ литературных данных показал, что в основном исследованы закономерности адсорбционного модифицирования таких наполнителей как оксиды металлов, дисперсные металлы, кремнеземные порошки. Что же касается исследований по адсорбции ПАВ на металлизированных стеклянных микросферах, то такие данные в литературе отсутствуют.

Металлизацию микросфер проводили по схеме: подготовка поверхности – сенсибилизирование в растворе хлорида олова II – активирование в растворе хлорида палладия II - никелирование из кислого раствора. Диаметр никелированных микросфер составлял 36-40 мкм, удельная поверхность – $6{,}2 \cdot 10^3$ $м^2/кг$ (метод БЭТ), толщина металлического покрытия 0,8-1,0 мкм (по данным электронной микроскопии).

В качестве модификаторов были выбраны ионные ПАВ, которые обладают высокой поверхностной активностью, сродством к металлической и стеклянной поверхностям, а также способны изменять свойства поверхности при использовании их в малых концентрациях.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определяли методом максимального давления в пузырьке воздуха. Адсорбцию ПАВ и полимера из растворов оценивали по разности концентраций в исходном и равновесном растворе интерферометрически на приборе ЛИР-2.

Все исследованные катионные ПАВ адсорбируются на поверхности исследуемых адсорбентов за счет электростатических взаимодействий поверхностно-активного катиона с отрицательно заряженными центрами поверхности.

Как показали результаты эксперимента происходит также и незначительная адсорбция ДДСН на поверхности никелированных и стеклянных микросфер, вероятно, в результате дисперсионного взаимодействия. Изменение свойств поверхности в результате адсорбции ПАВ подтверждено определением краевых углов смачивания на модельных стеклянных и никелированных пластинках. Наблюдаемый значительный разброс значений краевых углов Θ свидетельствует, вероятно, о мозаичности модифицированной поверхности микросфер и неоднородности адсорбционного слоя. Возможно, это является результатом агрегирования молекул ПАВ на поверхности и не является свойством гидрофильной поверхности твердых тел.

Значение предельной адсорбции выше для солей пиридиния, чем для солей аммония. В случае солей пиридиния и аммония подтверждается общеизвестный факт о зависимости величины адсорбции от длины углеводородного радикала. Адсорбция ЦПБ на поверхности никелированных и стеклянных микросфер выше, чем адсорбция ДДПБ. Известно, что величина адсорбции зависит и от природы поверхности адсорбента. В случае ЦПБ количество адсорбированного вещества максимально на поверхности никелированных микросфер, а на поверхности оксида никеля адсорбция в 1,5 раза меньше. Это вероятно связано с тем, что на поверхности никелированных микросфер имеется большее число активных адсорбционных центров по сравнению с гидратированной поверхностью оксида никеля.

Прочность связи между молекулами ПАВ и поверхностью никелированных микросфер характеризовали степенью десорбции, которую оценивали после адсорбционных измерений. Результаты опытов, проведенных по десорбции, показали, что адсорбция носит смешанный характер: имеются физически адсорбированные и хемосорбированные слои ПАВ.

Научный руководитель - Ворончихина Людмила Ивановна.

8-ГИДРОКСИ ХИНОЛИНЫ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ, КАК ЛИГАНДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

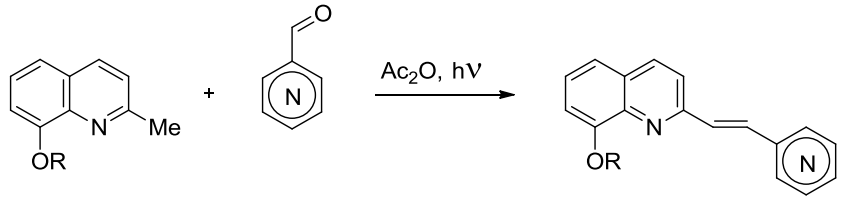
Буров О.Н.

Россия, Южный научный центр Российской академии наук, bboleg@gmail.com

В настоящее время ведется активный поиск новых перспективных веществ для создания эмиссионных слоев OLED-устройств (organic light emitting diodes). Наиболее перспективное направление в этой области – получение металлокомплексов на основе хорошо зарекомендовавшего себя 8-гидроксихинолина. Достаточно интересно модифицирование лигандов путем введения в систему дополнительной флюорофорной группировки.

Способ, дающий возможность широкого варьирования оптических свойств – конденсация 8-замещенных хиналидинов с альдегидами с образованием стирильных производных. Данный метод позволяет существенно расширить спектр вводимых флюорофорных групп. Достаточно интересным является введение сопряженного пиридинового фрагмента во второе положение хинолинового кольца, способного дать дополнительный хеллатный центр при получении металлокомплексов.

Классическая методика синтеза нами была существенно доработана. Т.к. реакция конденсации 8-гидрокси хиналидинов с альдегидами является разновидностью реакции Норриша, то облучение реакционной массы светом позволило сократить время проведения синтеза до двух часов. Уменьшение времени реакции позволило предотвратить часть побочных процессов, связанных с окислением альдегидов и позволило изменить соотношение реагентов к эквимолярному. Наилучший результат наблюдался при облучении солнечным светом и УФ светом с длинной волны 256 нм. При этом уменьшается температура проведения синтеза с 140 °С до 80-90 °С, что также способствует подавлению побочных процессов с участием альдегидов.

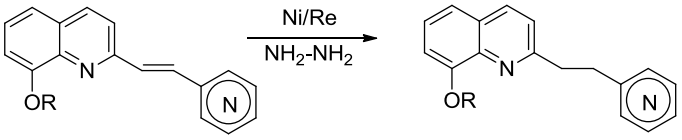


R = H, Me, SO_2-Ph, SO_2-Tol

Растворы 2-(2-(пиридинил)винил)-8-гидроксихинолинов люминесцируют голубой области видимого спектра, однако квантовый выход в ДМСО для пиридин-3 производного составляет всего 0.04. Низкий выход связан с безизлучательной дезактивацией их возбужденного состояния, связанной с фотоинициированным внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии (ESIPT - excited-state intramolecularly proton transfer) с гидроксильной группы на кольцевой хинолиновый атом азота. Флюоресценция систем несколько уменьшается при переходе от ДМСО к умеренно полярным растворителям, таким как ацетонитрил и слабополярным, таким как толуол. При переходе к металлокомплексам квантовый выход должен существенно возрасти, в виду отсутствия переноса протона. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при переходе от 8-гидрокси производных к 8-

метоксихинолинам наблюдается значительное увеличение квантового выхода, который для пиридин-3 производного составляет в ДМСО 0.37.

Полученные 2-стирилпроизводные под действием света могут претерпевать цис-/транс-изомеризацию, тем самым уменьшая квантовый выход металлокомплексов на их основе. Для модификации оптических свойств данные лиганды были подвергнуты восстановлению кратной связи. Наиболее селективным реагентом для восстановления стирилов оказался никель Ренея средней степени активности. Восстановление проводилось при кипячении в изопропаноле с избытком гидразина, который добавлялся маленькими порциями по мере расходования. При использовании большого объёма гидразина образуется продукт обратимого присоединения гидразина к стирилу, который препятствует дальнейшему восстановлению. Более высокий выход в реакциях восстановления удалось достичь при облучении реакционной смеси солнечным светом. По-видимому, при этом происходит фотоиндуцированное образование цисформы, восстанавливающийся несколько быстрее трансформы.



R = H, Me

В ЯМР спектрах 2-этиленпроизодных регистрируются два двухпротонных уширенных триплета в области 3.2 - 3.8 м.д., в то время, как в исходных стирильных производных протоны кратной связи регистрируются двумя дублетами в области 6.7-7.1 м.д. Данный метод является весьма селективным и позволяет получать только продукты восстановления кратной связи с количественными выходами, не затрагивая легковосстанавливающиеся группировки в стирильной части системы. Благодаря пространственному разделению флюорофорных группировок происходит смещение полос испускания, что позволяет расширить спектральные характеристики комплексов на основе 2-замещенных хинолинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00145а, 12-03-00179а).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ $SmBa(Cu,Me)_2O_{6-\delta}$ (Me=Fe,Co)

Волкова Н.Е.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, hope3006@yandex.ru

Слоистые перовскитоподобные соединения $AA'B_2O_{5+\delta}$, где А - лантаноид, частично замещенный на щелочноземельный металл А', а В – атомы 3d-металла (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), в настоящее время являются объектом пристального внимания благодаря удачному сочетанию их физико-химических свойств.

Целью настоящей работы явилось получение, исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных фаз, образующихся в системах $SmBa(Cu,Me)_2O_{6-\delta}$ (Me=Fe,Co).

Твердые растворы состава $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$, ($x$=0-2) с и $SmBaFe_{2-y}Cu_yO_{6-\delta}$ (y =0.6-1.4; y =2) были синтезированы по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1000-1100℃ на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением или закалкой на комнатную температуру, в зависимости от поставленных задач. Гомогенизацию и последующую закалку $SmBaFe_2O_{6-\delta}$ проводили в специальной установке, снабженной герметичной циркуляционной газовой системой и водяным охлаждением. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что на воздухе однофазные сложные оксиды $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \le x \le 1.2$, а $SmBaFe_{2-}Cu_yO_{6-\delta}$ при $0.8 \le y \le 1.2$.

Рентгенограмма незамещенного кобальтита $SmBaCo_2O_{5+\delta}$ и сложного оксида с минимальной степенью замещения кобальта на медь (x=0.1) была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (где a_p - параметр ячейки кубического перовскита), пространственной группы

Pmmm. Рентгенограммы образцов с большим содержанием меди ($0.2 \le x \le 1.2$) и твердых растворов $SmBaFe_{2-y}Cu_yO_{6-\delta}$ во всем интервале составов были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки ($a_p \times a_p \times 2a_p$) пространственной группы *P4/mmm*.

При увеличении концентрации ионов меди наблюдается увеличение параметров и объема элементарных ячеек сложных оксидов $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{6-\delta}$ и $SmBaFe_{2-y}Cu_yO_{6-\delta}$. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта и железа ($r_{Co^{3+}} / r_{Co^{4+}}$ =0.75/0.67 Å; $r_{Fe^{3+}} / r_{Fe^{4+}}$ =0.785/0.725 Å к.ч. 6) большими по размеру ионами меди ($r_{Cu^{2+}} / r_{Cu^{3+}}$ =0.87/0.68 Å, к.ч. 6) приводит к постепенному увеличению длинны связи B-O, и, как следствие, увеличению размеров элементарной ячейки.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры на воздухе. Величины абсолютной кислородной нестехиометрии для $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (x=0; 0.4; 0.6; 1.0; 1.2) определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке в динамическом режиме и йодометрического титрования, для этого образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры

Основываясь на результатах по восстановления водородом и йодометрического титрования образцов $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$, были рассчитаны абсолютные значения δ для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе (рис. 1).

При внедрении меди в подрешетку кобальта наблюдается понижение величины содержания кислорода. Это связано с тем, что медь становится полностью или частично акцептором электронов (Cu'_{Co}) ($ЭО_{Cu}$=1.75) и способствует возникновению кислородных вакансий ($V_O^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Химическая совместимость сложных оксидов $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ (x = 0.2; 0.4; 1.0) по отношению к материалу электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ изучена методом контактных отжигов при температурах 900°C, 1000°C, 1050°C, 1100°C на воздухе.

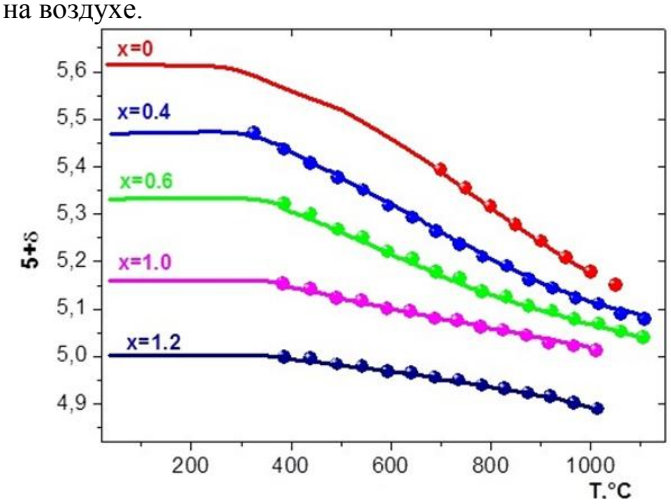


Рис. 1 Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$

По данным РФА установлено, что сложные оксиды $SmBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$ с x = 0.2; 0.4 со стабилизированным оксидом церия не реагируют. А при отжиге образца $SmBaCoCuO_{5+\delta}$ с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ уже при температуре 1000°C на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к кобальтитам и купратам самария и бария.

На воздухе феррит самария $SmBaFe_2O_{5+\delta}$ не образуется. Слоистые перовскиты $LnBaFe_2O_{5+\delta}$ (Ln=Nd-Ho) могут быть получены только в восстановительной атмосфере [1, 2].

В настоящей работе синтез и закалку сложного оксида $SmBaFe_2O_{5+\delta}$ проводили в специальной закалочной установке, снабженной герметичной циркуляционной газовой системой и водяным охлаждением. Образец был получен при отжиге при 1000°C и парциальном давлении кислорода 10^{-15} атм в течение 100 часов с промежуточными перетираниями. Рентгенограмма оксида были проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *P4/mmm*.

Влияние температуры на кристаллическую структуру оксида $SmBaFe_2O_{5+\delta}$, исследовали методом высокотемпературного рентгенографического анализа в температурном интервале

25≤T,°C≤900 на воздухе. Установлено, что на воздухе при температуре выше 200°C происходит структурный переход от орторомбической к тетрагональной симметрии. Изменение пространственной группы связано с нарушением упорядочения кислородных вакансий, которое наблюдается вблизи $\delta = 5.5$.

Выражаю благодарность заведующему кафедрой физической химии ИЕН УрФУ, д.х.н., профессору Черепанову В.А., доценту кафедры физической химии ИЕН УрФУ, к.х.н., доценту Гавриловой Л.Я.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958) и Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы»

1. P. Karen P., Woodward P.M., Santhosh P.N., Vogt T., Stephens P.W., Pagolay S. Verwey Transition under Oxygen Loading in RBaFe2O5+w (R=Nd and Sm). // J. Solid State Chem. 2002. V. 167. P. 480-493.

2. P. Karen. Effects of oxygen nonstoichiometry and of its distribution on Verwey-type transitions and structure of GdBaFe2O5+w. // J. Solid State Chem. 2003. V. 170.P. 9–23.

ВЫСОКАЯ СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРОШКОВ

Годымчук А.Ю.

[1]Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, godymchuk@tpu.ru
[2] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Производство керамических нанопорошков постоянно развивается, при этом 80 % рынка нанопорошков представлено оксидами металлов, из которых 15 % - нанопорошки Al_2O_3 и 21 % - ZrO_2 и Y_2O_3 [Мировой рынок нанопорошков в 2003-2009 http://abercade.ru/research/reports/3831.html.]. На каждой стадии жизненного цикла этой продукции имеются все условия для выделения наночастиц в окружающую среду. Известно, что частицы размером менее 300-400 нм способны проникать во внутрилегочное пространство, а частицы менее 200 нм – поступать из легких в кровоток, накапливаться в тканях и органах, преодолевать гематоэнцефалический барьер и проникать в центральную нервную систему и развивать множественные токсические эффекты [Kroll A.**,** Particle and Fiber Toxicology. 2011].

В то же время методология оценки безопасности наноматериалов и комплексного исследования физико-химических и токсических свойств наночастиц существенно отличается от традиционных методов и подходов в классической токсикологии и постоянно сталкивается с аналитическими трудностями. Важнейшей задачей токсикологов является измерение токсичной дозы, величина которой оценивается как количество вещества, отнесенное, как правило, к единице массы организма, и вызывающее определенный токсический эффект. Однако в нанотоксикологии такой подход не достаточен, так как не учитывает основную характеристику наноматериалов – дисперсность. Несмотря на то, что однозначного определения токсичной дозы в нанотоксикологии не существует, в каждом случае необходимо выбрать адекватный подход, в котором до сих пор наиболее важным параметром является дисперсность наночастиц [Pettitt M.E., Environment International. 2013].

Промышленные наночастицы, гомогенно распределенные в жидкой фазе с образованием золя или суспензии (лиофобная коллоидная система), склонны как к самопроизвольной коагуляции, так и к образованию агрегативно-устойчивых систем. При этом недостаток сведений о седиментации и агрегации частиц ограничивает выбор оптимальных условий приготовления суспензий для поддержания высокой седиментационной устойчивости наночастиц на протяжении всего токсикологического эксперимента [Farre M. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009]. Настоящее исследование направлено на изучение седиментационной устойчивости суспензий и золей, образуемых наночастицами оксидов металлов ZrO_2, Al_2O_3 и Y_2O_3 в физиологических растворах.

В работе исследовали нанопорошки диоксида циркония (НП-ZrO_2, $S = 8.10$ м^2/г), оксида алюминия (НП-Al_2O_3, $S = 54.75$ м^2/г) и оксида иттрия (НП-Y_2O_3, $S = 10.5$ м^2/г), полученные плазмохимическим методом. Исходные данные о дисперсности частиц и агломератов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA (Jeol). Данные сопоставляли с данными расчета из величины удельной поверхности (теория БЭТ, прибор SORBI, Россия).

Таблица.

Средний размер частиц и агломератов в суспензиях

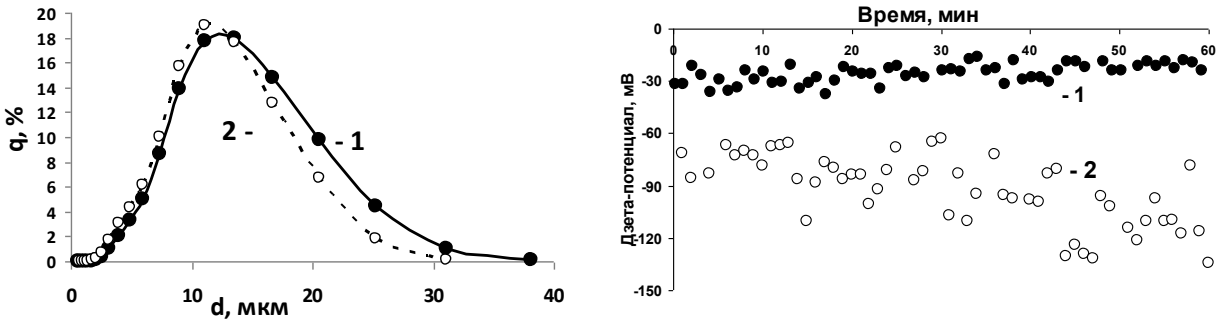
Порошок	Дисперсность сухих порошков			Размер ($d_{ср}$) агломератов в физиологических растворах через 30 мин, лазерная дифракция (мкм)		
	$d_{ср}$ частиц (нм), БЭТ	$d_{ср}$ частиц (нм), СЭМ	$d_{ср}$ агломератов (мкм), СЭМ	DW	PBS	Gl
НП-ZrO_2	123	174	4,8	9,5	7,7	12,4
НП-Y_2O_3	118	135	2,3	16,9	17,8	14,6
НП-Al_2O_3	170	110	8,0	12,2	н/о	9,5

В качестве физиологических растворов использовали фосфатный буферный раствор (PBS) и дистиллированную воду (DW). Эти две среды традиционно используются в наноэкотоксикологии для определения летальных доз и токсических эффектов.

Агрегационную устойчивость суспензий оценивали по изменению дисперсности (распределения по размерам, среднего размера) и электрокинетических характеристик систем (ζ-потенциала на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды). Объёмное распределение частиц по размерам в суспензиях (q = f(d)) и средний диаметр частиц/агломератов ($d_{ср}$) получали с помощью анализатора частиц SALD-7101 (Shimadzu), в основе которого лежит метод лазерной дифракции. Эксперимент проводили для суспензий с концентрацией нанопорошка 0,010…0,015 мас.% в емкости высотой 10 см, при включенной лопастной мешалке и без ультразвукового воздействия. Определение ζ-потенциала частиц суспензий проводили на электроакустическом спектрометре Zeta-ASP (Matec Applied Sciences) в емкости высотой 10 см при включенной лопастной мешалке.

В целом, для суспензий наноструктурных оксидных порошков с размерами частиц 100-120 нм и агрегатов 0,5-6,0 мкм в физиологических растворах характерна самопроизвольная агломерация с увеличением среднего размера агрегатов в 1,2…7,7 раз и с увеличением диапазона распределения частиц по размерам 3,5…9,5 раз (табл.). Дисперсионному взаимодействию твердых частиц в жидкой среде способствует ряд факторов – размер, концентрация, полидисперсность частиц, неизоэдрическая (вытянутая, плоская, разветвлённая) форма частиц, заряд поверхности. Так, среди исследованных порошков для частиц с наиболее развитой формой (НП-Al_2O_3 – НП-ZrO_2) характерна меньшая агрегационная и седиментационная устойчивость, и, следовательно, потенциально проникающая способность по отношению к клеткам у них может оказаться выше.

Ниже приведены характерные дисперсионные и электрокинетические характеристики суспензий, полученных 30-минутным перемешиванием (суспензия 1), и суспензии, осветленной после перемешивания с помощью 90-минутной декантации (суспензия 2). Агломераты с d = 5…30 мкм обладают достаточно высокой седиментационной устойчивостью для всей исследуемых порошков и не осаждаются в течение 1,5 часов. В целом распределение агломератов по размерам практически не меняется (рис.), осаждается грубодисперсная фракция (d = 32…38 мкм). В результате это приводит к разбавлению суспензии, что значительно ослабляет коллективное взаимодействие, усиливающее агрегацию более концентрированных суспензий. С термодинамической точки зрения образование седиментационно-устойчивой суспензий происходит за счет усиления отталкивания диффузных слоев противоионов двойного электрического слоя частиц, что подтверждают полученные значения ζ-потенциала: - 23,0 ± 5,8 мВ для суспензии 1, и -80,0 ± 22,2 мВ для суспензии 2 (рис.).



а) б)

Рис. Характеристики PBS-суспензий нанопорошка НП-ZrO_2: суспензии, полученные перемешиванием (1) и осветленные суспензии (2), полученные 90-минутной декантацией суспензии 1: а) распределение агломератов по размерам, б) изменение ζ-потенциала суспензий; высота колонки 10 см.

Изучение дисперсности и электрокинетических характеристик суспензии позволило установить, что в приготовленных суспензиях с помощью 30-минутного перемешивания фракция с $d > 30$ мкм осаждается в течение 10-15 минут, а оставшиеся агломераты характеризуются седиментационной устойчивостью в течение 1-1,5 часов. Осаждение дисперсной фазы с $d < 4\text{-}5$ мкм ($Re_ч \le 10^{-4}$), не описывающееся законом Стокса, может занимать сутки, но из-за низкой концентрации частиц показать с помощью используемых методик не оказалось возможным.

Полученные результаты могут быть применимы в практике при оценке безопасности промышленных наноматериалов для определения дисперсности наночастиц в растворах в ходе выявлении их токсичных и безопасных доз.

Работы выполнены в рамках государственного задания «Наука» и при поддержке ГК №14.512.12.0002 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ГИДРОЦИНКИТА И СЛОИСТЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЦИНКА В ВОДНОМ РАСТВОРАХ SDS

Гололобова О.А.

Россия, Объединённый институт высоких температур РАН, lesik.ya@gmail.com

Приводятся результаты экспериментального исследования коллоидного раствора и его дисперсной фазы, полученных в результате абляции цинка в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) – додецил сульфата натрия (SDS). Продемонстрирован синтез гидроцинкита и слоистых органо-неорганических композитов цинка с SDS.

Метод лазерной абляции различных веществ в жидкости с целью получения наноструктур – металлов, окислов, нитридов и др. – получил за последнее десятилетие широкое распространение. Он позволяет в контролируемых условиях синтезировать разнообразные нанопродукты. В отличие от химических, физико-химических и других методов лазерная абляция обеспечивает оперативный их синтез без трудоемкой очистки от ненужных химических примесей.

Настоящая работа была выполнена с целью исследования процесса генерации наноструктур оксида цинка (ZnO) – полупроводника II-VI групп – указанным методом. Наноструктурированный оксид и другие соединения цинка имеют определенную перспективу для применения в оптоэлектронике (УФ-лазеры и светодиоды, сенсоры и т.д.).

В работе использовался мощный лазер на парах меди (ЛПМ) с высокой частотой следования импульсов излучения. Именно применение подобных лазеров вносит свою специфику в процесс образования наноструктур. Техника эксперимента детально описана в ряде статей и обзоров [2]. Для диагностики конечного продукта процесса – коллоидного раствора и его дисперсной фазы использовались методы абсорбционной спектроскопии (спектрофотомерии), рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии.

Выбранный ПАВ – SDS ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) – относятся к анионному. Адсорбируясь на поверхности наночастиц, ПАВ образует защитный слой, предотвращающий рост, агрегатирование и коагуляцию частиц. Таким образом, применение ПАВ это способ генерации наночастиц малого размера.

На рис.1 даны спектры поглощения коллоидного раствора $A(\lambda)$, полученные при различных концентрациях ПАВ, средней мощности излучения ~ 14 Вт и времени экспозиции ~ 3 часа. На этом же рисунке, для сравнения приведен спектр поглощения коллоида – продукта абляции цинка в деионизованной воде. Из анализа спектров следует, что добавление ПАВ в раствор сильно изменяет характеристики коллоида. С ростом концентрации ПАВ в растворе заметно увеличение поглощения по всему спектру и, особенно, в длинноволновой его части ($\lambda > 400$ нм). Пики плазмонных резонансов цинка (λ =232, 242, 280-300 нм) становятся меньше. Изменяется угол наклона кривых поглощения $A(\lambda)$ в диапазоне длин волн от 350 нм до 380 нм, что свидетельствует об уширении полосы экситонного поглощения ZnO. Растет амплитуда пика «просветления» (λ=455-470 нм). Указанные особенности свидетельствуют о наличии достаточно крупных (десятки-сотни нанометров) образований, а именно, фрактальных агрегатов (ФА). Из теории фракталов [2] следует как уширение спектров плазмонных резонансов, так и возможность появления своеобразных зон уменьшения поглощения, аналогичных пикам «просветления» регистрируемых в экспериментах авторов. Сущность теории фракталов состоит в учете сильного дипольного взаимодействия наночастиц при их сближении при организации фрактальных агрегатов.

Рассмотрение рентгеновских дифрактограмм (рис.2) указывает на появление слоистой структуры при 0,01М SDS. Аналогичные структуры видны и на АСМ – снимках (Рис. 3 а, б).

Подобные образования были обнаружены в работе японских авторов [3] и были идентифицированы как слоистый органо-неорганический композит ZnNC-[(β)$Zn(OH)_2$+DS]. Природа этого композита – химическая связь гидрооксида цинка (β)-$Zn(OH)_2$ с ионами SDS.

При концентрации SDS равной 0,001М, существенно меньшей, чем пороговая концентрация мицеллообразования (0,008М) в рентгеновском спектре появляются линии гидроцинкита – $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

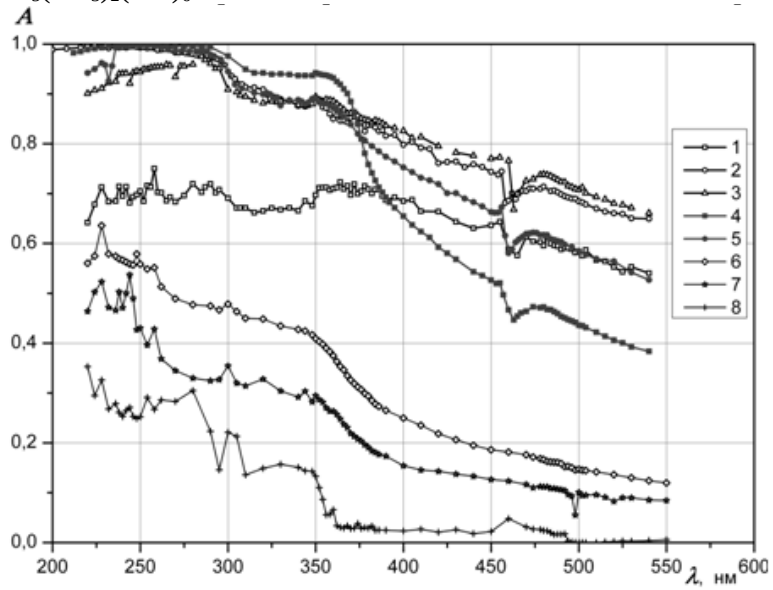


Рис.1 1 - Zn+H_2O+SDS (M=0.001), 2 - M=0.01, 3 - M=0.05; 4 - Zn+H_2O+AOT (M=0.01), 5 - M=0.037, $\tau_{ст}$=5-30 мин; 6 - Zn+H_2O $\tau_{ст}$ =15 мин, 7 – 1 час 40 мин, 8 – 42 час.τэ=3 часа.

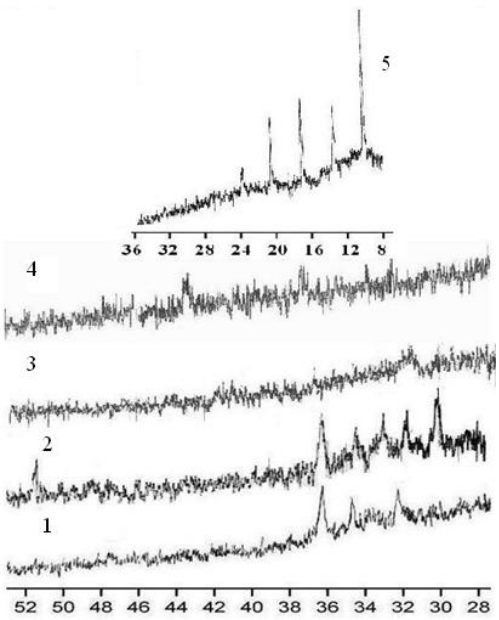


Рис.1 Рентгеновские дифрактограммы: 1 -Zn+H_2O, 2 - Zn+H_2O+SDS (M=0.001), 3 - M=0.05, 4 - Zn+H_2O+AOT (M=0.037), 5 - Zn+H_2O+SDS (M=0.01).

Таким образом, при взаимодействии излучения с высокой средней мощностью и высокой частотой следования импульсов с мишенью и коллоидом происходит интенсификация процесса генерации наноструктур за счет повышения температуры коллоида в зоне мишени и зоне прохождения луча, большего времени пребывания коллоида под облучением. Это приводит к появлению новых качеств, как у коллоидного раствора, так и у его дисперсной фазы. Применение ЛПМ открывает перспективу оперативного, более производительного получения наноструктур с новыми свойствами.

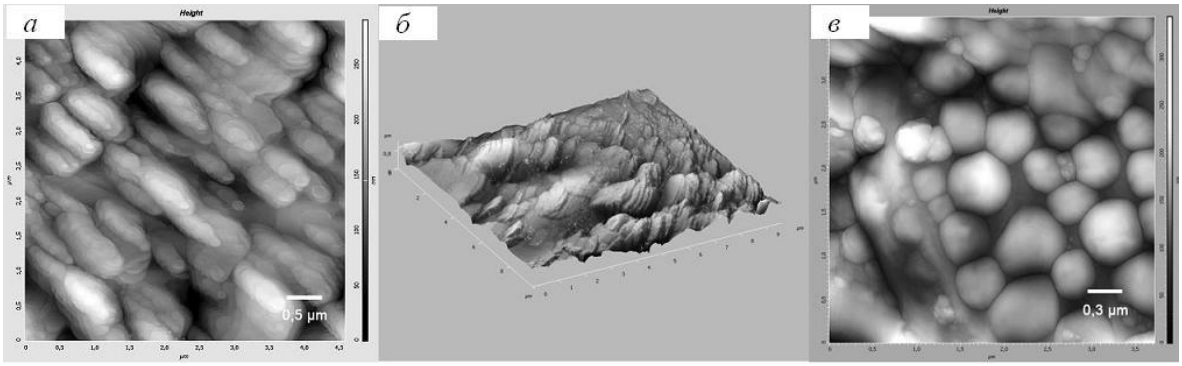


Рис.3 *а* - колонии пластинчатых частиц, *б* - 3d реконструкция области, *в* - выделение сплющенных полиэндрических частиц с округлыми гранями на крупных пластинчатых агрегатах

Автор выражает благодарность руководителям проекта Карпухину В.Т. и Маликову М.М., Бородиной Т. И. и Вальяно Г.Е. за помощь в экспериментах и полезные обсуждения.

Литература

1.Карпухин В.Т., Маликов М.М., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А. Синтез наноструктур ZnO посредством лазерной абляции цинка в водных растворах ПАВ. // Высокие технологии, и фундаментальные исследования. 2010. Сборник трудов под редакцией А.П. Кудинова. Т. 3. с. 258-265. Санкт-Петербург.

2.С.В. Карпов, В.В. Слабко Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. // Новосибирск. Издательство СО РАН. 2003. 265с.

3.H. Usui, T. Sasaki, N. Koshizaki. Formation process of platelet nanocomposites with zinc hydroxide and sodium dodecyl sulfate prepared by laser ablation in solution. // Chem. Lett. 2006. 35. p. 752.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $[Ni_a(pn)_b]_x[Fe(CN)_6]_y$ (pn-1,3-ДИАМИНОПРОПАН)

Гостева А.Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья И.В. Тананаева Кольского Научного центра РАН, г. Апатиты, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

В последнее двадцатилетие наблюдается повышенный интерес к получению двойных комплексных соединений (ДКС). Они имеют интересные свойства и потенциально могут быть использованы в катализе, медицине, нанотехнологиях, в частности, как прекурсоры для получения наноразмерных би- и полиметаллических материалов [1]. Предметом настоящего исследования является синтез и термическое разложение ДКС состава $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]x3H_2O$ (**I**), $[Ni_3(pn)_5][Fe(CN)_6]_2x9H_2O$ (**II**), $[Ni_5(pn)_9][Fe(CN)_6]_3x9H_2O$ (**III**) и $[Ni(pn)_2]_3[Fe(CN)_6]_2x6H_2O$ (**IV**) для получения Ni-Fe порошков.

Ранее был описан только синтез соединения **III** [2], а ДКС **I, II, IV** получены путем некоторой модификации прописи [2]. Термическое разложение этих комплексов ранее не было описано в литературе. Для идентификации соединений использовали элементный, кристаллооптический и рентгенодифракционный анализ (РДА) и ИК-спектроскопию. На основании этих данных получены вышеприведенные формулы соединений.

ИК-спектры ДКС **II, III** и **IV** очень сходны**.** В них присутствуют следующие характеристические полосы, $см^{-1}$: $\nu(OH_2)$ 3424, 3451, 3332; ν(NH) 3315, 3267-3272; ν(CH) 2933, 2885; ν(C≡N) 2110, она характерна для C≡N, координированного при Fe(III). Для ДКС **I** присутствуют близкие характеристические полосы, но ν(C≡ N) соответствует 2053 и 2037 $см^{-1}$, как это характерно для CN, координированного при Fe(II). Изученные ДКС имеют значительное сходство: близкие содержания Ni, Fe и C и почти одинаковые ИК-спектры, поэтому утверждать об их различии можно только на основании дифрактограмм и данных термического исследования. Таким образом, одной из задач данного исследования является доказательство индивидуальности всех 4 соединений.

Изучено термическое разложение ДКС **I** - **IV** в атмосфере воздуха, аргона и водорода в проточном реакторе. Природу газообразных продуктов определяли несколькими методами: выделяющийся NH_3 улавливали раствором HCl и определяли в виде ионов NH_4^+ и выделяющиеся CO, CO_2 и летучие органические вещества определяли с помощью проточного газоанализатора «МАГ». Для соединений **I** и **II** выделяющиеся при термолизе газообразные продукты определяли масс-спектрометрическим (МС) методом. Термолиз ДКС осуществляли на приборе NetzschSTA 449C, совмещенном с масс-спектрометром Aeolos QMS 403. Для атмосферы H_2 изучали продукты восстановления, полученные при нескольких различных температурах. Феноменологические данные о термолизе изучаемых комплексов представлены в табл. 1.

В атмосфере Ar и H_2 наблюдали выделение значительных количеств высококипящих органических продуктов. На основании их ИК-спектров (ν(CH-) групп в области 3000-2800 $см^{-1}$ и $\delta(NH_2$- и CH_2-) групп в области 1700-1500 и 1460-1360 $см^{-1}$, соответственно [3]), они идентифицированы как pn и продукты его термической деструкции. МС-методом для **I** и **II** зафиксированы продукты с массовыми числами 17 (NH_3), 18 (H_2O), 44 (CO_2), а также 57, по-видимому, $C_3H_5NH_2$.

В атмосфере воздуха углерод лигандов удаляется в виде CO и CO_2 (табл. 2), а твердые остатки представляют собой смеси простых и смешанных оксидов Ni и Fe с интерметаллидом Ni_3Fe. Очевидно, что в качестве восстановителя может выступать только pn. Процесс термического разложения **I** - **IV** в атмосфере воздуха заканчивается в области 400-500°C (табл. 1).

Во всех случаях в атмосфере аргона процесс разложения растянут по температуре по сравнению с процессом на воздухе до 800-1000°C (табл. 1). Значительная часть лигандов удаляется в

неизмененном виде и в виде фрагментов молекулы pn, а твердые остатки от прокаливания содержат смесь оксидов Ni и Fe и Ni_3Fe и от 40 до 70% исходного содержания углерода. По содержанию остаточного углерода при термолизе в токе аргона изучаемые комплексы располагаются в следующем порядке: **I>II>III>IV**. Согласно данным МС, кристаллизационная вода удаляется в интервале температур 100-600°С.

В атмосфере водорода часть лигандов удаляется в неизмененном виде, часть подвергается гидрированию до аммиака (до 45% от общего содержания азота) и углеводородов, а твердый остаток при температурах >550°С представляет собой смесь биметаллической фазы Ni_3Fe и Ni с небольшой примесью углерода. По содержанию остаточного углерода при термолизе в токе водорода в статических условиях изучаемые комплексы располагаются в следующем порядке: **III>IV>I≈II.**

Полученные данные показывают, что, несмотря на сходство физико-химических характеристик, все четыре изучаемых комплекса являются разными индивидуальными соединениями. Видно, что при восстановительном термолизе можно получить чисто металлические продукты, в атмосфере воздуха и Ar – смеси продуктов со значительной примесью металлической фазы и углерода (в атмосфере Ar).

Таблица 1. Феноменологические данные термического разложения изучаемых комплексов

ДКС	Стадия	воздух		аргон	
		$T^*_э$	остаток, масс.%	$T_э$	остаток, масс.%
I	1	100	95.9	92-140	96.1
	2	170	89.1	175	89.6
	3	205	73.4	205	78.3
	4	310	66.4	235	66.5
	5	400	32.2	360	51.7
	6			505	38.4
	7			570	24.0
	8			665-1000	-6,6
II	1	128	91.0	120	90.8
	2	210	76.5	210	64.2
	3	310	68.7	380	42.7
	4	390	50.6	600	34.7
	5	435	34.6	770	6,5
III	1	80	93.4	130	91.7
	2	175	90.9	205	65.7
	3	205	76.3	380	43.0
	4	303	68.1	610	30,9
	5	420	34.0		
IV	1	125	92.3	120	92.7
	2	210	76.6		73.8
	3	305	68.8	295	66.5
	4	400	53.7	380	43.5
	5	430	40.2	615	33.9
	6	495	34.3	750-1000	6,1

$T^*_э$ – температура экстремума

Таблица 2. Результаты газового анализа при термолизе ДКС **I-IV.**

ДКС	В температурном интервале, °С, масс. %		
	CO		CO_2
	В атмосфере воздуха		
I	310-355 19,96		310-342 74,83
II	326-343 0,65	382-417 5,13	326-415 98,94
III	320-342 0,37	354-430 3,55	325- 414 88,70
IV	303-370 25,67	439-464 2,18	236-486 64,76
	В атмосфере аргона		
I	454-564 0,85	570-706 5,78	Отсутствует
II	186-343 4,65	307-657 5,46	Отсутствует
III	246-573 1,24		Отсутствует
IV	524-672 1,87	680-715 0,4	Отсутствует

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Печенюк С. И. за руководство и помощь при проведении работы и к.х.н. Домонову Д.П. и Семушиной Ю.П. за помощь в работе, к.х.н. Кривцову И.В. (ЮУрГУ) за проведение МС-анализа.

Список литературы

1. Печенюк С.И., Домонов Д.П. / Журн.структ.химии. 2011. Т.52. №2. С.419-435.
2. Shu-zhong Zhan, Kai-bei Yu, Jiang Liu. / Inorg.Chem.Commun. 2006, v.9, p.1007-1010.
3. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / К. Накамото М.: «Мир», 1991. - 536 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СВОЙСТВА ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ Fe_3O_4 И Fe_3O_4/Au

Ефремова М.В.

РФ, Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, efremova33@mail.ru

Ферменты – это биологические катализаторы, играющие важную роль в организме, и изучение каталитической активности ферментов при различных внешних воздействиях является крайне актуальной задачей. Первые работы по изучению механохимического воздействия на активность ферментов были опубликованы еще в 1970х годах советскими учеными А.М.Клибановым и И.В.Березиным [1,2]. В частности, было обнаружено, что активность химотрипсина, иммобилизованного на нейлоновых волокнах, падает до 25% от исходной уже при деформации растяжения волокон около 1% и полностью восстанавливается при снятии нагрузки. К сожалению, не изучалось, как оказать такое воздействие на фермент дистанционно, и в дальнейшем подобные работы не проводились.

С другой стороны, если использовать для иммобилизации магнитные наночастицы вместо волокон, то при переориентации магнитных наночастиц под действием поля прикрепленный к ним фермент так же может испытывать различного вида деформацию – сжатие, растяжение, скручивание, сдвиг и т.д. (рис.1). В результате происходит изменение конформации белковой молекулы, и, как следствие, улучшение или ухудшение каталитических свойств фермента. К настоящему времени известны попытки использования магнитных наночастиц в качестве агентов – посредников локализованного управления биохимическими реакциями, в которых радиочастотное магнитное поле может играть роль триггера, включающего или прерывающего/затормаживающего ферментативную реакцию [3,4], однако данные работы были основаны на тепловом воздействии магнитного поля, а не на механохимическом.

Целью настоящей работы является изучение влияния магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах магнетита и магнетит/золото. Выбор химотрипсина как объекта исследования обусловлен тем, что его каталитические свойства, проявляемые в реакциях гидролиза белков и пептидов, подробно изучены в литературе, что позволяет использовать иммобилизованный химотрипсин в качестве достоверной модели для изучения механохимического действия магнитного поля. Определить, какими параметрами можно управлять, регулируя при этом воздействие магнитного поля на кинетику ферментативной реакции, представляется крайне важным. Поэтому основной задачей данной работы являлось исследование степени влияния магнитного поля на каталитическую реакцию в зависимости от его напряженности, а также в зависимости от структуры соединения, используемого в качестве линкера при иммобилизации фермента.

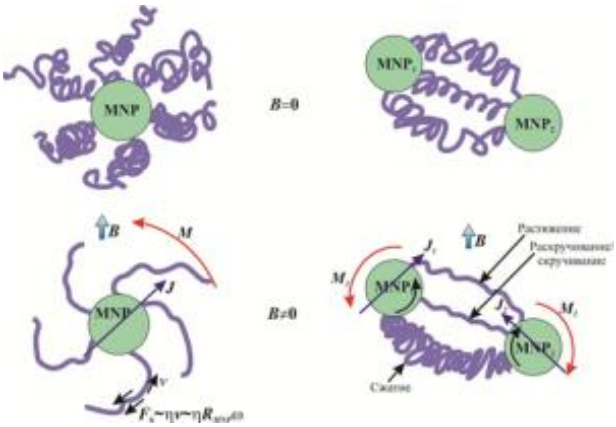


Рис.1 Действие МП на макромолекулы, прикрепленные к МНЧ (MNP)

Иммобилизацию химотрипсина проводили следующим образом: первоначально частицы Fe_3O_4 покрывали золотом или функционализировали олеиновой кислотой, затем к ним присоединялись различные органические молекулы (L-цистеин, ундекановая, PEG-кислота с SH-группами, липоевая кислота, 3-меркаптопропионовая кислота или ионный блоксополимер PAA-PEG/PMA-PEG). Для наночастиц, покрытых золотом, использовался метод ковалентного связывания, для другого типа частиц – метод лигандного обмена; затем полученные комплексы ковалентно связывались с энзимом. Для изучения влияния магнитного поля на каталитические свойства фермента использовалась реакция гидролиза паранитроанилида-N-бензоил –L- тирозина, катализируемая химотрипсином. Наблюдение

за кинетикой реакции осуществляли по накоплению продукта реакции, измеряя его поглощение при длине волны 380 нм в двух одинаковых светопрозрачных кюветах с одним и тем же раствором исходных реагентов. Одна из кювет подвергалась экспозиции в магнитном поле, другая термостатировалась.

В образцах была определена общая концентрация белка, иммобилизованного на частицах, она составляет 35-40% от первоначально добавленного в систему. Кроме того, было установлено, что на одну молекулу иммобилизованного фермента приходится от 5 до 7 свободных аминогрупп, в то время как в самой молекуле химотрипсина 15 доступных аминогрупп, что служит подтверждением химического присоединения фермента. Часть образцов была охарактеризована методом анализа траекторий наночастиц (NTA). По данным NTA, исходное распределение частиц по размеру имеет максимум в области 50-60 нм, после модификации ферментом его положение в той или иной степени сдвигается в область больших значений. Для частиц, в состав которых входят липоевая и 3-меркаптопропионовая кислота, эти значения практически однозначно соответствуют образованию димеров, состоящих из двух магнитных наночастиц, соединенных через молекулу фермента. Для частиц с L-цистеином соответствие не столь явное, возможно, это связано с наличием в его молекуле аминогрупп помимо карбоксильных.

Во всех образцах (кроме тех, которые содержали ундекановую и PEG-кислоту), подвергавшихся действию магнитного поля, наблюдалось замедление реакции после каждой экспозиции. Принципиально это возможно по двум причинам: влиянию магнитного поля непосредственно на иммобилизованный химотрипсин, либо на его реакцию с субстратом. Для выяснения того, какой из двух механизмов является преобладающим, была сделана серия экспериментов с добавлением субстрата уже после обработки раствора иммобилизованного химотрипсина в поле. В этом случае также наблюдалось замедление скорости на 10-15 %, что говорит о непосредственном влиянии на структуру фермента. Кроме того, методом управляемой молекулярной динамики было смоделировано и изучено поведение молекулы иммобилизованного химотрипсина под влиянием внешних сил, аналогичных действующим в магнитном поле. Было показано, что даже при характерных временах действия силы порядка 10^{-9}с уже наблюдается деформация связывающего центра фермента, что приводит к снижению функциональной активности. Отсутствие влияния магнитного поля на каталитические свойства частиц, в состав которых входили ундекановая и PEG-кислота, вероятно, можно объяснить большой длиной углеводородной цепи и, следовательно, гибкостью этих молекул, за счет которой воздействие на магнитные наночастицы практически не передается на фермент.

Также была изучена полевой зависимости эффекта замедления реакции на частоте 50 Гц (напряженность магнитного поля варьировалась от 17 до 220 кА/м) – для частиц, в которых в качестве линкера использовалась полиакриловая (PAA) и полиметакриловая (PMA) кислота. По результатам качественного анализа полученных данных можно сказать, что обе серии зависимостей имеют максимум около 120 кА/м (для частиц с PAA) и 75 кА/м (для частиц с PMA). Максимальное замедление скорости реакции и в том, и в другом случае составило 30±5%. Наличие максимумов на полевых зависимостях свидетельствует о наличии конкурирующих процессов, возникающих под действием МП различной напряженности. Наиболее вероятной причиной наблюдавшегося эффекта является изменение топологии активных центров на поверхности молекулы энзима в результате ее необратимой (или, по крайней мере, надолго запоминаемой) деформации приложенными силами.

Таким образом, в работе обнаружен эффект влияния магнитного поля на каталитические свойства иммобилизованного химотрипсина, а также возможность его регуляции путем изменения природы (длины, гибкости) линкеров. С практической точки зрения это может дать способ управления адресной доставкой лекарств и дистанционным дозированием их активности.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям: д.х.н., проф. Клячко Наталье Львовне и д.ф.-м.н., проф. Головину Юрию Ивановичу.

Литература:

1.Berezin I.V., Klibanov A.M., Samokhin G.P. and K.Martinek .Regulation by Mechanical Means of the Catalytic Properties of Enzymes Attached to Polymer Fibers// Methods in Enzymology, V.44 (1976), P. 558-571

2.Berezin I.V., Klibanov A.M., Goldmacher V.S. and K.Martinek Regulation of the Rate of Enzymic Protein-Protein Interaction in Polyactylamide Gel// Methods in Enzymology, V. 44 (1976), P. 571-578

3.T.Hoare, B.P. Timko, J. Santamaria, et al Magnetically Triggered Nanocomposite Membranes: A Versatile Platform for Triggered Drug Release// Nano Lett., 2011, 11 (3), P. 1395–1400.

4.A.M. Derfus, G. von Maltzahn, T.J. Harris et al .Remotely Triggered Release from Magnetic Nanoparticles//. Adv. Mater.,V. 19 . P. 3932-3936 (2007).

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ С ГАЛЛИЙ-СОДЕРЖАЩИМИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Жирнова К.Е.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ksuwaksuwa@gmail.com

Контакт жидкого галлия с поликристаллическим алюминием приводит к яркому эффекту разрушения алюминия с образованием прослоек жидкого галлия. Особенностью этой системы является скорость процесса, достигающая 20 мкм/с при отсутствии напряжений, и, резко возрастающая при приложении растягивающих напряжений.

В настоящей работе исследовали аналогичный эффект, возникающий при контакте поликристаллического алюминия с галлий-содержащими водными растворами. Растворы готовили путем прямого растворения галлия в щелочных растворах различной концентрации. Экспериментальные исследования проводили при температурах 0 и 24 °С. Для этого образцы выдерживали в растворе в течение различного времени и проводили измерение длины хрупкого излома образца.

Для всех измеренных образцов были обнаружены следующие характерные особенности: имеется инкубационный период равный 1-4 минуты при 24 °С и 1 час при 0 °С; кинетика проникновения описывается линейной зависимостью; процесс сопровождается активным выделением водорода.

Скорости проникновения резко отличаются и составляют 25 мкм/с при 24 °С и 0,008 мкм/с при 0 °С. Различие в скоростях проникновения хорошо коррелирует с различим в коэффициентах самодиффузии в жидком галлии и твердом (при предплавильных температурах).

Проведенные исследования методом электронной Оже-спектроскопии показали, что на поверхности излома наблюдается галлий, причем толщина галлиевого слоя составляет не более нескольких межатомный расстояний, так как травление в течение 4-5 минут приводит к полному удалению галлия с поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кинетика проникновения галлия из водного раствора практически аналогична кинетике проникновения чистого металлического галлия, однако наблюдается инкубационный период, видимо связанный с растворением оксидного слоя на поверхности алюминия. Скорость процесса определяется процессом растекания галлия по поверхности, которая лимитируется самодиффузией галлия. В отличие от случая прямого контакта алюминия с металлическим галлием толщина образующегося галлиевого слоя составляет всего несколько межатомных расстояний.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Родину Алексею Олеговичу.

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Каймиева О.С.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, kaimi-olga@mail.ru

Оксидные перовскиты общей формулой ABO_3, содержащие лантан на позиции А и марганец на позиции В, привлекают большое внимание и в фундаментальной, и в прикладной науке. Такие материалы рассматриваются в качестве электродов электрохимической ячейки в твердооксидных топливных элементах. Также актуальным является изучение электропроводящих характеристик висмут-содержащей керамики, проблема которого состоит в трудности подбора подходящего электродного материала. Так, платина при высокой температуре и длительном времени отжигов реагирует с висмут-содержащими соединениями, а серебро активно растворяется в них. Это обуславливает необходимость разработки других составов для использования в качестве электродов.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности проведения двойного допирования $LaMnO_3$ и получению соединений состава $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (x=0.0-0.5, y=0.0-0.5), а также изучению их структурных и физико-химических свойств.

Образцы были синтезированы по двум методикам: с помощью твердофазного метода синтеза и цитратно-нитратным методом. В качестве исходных соединений были взяты Bi_2O_3, La_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, $Bi(NO_3)_3\times5H_2O$, $Mn(NO_3)_2\times4H_2O$, $Fe(NO_3)_3\times9H_2O$. Твердофазный метод синтеза проводили в интервале температур 600-1000°С с промежуточными перетираниями в агатовой ступке с этиловым спиртом в качестве гомогенизатора. Время выдерживания на каждой стадии 8 часов. В случае

цитратно-нитратного метода температурная обработка проводилась при 600°С и 1000°С. Затем полученные порошки прессовали в бруски и отжигали при 1000°С.

Для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов использован дифрактометр ДРОН-6. Нахождение параметров элементарных ячеек выполнено с помощью программы «Celref». Определение размеров частиц полученных порошков проводили с помощью лазерного анализатора дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

Для физико-химической аттестации полученных образцов порошки были спрессованы в таблетки диаметром около 10 мм и спечены при температуре 1000°С (конечная температура синтеза) в течение 5-8 часов. Исследование морфологии поверхности и скола спеченных брикетов, а также энергодисперсионный микроанализ были проведены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6390LA.

Обнаружено, что конечная температура синтеза снижается с возрастанием содержания висмута и в случае применения цитратно-нитратного метода по сравнению с твердофазным. Однофазные образцы обладают гексагональной симметрией (Пр. гр. *R*-3*c*). Рассчитаны параметры элементарных ячеек, рентгенографическая плотность образцов, построены их концентрационные зависимости. Для спеченных брикетов методом гидростатического взвешивания определена объемная плотность образцов 95%.

Для синтезированных порошкообразных образцов методом лазерной дифракции выполнена оценка распределения частиц по размерам. Обнаружено, что средний размер частиц порошков, полученных твердофазным методом, находится в интервале 15-20 мкм, а в случае цитратно-нитратного метода смещается в область меньших значений – 3-5 мкм. Проведено ТГ/ДСК исследование полученных порошков в интервале 20 – 900°С на приборе термического анализа STA 409 Luxx. Отмечена небольшая убыль массы (<1%) при температуре выше 750°С.

Микроизображения РЭМ морфологии поверхности спеченного брикета состава $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Fe_{0.2}O_{3\pm\delta}$, полученного через жидкие прекурсоры, показали, что образец гомогенный, наблюдается равномерное распределение атомов металлов в брикете. С помощью энергодисперсионного анализа был установлен локальный химический состав La:Bi:(Mn:Fe) = 0.9:0.08:(0.96). Точное содержание Mn и Fe определить не удалось из-за наложения линий при энергии 6.4 кэВ.

Выражение благодарности.

Благодарим за помощь научного руководителя Жуковского В.М., а также Буянову Е.С. и Морозову М.В.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА/ГРАФЕНА И ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ

Капитанова О.О.

Россия, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,Факультет Наук о Материалах, olesya.kapitanova@gmail.com

В будущем резистивная память, как ожидается, станет серьёзным конкурентом традиционной динамической памяти. Элементы резистивной памяти, называемые мемристоры, с требуемыми свойствами уже известны в литературе. Возрастающий интерес к мемристорам связан с тем, что их работа является энергонезависимой, то есть текущее состояние памяти в этом устройстве сохраняется даже при отключении питания. Идея резистивной памяти состоит в том, что возможно переключать полупроводник из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно за счет миграции подвижных ионов. Затем эти состояния используются для считывания информации. На сегодняшний день в литературе описано несколько механизмов переключения. В случае оксидов металлов (NiO, ZnO, TiO_2) , Sr $Ti_{0,99}$ Nb $_{0,01}O_3$, $Pr_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, механизм переключения из высокоомного в низкоомное состояние объясняют образованием проводящих «нитей» в диэлектрической матрице под действием электрического поля. В случае оксида графена эффект переключения связывают с обратимой миграцией кислородных групп [1]. В случае графена эффект переключения объясняют контролируемой электрохимической модификацией графена H^+ и OH^- группами за счет расщепления воды из атмосферы в электрическом поле.

Цель настоящей работы – создание наноструктур на основе наноструктур оксида цинка/графена, оксида графена и изучение наблюдаемого в них эффекта резистивного переключения.

В ходе данной работы модифицированным методом Хаммерса был синтезирован оксид графена, который затем был обработан восстановлен и модифицирован $FeCl_3$ для контроля его проводимости. При восстановлении использовали как традиционные подходы (восстановления аскорбиновой кислотой, отжиг оксида графена в среде N_2/H_2 при 200-600^{0}C), так и не традиционный метод (облучение электронным пучком). Методами ПЭМ, АСМ и КР-спектроскопии было показано, что полученные образцы оксида графена имеют слоистую структуру, в среднем толщиной 1,5 нм и площадью ~20 мкм^2. С помощью РФС-спектроскопии было показано, что соотношение C:O возрастает после восстановления оксида графена аскорбиновой кислотой. Для измерения транспортных характеристик образцов были изготовлены планарные структуры на основе оксида графена на подложке Si/SiO_2 с предварительно нанесенными контактами (Рис.1). Измерение структур оксида графена методом Холла показало, что после их обработки электронным пучком и модификации $FeCl_3$ тип носителей заряда меняется с электронного на дырочный. Обычный отжиг не приводит к смене носителей заряда. Также было показано, что все виды восстановления ОГ приводят увеличению проводимости. При исследовании вольтамперных характеристик был обнаружен эффект переключения структур из высокоомного (СВС) в низкоомное (СНС) состояние (Рис. 2). Значение тока при резистивном переключении изменялось на 2 порядка.

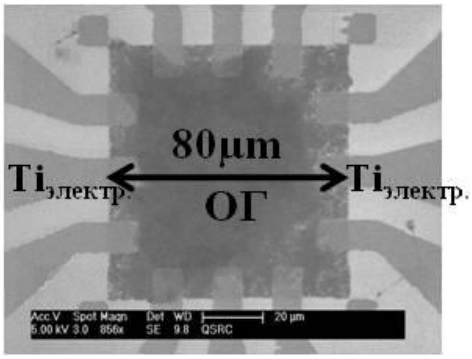


Рис. 1. СЭМ структуры $Ti_{конт.}$/ оксид графена/ $Ti_{конт.}$

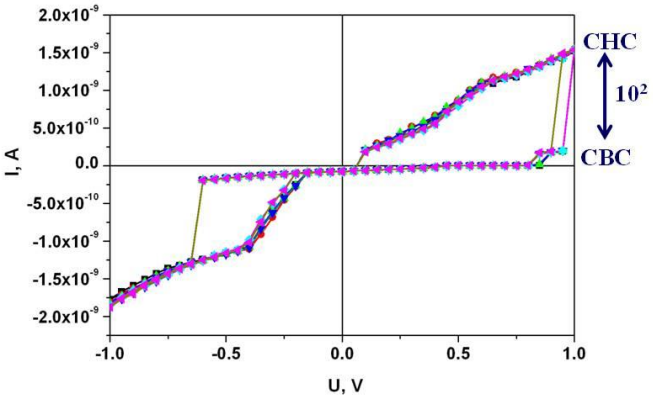


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика структуры $Ti_{конт.}$/ оксид графена/ $Ti_{конт.}$

Для изучения механизма переключения в исследуемых структурах ранее были проведены измерения *in situ* в растровом электронном микроскопе в режиме наведенного тока, которые показали локализацию переключения [1].

Методом химического осаждения из растворов был проведен рост массивов наностержней ZnO с контролируемой морфологией по заданному шаблону на подложке с использованием фотолитографии. Графен был синтезирован методом газофазного осаждения на меди и перенесен на Si/SiO_2 подложку. Стержни ZnO на графене растут упорядоченно, вертикально и с высокой плотностью. Высокое структурное совершенство стержней ZnO, выращенных на графене, подтверждается высокой интенсивностью экситонной катодолюминесценции при комнатной температуре и отсутствием дефектной люминесценции в видимой области. На стержни ZnO был напылен через маску контакт из Nb, а к графену сделан контакт из серебряной пасты. Вольтамперная характеристика этой структуры демонстрировала эффект резистивного переключения (Рис. 3). Сопротивление этой структуры при переключении из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением менялось на 4 порядка при переключающем напряжении +1,5 В. На основании локальных транспортных измерений в структуре оксида графена был предложен механизм переключения в структурах графен/ZnO.

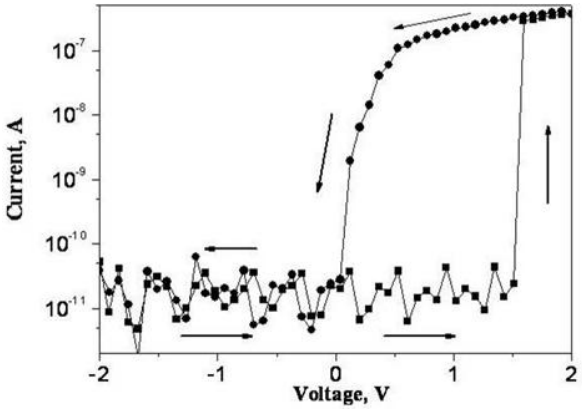


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика структуры $Nb_{конакт.}$/ $ZnO_{стержни}$/графен.

Выражение благодарности Научным руководителям проф. Панину Г.Н. (Университет Донггук, ИПТМ РАН), к.х.н. в.н.с. Баранову А.Н. (МГУ им.Ломоносова).

Литература

[1] Gennady N. Panin, Olesya O. Kapitanova, Sang Wuk Lee, Andrey N. Baranov, and Tae Won Kang: Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure // Japanese Journal of Applied Physics. 2011, 50. p. 070110-1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ ИЗ РАСТВОРОВ $HAuCl_4$ И $AgNO_3$.

Капуста Д.П.

Россия, МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения, limaka@mail.ru

В последнее время актуальной научной проблемой является создание новых типов композитных подложек для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния. Данные материалы должны сочетать в себе различные функциональные свойства, например, оптические, что позволит исследовать разнообразные аналиты в крайне низких концентрациях.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе проводили изучение процессов синтеза индивидуальных и композитных наночастиц с использованием водорастворимых солей золота и серебра и цитрата натрия в качестве восстановителя. Исследование кинетики процессов образования наночастиц металлов проводили при помощи метода УФ- видимой спектроскопии, основные стадии формирования наночастиц дополнительно изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Такой подход позволит в ходе выполнения исследования подобрать оптимальные условия для направленного синтеза наночастиц, стабильных во времени к процессам агрегации, обладающих необходимыми морфологией и оптическими свойствами, и предложить подложки на их основе для поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния.

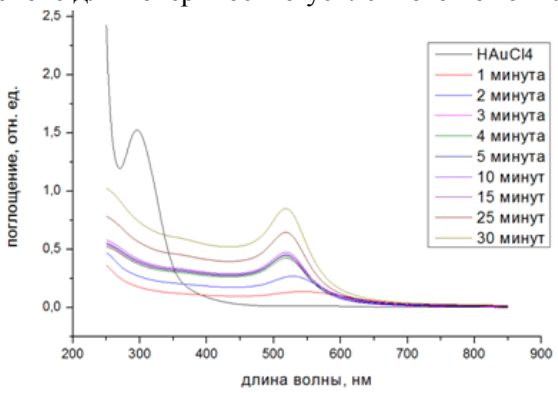


Рис. 1 Спектры поглощения растворов наночастиц золота, взятых через различные промежутки времени после начала кипения раствора

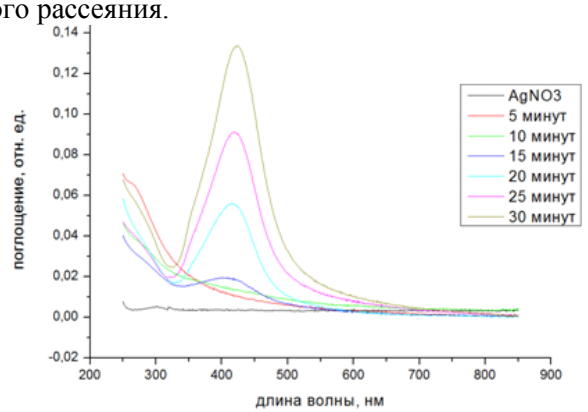


Рис. 2 Спектры поглощения растворов наночастиц серебра, взятых через различные промежутки времени после начала кипения раствора

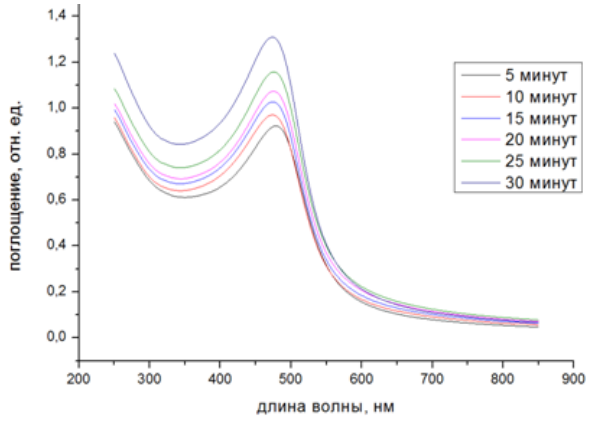


Рис. 3 Спектры поглощения растворов композитов серебра/золота, измеренные через различные промежутки времени после начала кипения раствора

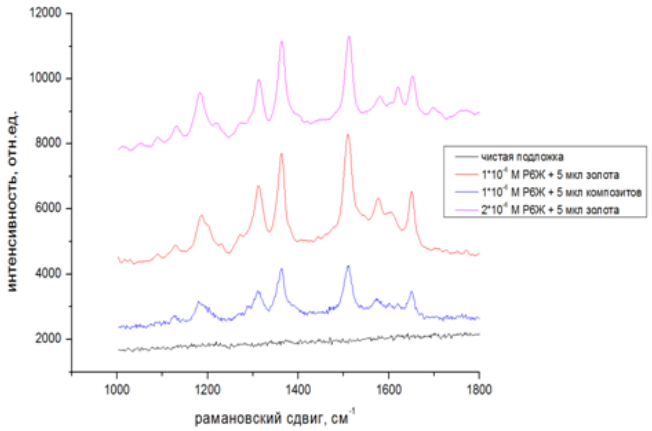


Рис. 4 Спектры комбинационного рассеяния родамина 6 G с различной концентрацией родамина.

Из приведенных кривых можно сделать вывод, что процесс восстановления Au^{+3} является довольно быстрым, уже после первой минуты не наблюдается полоса, соответствующая Au^{+3}. Дальнейшее кипячение с раствором восстановителя приводит, по-видимому, к изменению морфологии получаемых наночастиц.

Реакция восстановления нитрата серебра представляет собой обычную реакцию нулевого порядка, по крайней мере, в течение первых 30 минут эксперимента. Однако, для реализации этого процесса необходимо образование зародышей частиц серебра, что подтверждается длительным индукционным периодом. После появления зародышей в растворе скорость реакции вырастает и стабилизируется.

Результаты, представленные на рис.3, свидетельствуют о том, что формирование частиц композитов серебро/золото очень похоже на процесс восстановления серебра. Очевидно, что последний процесс является лимитирующей стадией.

Из результатов спектроскопии комбинационного рассеяния следует, что подложки с нанесенными наночастицами являются SERS-активными, причем подложки, покрытые частицами золота, являются более активными, поскольку на них наблюдается большее увеличение сигнала.

Выражение благодарности: Еремина Е.А.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ В КОНТАКТЕ С MoO_3 И V_2O_5

Климашин А.А.

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

Высокая теплопроводность меди позволяет использовать ее в различных устройствах охлаждения, применяемых в жидкостных ракетных двигателях, где медь работает в непосредственном контакте с тугоплавким металлом в окислительной среде. Практика показала, что не все тугоплавкие металлы в контакте с медью обеспечивают достаточный ресурс охлаждающих устройств. Например, в системах Cu–Mo и Cu–V может происходить катастрофическое окисление меди. Установлено, что катастрофическое окисление инициируется образованием легкоплавких оксидов (MoO_3 или V_2O_5) и плавлением эвтектики в продуктах окисления. Однако механизм катастрофического окисления металлов изучен недостаточно. Так, по мнению одних исследователей катастрофическое окисление металлов происходит по механизму флюсования, по мнению других – по электрохимическому механизму.

В данной работе комплексом независимых методов исследовано высокотемпературное окисление меди в системах Cu–MoO_3 и Cu–V_2O_5. Термогравиметрическим методом установлены кинетические закономерности катастрофического окисления меди, покрытой MoO_3 или V_2O_5 на воздухе при 500-700°C и 600-800°C, соответственно. Показано, что процесс ускоренного окисления меди подчиняется параболическому временному закону. В системе Cu-MoO_3 с увеличением массы покрытия от 0,3 до 0,9 кг·м$^{-2}$ константа параболической скорости окисления возрастает от $9{,}2\cdot10^{-6}$ до $3{,}8\cdot10^{-5}$ кг^2·м$^{-4}$·с$^{-1}$, а в системе Cu-V_2O_5 с увеличением массы покрытия от $7{,}5\cdot10^{-2}$ до $22{,}5\cdot10^{-2}$ кг·м$^{-2}$

константа параболической скорости окисления возрастает от $3{,}4\cdot10^{-6}$ до $1{,}6\cdot10^{-5}$ кг^2·м$^{-4}$·с$^{-1}$ и превосходит константу параболической скорости окисления меди ($2{,}9\cdot10^{-7}$ кг^2·м$^{-4}$·с$^{-1}$) на два порядка величины при 700°С. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и растровой электронной микроскопии установлено, что катастрофическое окисление меди обусловлено образованием поперечных жидких каналов в оксидном слое. Газохроматографическим методом показано, что диффузия ионов кислорода по жидким каналам является лимитирующей стадией процесса. Развита диффузионная модель процесса катастрофического окисления меди. Рассчитанные в рамках этой модели константы параболической скорости окисления в системах Cu-MoO_3 и Cu-V_2O_5 совпадают по порядку величины с экспериментально полученными константами, что свидетельствует о согласии модели с экспериментом. Разработанная модель используется для оценки рабочего ресурса камер сгорания жидкостных ракетных двигателей, охлаждаемых жидким кислородом.

Автор выражает благодарность зав. лаб. № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. В.В. Белоусову.

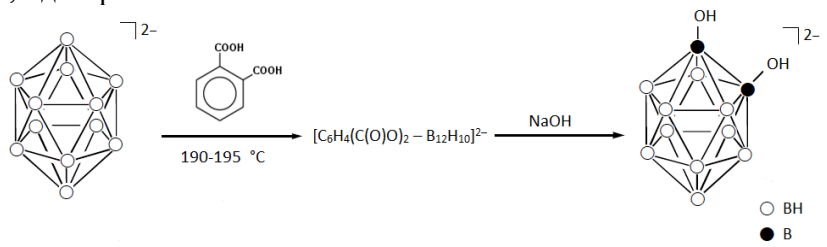
1. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 11-08-00732-а.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ B–OH

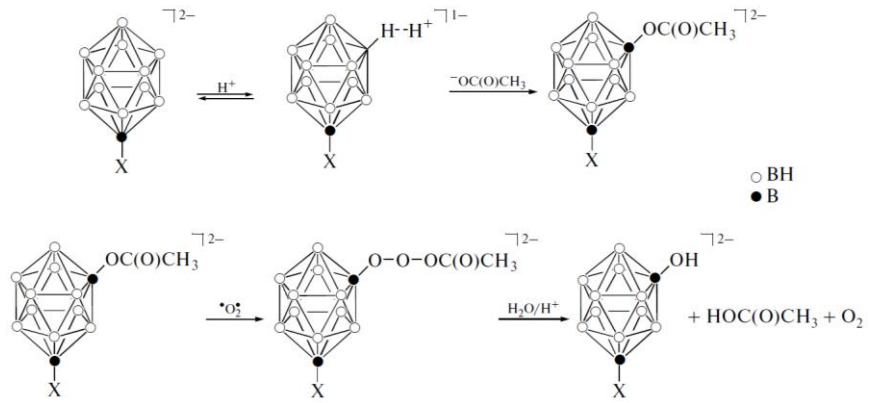
Колокольников А.Н.

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

Разработан оригинальный метод синтеза водорастворимого производного кластерного аниона бора 1,2-$[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$ посредством щелочного гидролиза продукта взаимодействия бис(тетрабутиламмония) додекагидро-*клозо*-додекаборат (2–) с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты при температуре 190-195 °С в атмосфере сухого аргона. В рассматриваемой реакции бензол-1,2-дикарбоновая кислота выступает в роли как реагента, так и растворителя. Синтез проводили с использованием тетрабутиламмониевой соли, которая достаточно хорошо растворима в бензол-1,2-дикарбоновой кислоте. Установлено, что нуклеофильная атака борного остова молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты осуществляется практически одновременно по двум позициям с образованием лишь дигидроксопроизводного. Атака субстрата более чем одной молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты ограничена температурой плавления (с разложением) самой кислоты. Показано, что региоселективность в рассматриваемых условиях синтеза определяется геометрией выбранного реагента – бензол-1,2-дикарбоновой кислоты:



Разработан одностадийный метод введения гидроксильной группы в монозамещенные производные кластерного аниона бора $[B_{12}H_{11}\mathbf{X}]^{2-}$ (**X** = SCN, I, $OC(O)CH_3$). Установлено, что взаимодействие монозамещенных производных $[B_{12}H_{11}\mathbf{X}]^{2-}$ с уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха приводит к образованию гидроксопроизводных $[B_{12}H_{10}\mathbf{X}(OH)]^{2-}$ в одну стадию без получения ацетоксопроизводных. Идентификация синтезированных соединений проведена на основе элементного анализа, ИК- и ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Исходя из экспериментальных данных предложен механизм процесса:



Показано, что реакция аниона $[B_{12}H_{11}\mathbf{X}]^{2-}$ с уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха носит региоселективный характер; заместители –SCN, –I и $–OC(O)CH_3$ являются мета-ориентантами по отношению к вводимой ОН-группе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31355 мол_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю м.н.с. лаборатории новых технологий керамики Института Огаркову А.И., а также с.н.с. той же лаборатории к.т.н. Чернявскому А.С. и вед.н.с. той же лаборатории д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

СПЕЦИФИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И МАССЫ В МОЛИБДАТАХ $MeMoO_4$ (Me=Ca, Sr, Ba)

Котенёва Е.А.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Ельцина Б.Н., kotenyovaelena@yandex.ru

Молибдаты $MeMoO_4$ (структура шеелита $CaWO_4$) в плане механизма электро- и массопереноса изучены недостаточно. Было показано, что $MeMoO_4$ обладают существенным вкладом ионного переноса, величина которого, как и значение общей проводимости, чрезвычайно чувствительны к керамической структуре данных объектов. Подробные исследования природы ионных носителей не проводились. Наиболее примечательно, что проводимость (коэффициент диффузии) Mo оказался как минимум на порядок выше коэффициента самодиффузии Me. Неожиданность этого результата вытекает из оценки соотношения энергии и характера связи в структурах данных объектов, которые по классификации Полинга-Эванса являются фазами гетеродесмического солеподобного строения – огромное различие в энергии и ионности связей Me^{2+}-O по сравнению со связью Mo^{6+}-O: $E_{Mo\text{-}O} >> E_{Me\text{-}O}$ при этом связь Mo-O в 3 раза более ковалентна, чем связь Me-O.

Связь	К.Ч.	$R_{ион}$, Å	$E_{связи}$, кДж/моль	i, %	c, %
Me^{2+} - O	8	1,12	130	78	22
Mo^{6+} - O	4	0,41	540	62	38

Ниже приведены оригинальные результаты по свойствам керамики $MeMoO_4$, полученные в последнее время.

1. Зависимость проводимости $MeMoO_4$ (Me=Ca, Sr) от температуры

Результаты показаны на рисунках 1 и 2.

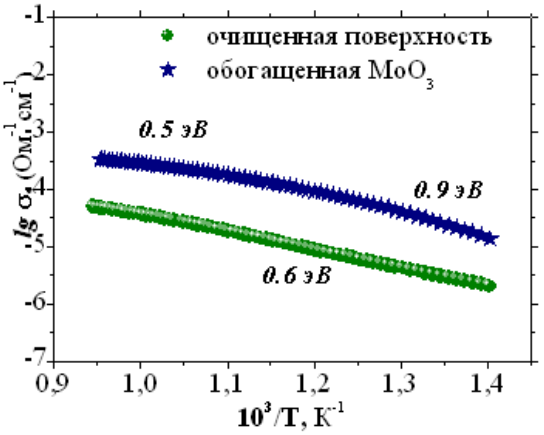


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости для $CaMoO_4$

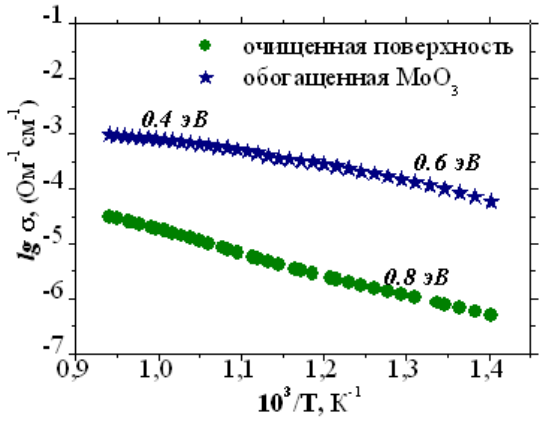


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости для $SrMoO_4$

Следует отметить, что в ходе повторных высокотемпературных измерений было обнаружено, что проводимость керамики $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$ значительно уменьшается. Поскольку ранее было известно, что керамика $MeMoO_4$ является микрогетерогенной, поверхность зерен спонтанно обогащается по содержанию MoO_3 (методом РФА не фиксируется, т.к. изменение состава невелико). Этот феномен был интерпретирован как образование поверхностной неавтономной фазы MeMo-s. Согласно современным представлениям, именно особенности поведения вещества в неавтономном состоянии определяют основные функциональные свойства наноматериалов.

Здесь уместно напомнить основные отличительные черты неавтономных (терминология Пригожина и Дэхея) или поверхностных (по Ленгмюру, Шилову и Алесковскому) фаз:

- неавтономные фазы (НА) отсутствуют на равновесных диаграммах состояния;
- НА фазы устойчивы исключительно в контакте со всеми компонентами их образующими, удаление контакта с одним из них приводит к распаду НА;
- как правило НА устойчивы лишь в определенном интервале Т и a_{O_2} ;
- НА-фазы не имеют границы раздела с подложкой, на которой они образовались, в силу чего они термодинамически устойчивее объемных фаз (не затрачивается энергия на образование границы раздела).

Изученная ранее фаза $MeMo_{-s}$ имеет двустороннюю поверхностную активность и подвижность по отношению к обоим компонентам, благодаря чему MeMo-s легко распространяется по поверхности зерен MoO_3 и $MeMoO_4$ (самопроизвольное диспергирования по механизму твердофазного растекания). MeMo-s фазы, благодаря своей неупорядоченности обладают проводимостью гораздо более высокой, чем «чистая» поверхность $MeMoO_4$.

Для подтверждения данного предположения провели экспериментальные опыты по удалению избыточного MoO_3, образующего НА-фазу. Эксперимент проводили в атмосферном тигле ($T = 1000^0C$, 48 ч.), в котором $MeMoO_4$ был окружен $MeCO_3$, но не имел с ним прямого контакта. Показано, что проводимость очищенного $MeMoO_4$ упала в 1,5 раза, а величина E_a изменилась не значительно. Результаты измерения проводимости с очищенной поверхности изображены на рисунках 1, 2.

2. Изучение природы ионного переноса $MeMoO_4$ по методу Тубандта

Данный метод реализован в 2-х дисковых ячейках. До и после эксперимента брикеты взвешивались вместе с электродами.

Типичная зависимость изменения массы представлена на рисунках 3 и 4. Наиболее примечательный и воспроизводимый результат заключается в уменьшении массы анодной и увеличения массы катодной секции. Указанная закономерность радикально отличается от результатов по Тубандту с Me(Ca, Sr) WO_4. Уменьшение массы анодной секции в $MeMoO_4$, в противоположность к $MeWO_4$ указывает на то, что один из ионных носителей заряда и массы имеет «+» знак.

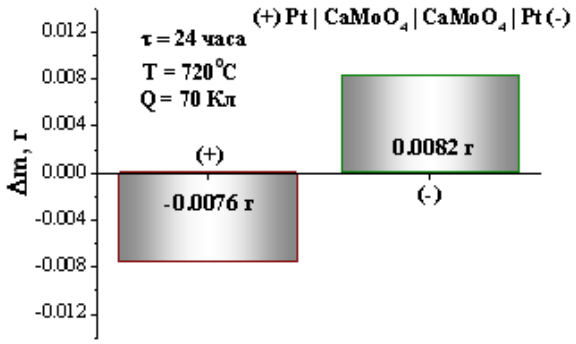


Рис. 3. Изменение масс брикетов для $CaMoO_4$

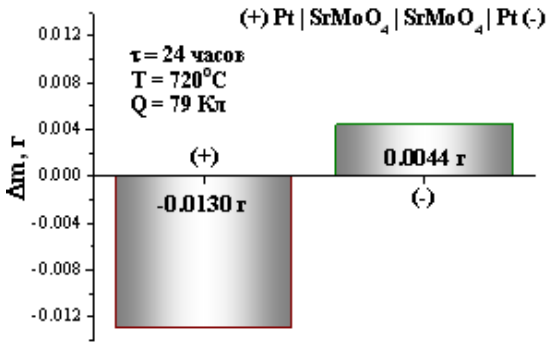


Рис. 4. Изменение масс брикетов для $SrMoO_4$

Поскольку ранее отметили, что подвижность Me^{2+} значительно меньше, чем подвижность {Mo-O}-составляющей, полученные результаты указывают на то, что основным носителем заряда являются $\{Mo\text{-}O\}^{z+}$-комплексы, имеющие положительный заряд. На сегодняшний день одним из вариантов являются ионы молибденила MoO_2^{2+}. Данная гипотеза согласуется с меньшей энергий и большей ионностью связи {Mo-O}, по сравнению с характеристиками связей в тетраэдрах $\{WO_4\}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а. и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

Выражение благодарности

Автор признателен научному руководителю Нейману А.Я. и консультанту Пестеревой Н.Н. за помощь в постановке задачи, организации эксперимента и обсуждение полученных результатов.

СИНТЕЗ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА ДОПИРОВАННОГО ВАНАДИЕМ

Краснов А.Г.

Россия, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, krasnov-ag@ chemi.komisc.ru

В системе Bi-Ti-O известно достаточно много титанатов висмута различных по составу и структуре: $Bi_4Ti_3O_{12}$, $Bi_2Ti_2O_7$, $Bi_2Ti_4O_{11}$, $Bi_{12}TiO_{20}$, $Bi_{20}TiO_{32}$ и т.д. Перечисленные соединения обладают уникальными электрическими, магнитоэлектрическими, фотокаталитическими и др. свойствами, что обуславливает их широкое применение в различных технологических приложениях.

Идеальная структура пирохлора $A_2B_2O_7$ относится к кубической сингонии с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Часто общую формулу представляют, как $A_2O'\cdot B_2O_6$, чтобы разграничить две взаимопроникающие сетки, составленные из октаэдров B_2O_6 и тетраэдров $O'A_4$. В структуре пирохлора допускается высокая степень не стехиометрии по катиону А и по кислороду О′. Для случая пирохлора титаната висмута ион Ti^{4+} занимает В-позиции, а ион Bi^{3+} находится в А-позициях.

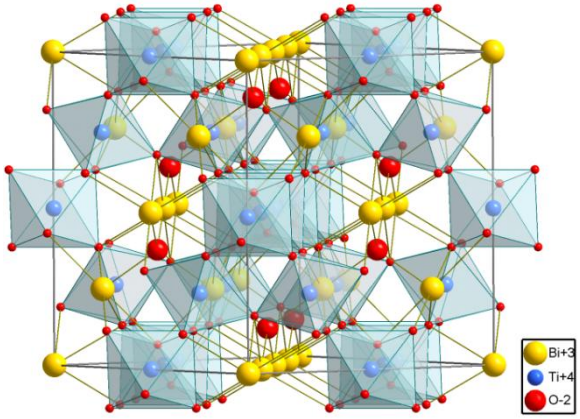


Рис. 1 Идеальная кристаллическая структура пирохлора $Bi_2Ti_2O_6O$

В литературе имеются сообщения о влиянии внедряемых металлов на структуру и свойства пирохлора титаната висмута [1, 2]. В то же время информации по воздействию допированного ванадия на структуру и свойства титанатов висмута недостаточно [3], поэтому в данной работе ванадий был выбран в качестве допируемого элемента синтезируемых соединений.

Синтез ряда образцов со структурой пирохлора был выполнен методом Печини и традиционным керамическим способом. В качестве реагентов при керамическом способе получения использовали: Bi_2O_3 (х.ч), TiO_2 (х.ч.) в модификации анатаза, V_2O_5 (ч.д.а). В методе Печини реагентами выступали: $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч), TiO_2 (х.ч.) в модификации анатаза, V_2O_5 (ч.д.а), лимонная кислота. Кроме того было получено несколько образцов, используя в качестве источника ванадия – оксид ванадия (III). Количества реагентов рассчитывали в соответствии со стехиометрией синтезируемых соединений. Однородные смеси, полученные перетиранием реагентов и методом Печини, прессовали в таблетки и обжигали в муфельной печи при температурах от 650 °С до 1200 °С с различным шагом температур и временем выдержки.

По результатам рентгенофазового анализа образцы, полученные керамическим способом (источник ванадия – V_2O_5) после обжига при 1200 °С, представляют собой смеси фаз: пирохлора, рутила TiO_2, $Bi_2Ti_4O_{11}$ и в некоторых случаях фазы слоистого перовскита.

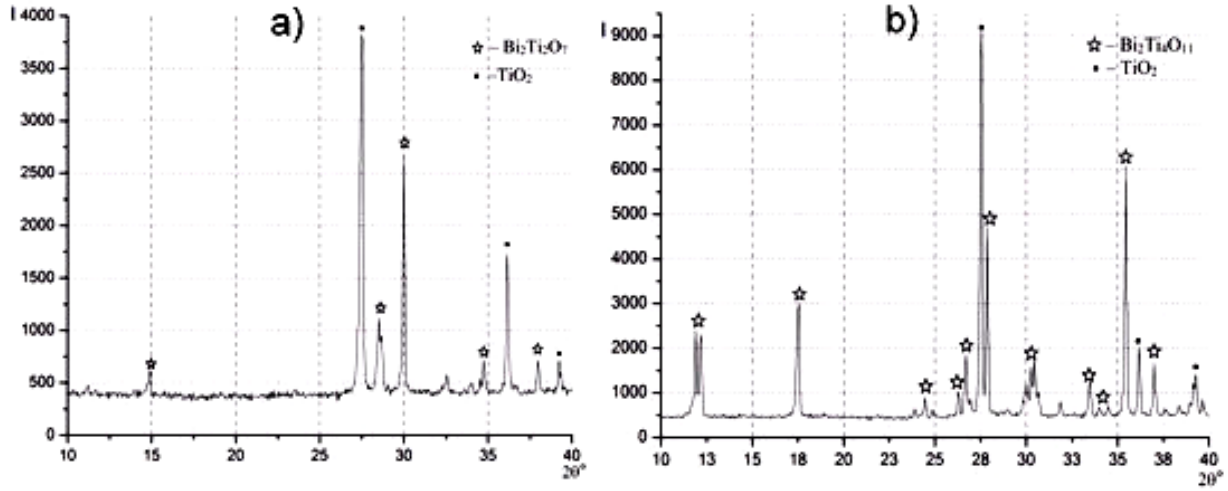


Рис. 2 Рентгенограммы образцов полученных керамическим путем, после обжига при 1200 °С 5 ч.: a) $Bi_{1,4}Ti_2V_{0,4}O_{7\pm\Delta}$; b) $Bi_{1,6}Ti_2V_{0,4}O_{7\pm\Delta}$.

Полученные данные согласуются с результатами СЭМ анализа. На микрофотографиях образцов обожженных до 1200 °С в режиме обратно-отраженных электронов (BSE) наблюдаются светлые и темные фазы. Светлые фазы обогащены более тяжелым элементом – висмутом по сравнению с темными фазами.

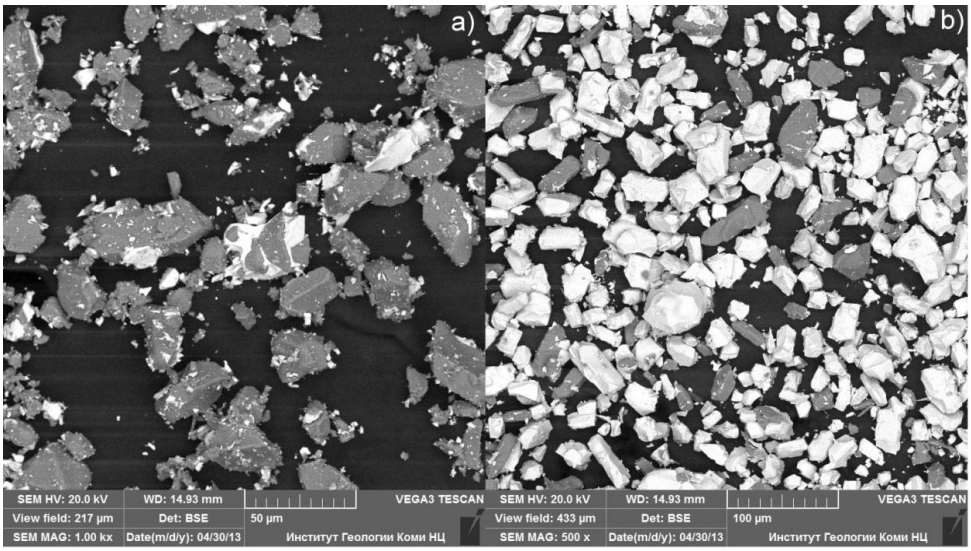


Рис. 2 – Микрофотографии СЭМ образцов, полученных керамическим путем, после обжига при 1200 °С 5 ч.: a) $Bi_{1,4}Ti_2V_{0,4}O_{7\pm\Delta}$; b) $Bi_{1,6}Ti_2V_{0,4}O_{7\pm\Delta}$.

Таким образом, в результате высокотемпературной обработки исходных реагентов однофазных соединений пирохлора не получено. Методами РФА и СЭМ показано, что полученные образцы неоднофазны и состоят из смеси фаз: пирохлора, рутила TiO_2, $Bi_2Ti_4O_{11}$ и в некоторых случаях фазы слоистого перовскита. Работа по выявлению способов получения однофазного ванадийсодержащего титаната висмута со структурой пирохлора будет продолжена в дальнейшем.

Литература

[1] Suia H.T., Yangb D.M., Jianga H., Dinga Y.L., Yanga C.H. Preparation and electrical properties of Sm-doped $Bi_2Ti_2O_7$ thin films prepared on Pt (111) substrates // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 2. P. 1125–1128.

[2] Wang J.C., Yang C.H., Hu G.D., Wu W.B., Cheng L., Chen X.M. The influence of crystallization route on the Ce-doped $Bi_2Ti_2O_7$ thin film by metal organic decomposition // J. Alloys Comp. 2010. V. 494. № 1-2. P. 285–288.

[3] Chakrabortya P., Krupanidhi S.B. Polarization enhancement in compositionally graded vanadium doped bismuth titanate thin films // J.App. Phys. 2010. V. 107. № 12. P. 124105–124105-4.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н., в.н.с. Пийр Ирине Вадимовне.

КОНТАКТНЫЕ СТРУКТУРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ ГЕЛЯ ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА (III)

Кузнецов А. Л.

РФ, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», alchemicalchelgu@yandex.ru

В работе показано, что для коллоидных кластерных систем бичастичные взаимодействия кластеров не характерны. При этом появляется третий кластер (как правило, легкоподвижный), который «размазывает» энергию по объему системы определенным образом, делая эту структурную организацию энергетически выгодной. Эти нанокластеры формируются как правило по механизму диссоциативно-диспропорционального разрушения макромолекул геля.

Прибор для измерения импульсного поляризационного электрического тока состоял из прямоугольной ячейки, на концах которой закрепляли графитовые электроды (рис. 1). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Свежеприготовленный гель помещали в эту ячейку. Расстояние между электродами составляло 70 мм. При этом ячейка, содержащая гель, замыкалась практически накоротко, величина омического сопротивления системы была незначительной ($\approx$20 кОм). Электроток, возникающий в системе, замеряли на специальном электронном оборудовании с частотой опроса системы 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 5 часов. Процесс термостатировали (Т = 303К). Все токоподводящие шины бронировали от внешних электромагнитных наводок.

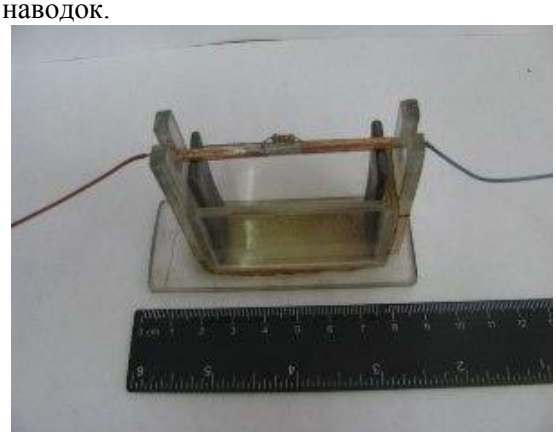


Рис. 1. Фотография экспериментальной коллоидно-химической ячейки для снятия спайковых выплесков тока самоорганизации оксигидратных гелей

Исследовали в работе влияние времени созревания геля оксигидрата железа в маточном растворе на величину токовых выбросов (или выплесков). Гель выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 73 суток. Для исследования изменения тока в системе гель оксигидрата железа в количестве 10 мл отбирали ежесуточно из реактора и помещали в электрохимическую ячейку. В процессе синтеза контролировали pH раствора и доводили его до заданного значения, то есть pH 7,0.

Далее оксигидрат железа на разных стадиях старения помещали в систему коаксиальных цилиндров в объеме 10 мл и подвергали механическому сдвиговому воздействию в ротационном вискозиметре «Rheotest – 2» в условиях термостатирования при температуре Т=303±0,5 К, либо в электрохимическую ячейку для замера тока самоорганизации также при температуре Т=303±0,5 К. Скорость сдвига в приборе «Rheotest – 2» составляла 1,4 м/с.

С физико-химической точки зрения особые точки, рождающие в том числе и нанокластеры на гелевых складках неоднородностей Уитни, и есть активные зоны или точки на поверхности кластера, на которых идет стохастическое диссоциативно-диспропорциональное выталкивание в дисперсионную среду гидратированных ионных образований или разрушение двойных электрических слоев Гуи-Штерна с образованием сложных узоров особенностей, то есть особых точек на нормально расположенной графитовой пластине. То есть образуется контактная структура.

Анализ контактной структуры или формы паутины позволил обнаружить, что для состаренных образцов в течение 30 суток гель представляется как система с относительно спокойным (гомофазным) структурным континиумом. Начиная с 30-х суток структурная организация геля ГОЖ резко меняется и переходит в область складок Уитни. Эта область охватывает интервал 30-41 сутки. При этом фазовые орбиты приобретают вид предельных циклов, иногда с выраженными языками Арнольда.

Оксо-оляционная полимеризация ГОЖ, ее глубина прослеживаются при исследовании периодического изменения геометрии фазовых портретов, изменения динамической вязкости ГОЖ. При сдвиговой скорости 1.4 м/с в области 1-40 суток геометрия аттракторов имеет форму конвективных валов: в интервале 1-30 суток отмечается область наиболее выраженных изменений конвекции (13-30); затем следуют временные интервалы (30-41); (41- 53; 53_62 -71). Практически идентичные интервалы областей старения обнаружены и на фазовых портретах стохастического выброса заряженных кластеров оксигидрата железа. Это следующие области: 1-13 (15) суток; 13-29 (31); (31 - 38 (41,45)) суток; 38 ((41,45,48) – 52); (52 – 66) суток. То есть отмечается практически полная корреляция фазовых портретов стохастического выброса кластеров с фазовыми портретами изменения динамической вязкости, построенных в условиях конвективного течения геля при его оксооловой полимеризации.

Автор выражает благодарность научному руководителю – профессору, доктору химических наук Сухареву Юрию Ивановичу.

Список цитируемой литературы:

[1] Арнольд В.И. Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотипное. – М.:Едиториал УРСС,2004.128с.

[2] Yuri I. Sucharev. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD.2010.497p.

АНИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАМАРИНОВОГО СИНЕГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПИГМЕНТА

Линок Е.В.

Россия, ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, vitaelen@gmail.com

В настоящее время основой производства керамических красок служат синтетические жаростойкие пигменты в виде окрашенных оксидов металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов и др. [1]. В данной работе предлагается новый синтез ультрамаринового синего пигмента $CoAl_2O_4$, который широко используется для декорирования различных изделий из фарфора, косметики, стекла, пластмассы, чернил и керамики.

Наиболее распространенным способом синтеза $CoAl_2O_4$ является твердофазный. Однако образование шпинелей из гидроксидов протекает гораздо легче и при более низкой температуре вследствие их большей химической активности, чем при использовании в качестве прекурсоров оксидных систем. Полнота взаимодействия сильно зависит от степени смешения исходных фаз, поэтому совместное осаждение катионов, например, раствором щелочи или аммиака, намного предпочтительнее механического перемешивания гидроксидов [2]. Но, полученные таким образом осадки гидроксидов, как правило, загрязнены ионами осадителя, что создает дополнительные трудности к получению химически чистого продукта. Наши исследования показали [3-4], что одним из путей решения данной проблемы является использование органических ионитов для осуществления синтеза. Анионит в этом случае служит не только источником ионов-осадителей OH^-, но и сорбирует мешающие ионы. В итоге продукт не содержит примесей исходных реагентов, и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки. Процесс можно представить следующим уравнением:

$$8ROH + Co(NO_3)_{2(aq)} + 2Al(NO_3)_{3(aq)} \rightarrow 8RNO_3 + \{Co(OH)_2 + 2Al(OH)_3\}\downarrow,$$

где ROH, RNO_3 – анионит АВ-17-8 в OH^- и NO_3^- формах.

Синтез алюмината кобальта осуществляли из нитратных растворов никеля и алюминия при совместном присутствии с помощью анионита АВ-17-8(OH) с последующим обжигом прекурсора. В результате проведенных исследований установили, что, по данным РФА, образование структуры $CoAl_2O_4$ происходит при температуре обжига 750 ^{0}C, которая существенно ниже сообщаемой в литературе. По данным электронно-микроскопического исследования, частицы алюмокобальтового пигмента имеют размер около 80 нм. Считается, что с увеличением дисперсности пигмента растет химическая устойчивость, снижается чувствительность к температурным перепадам и продолжительности обжига [1].

Цвет пигмента является одним из главнейших его свойств. Из спектра диффузного отражения были определены координаты цветового пространства CIE $L^*a^*b^*$: L^*=25,44; a*=12,34; b*=-35,89. Координаты цветности a* и b*, отвечающие зеленому и голубому цветам, соответственно, слегка больше (для a*) или меньше (для b*), чем для синего стандарта (a*=8,04 и b*=16,86, CSS-04-020), т.е. окраска полученного пигмента (ультрамариновый синий) немного смещена в зеленую область по сравнению с синим стандартом.

Таким образом, предложенный метод синтеза позволяет получить ультрамариновый синий наноразмерный керамический пигмент на основе $CoAl_2O_4$. Данный пигмент является термостойким и может быть использован в производстве лакокрасочных изделий.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю член-корр. РАН Пашкову Г.Л., а также к.х.н. Сайковой С.В. и к.х.н. Пантелеевой М.В. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследования. Работа выполнена при финансовой поддержке КГАУ «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

Литература

1. *Масленникова Г.Н., Пищ И.В.* Керамические пигменты. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ООО РИФ Стройматериалы, 2009.

2. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наукова Думка, 1972.

3. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В.* Определение оптимальных условий ионообменного синтеза гидроксида кобальта (II) с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1823-1826.

4. *Пашков Г.Л., Сайкова С.В., Пантелеева М.В*. Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в C_2O_4 – форме // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. Т. 2. № 2. С. 150-155.

РАЗДЕЛЕНИЕ ТВЁРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ГЁТИТО-ГЕМАТИТОВЫХ ПУЛЬП В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЛОКУЛЯНТОВ И ОСВЕТЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА МЕТОДОМ ФЛОТОФЛОКУЛЯЦИИ

Нефедьева М.В.

Россия; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН); masha-name@yandex.ru.

Целью данной работы являлось исследование процессов сгущения алюминиевых пульп с помощью катионных и анионных флокулянтов в сильнощелочной среде, а также осветление раствора красного шлама методом флотофлокуляции. В работе применяли и сравнивали эффективность различных марок флокулянтов наиболее крупных производителей, таких компаний-производителей, как « Ecolab-Nalco» , «SNF S.A.S», «Cytec» («Kemira»), а также различных флотореагентов. Испытанные марки флокулянтов успешно применяются в России на таких предприятиях объединённой компании ОК «РУСАЛ-СУАЛ» и других крупных предприятиях. Флотореагенты были выбраны на основании литературных данных [1,2], а также на основании практического опыта применения на ряде вышеперечисленных предприятий.

Объектами исследования являлись щелочные пульпы, полученные от выщелачивания гётито-гематитовых бокситов при атмосферных условиях (T = 105˚C, pH=13-14) в течение 1-6 часов. В качестве модельной системы использовали сильнощелочные растворы красного шлама на подшламовой воде после одно- и двухстадийного выщелачивания при двух различных температурах процесса (T = 145˚C и T = 205˚C), которые имеют аналогичную мелкодисперсную систему при

достаточно стабильной структуре, традиционно медленно сгущаются во времени и плохо фильтруются после отстаивания. Проблему сгущения красного шлама мы предлагаем решить с помощью применения различных марок флокулянтов на основе полиакриламида (ПАА), выпускаемых в разной товарной форме (эмульсии, порошки) с различным зарядом, его разной плотностью и молекулярной массой. На кинетику и полноту флокуляции, а также структуру и свойстава флоккул влияют, с одной стороны, молекулярная масса, степень гидролиза (величина условного заряда), конформация макромолекул флокулянта, с другой - знак и плотность поверхностных зарядов, размер и форма коллоидных частиц, химический состав их поверхности. Для улучшения процесса осветления верхнего слоя были опробованы различные природные и синтетические коагулянты, изучено влияние добавок их различных концентраций после процесса флоккуляции с различными полимерами, а также флотореагенты различной химической природы.

В процессе исследования нами были испытаны следующие марки анионных органических флокулянтов: Nalco 9778, Nalco 85606, SNF EM 532, HX-600 (гидроксомат TKP), Nalco 8510, AL P 60 VHM, AL P 80 VHM, AL P 90 SH, AL P 90 VHM, AL P 95 SH и AL P 99 VHM (марка AL P разработана специально для работы в жёстких условиях температуры и pH =13-14 в процессе осаждения красного шлама). Наиболее эффективными себя показывают эмульсионные флокулянты с очень высокой степенью гидролиза (близкой к 100%) и сверхвысокими значениями молекулярной массы – Nalco 9778 и HX-600 – для щелочных пульп гётито-гематитовых бокситов. Для обоих флокулянтов были определены оптимальные дозировки применения на данных бокситовых пульпах, обеспечивающих максимальную скорость сгущения: 350 г/т для Nalco 9778 и 400 г/т для HX-600 на гётито-гематитовом боксите. Также были проведены исследования по снижению мутности осветлённого слоя с применением синтетических и природных коагулянтов: ржаной и белой муки, крахмала и FLOQUAT FL 4540. Самым эффективным коагулянтом себя показала ржаная мука, которая является и наиболее дешёвым продуктом для осветления раствора красного шлама после в процессе отстаивания после флокуляции. Поскольку данные флокулянты марки Nalco 9778 и HX-600 (Cytec) обладают очень высокой степенью гидролиза и способны образовывать большой число «химических» связей, а также сверхвысокой молекулярной массой, что способствует образованию большого количества полимерных мостиков и образованию более крупных флоккул.

Для повышения извлечения красного шлама из маточного раствора нами были проведены исследования с применением флотофлокуляции. Преимуществами флотофлокуляционного метода являются сравнительная простота аппаратурного оформления, непрерывность и высокая производительность. Применение данного метода позволяет повысить глубину извлечения в 15-20 раз по сравнению с контрольной фильтрацией. Сущность флотофлокуляции заключается в адсорбции макромолекул на поверхности твердых или жидких коллоидных, частиц, образовании хлопьев и прилипании свободных сегментов макромолекул, находящихся в хлопьях, к пузырькам воздуха.

Всё это обеспечивает высокую скорость и эффективность закрепления активированных поверхностно-активными веществами частиц взвеси на пузырьках воздуха. Пробы боксита месторождения Сьерра-Леоне для опытов с исследованиями по флотофлокуляции были приготовлены в оптимальном режиме: исходный реагент – раствор $Na_2O_к$ 172,0 г/л и $Na_2O_{кб}$ 30 г/л; Т:Ж=1:2; С (Al_2O_3) = 3 г/л; время - 45 мин; температура – 65°С. Характеристики маточного раствора красного шлама подобраны таким образом, чтобы концентрация взвешенных была достаточной для разделения методом флотофлокуляции. Интенсивное перемешивание ведёт в адсорбции полимера на частицах взвеси обоими концами, вследствие чего нарушается основной механизм флотофлокуляции: образование мостичной связи минерал-полимер-пузырёк воздуха и ухудшается степень очистки. Закрепление активированным полимером или молекулами бутилового Аэрофлота частиц взвеси на пузырьках воздуха осуществляется через флотофлокуляционный мост: минерал-полимер-пузырёк воздуха. Механизм закрепления в этом случае является промежуточным между адгезионным прилипанием частиц флотационной крупности, гидрофобизованных низкомолекулярным собирателем с образованием трёхфазного периметра смачивания, и адсорбцией истинно растворённых поверхностно активных компонентов растворов. Такой механизм минерализации обеспечивает, с одной стороны, высокую скорость осветления вследствие снижения энергетических ограничений при закреплении активированных частиц полимеров и бутилового Аэрофлота на поверхности раздела фаз, с другой стороны, снижает удельный расход данных флотореагентов при осветлении, так как закрепление тонкодисперсных частиц на пузырьках воздуха осуществляется малым числом макромолекул или активированных эфирных групп Аэрофлота или их ассоциатов.

Таким образом, оказалось, что на щелочной пульпе гётито-гематитового боксита работают с максимальной степенью гидролиза и максимально возможной молекулярной массы сильно анионные

эмульсионные флокулянты фирм «Nalco» и «Cytec» (“Kemira”). Таким образом, нами получены скорости осаждения при различных марках флокулянтов для мелкодисперсной алюминийсодержащей гётито-гематитовой пульпы, выявлены наиболее эффективные продукты для двух разных пульп, показано снижение мутности с применением природных органических коагулянтов осветлённого слоя, определены ориентировочные оптимальные дозировки флокулянтов и коагулянта (ржаной муки) и показаны закономерности в зависимости от степени гидролиза, заряда и молекулярной массы полимера. На предприятии, где использующим флокулянты рекомендованных марок, выявлено снижение удельного расхода флокулянта по сравнению с продуктами других фирм-производителей, что часто является определяющим для многих предприятий с экономической точки зрения, а также увеличение скорости сгущения гётито-гематитовой бокситовой пульпы, а осветления раствора красного шлама методом флотофлокуляции с помощью флотореагента бутилового Аэрофлота требует дальнейших укрупненно-лабораторных исследований, по результатам которых могут быть рекомендованы для промышленного применения.

Выражаю глубокую благодарность при выполнении работы своему научному руководителю д.т.н., проф. Лайнеру Ю.А., инженеру ВИМС Лосеву Ю.Н. и к.т.н. старшему научному сотруднику Бронницкой Е.С.

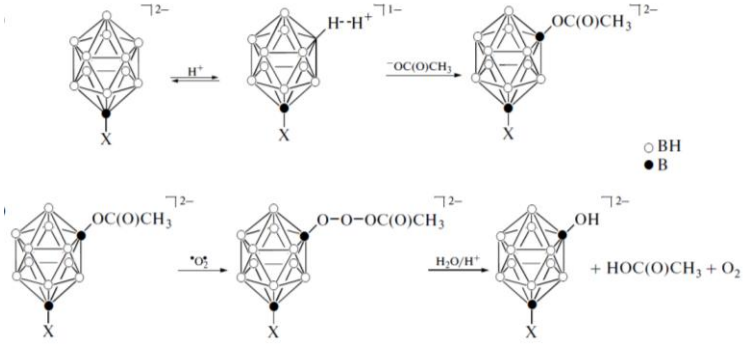
РЕГИОСПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ ВВЕДЕНИЯ ВТОРОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ В МОНОЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Огарков А.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ogarkov_al@rambler.ru

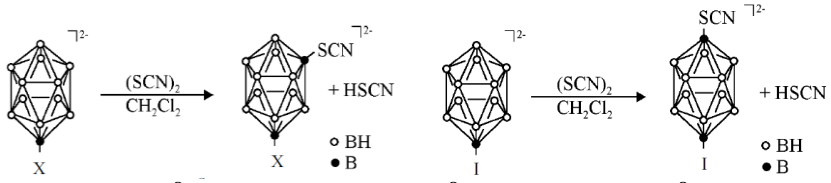
Изучены реакции следующих монозамещенных производных додекагидро-*клозо*-додекаборат (2–) аниона:

♦ $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха. Разработан одностадийный метод введения гидроксильной группы в монозамещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ без образования ацетоксопроизводных. Исходя из экспериментальных данных предложен механизм процесса:

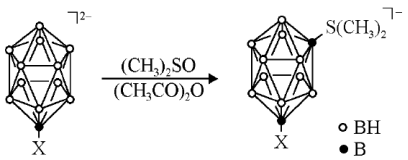


♦ $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с муравьиной кислотой в инертной атмосфере.

♦ $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ с раствором дитиоциана в дихлорметане в инертной атмосфере:



♦ $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере:



Установлено, что в рассматриваемых реакциях заместители оказывают электроноакцепторное действие и уменьшают реакционную способность монозамещенных анионов по сравнению с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Показано, что рассматриваемые реакции носят региоселективный характер. Заместители –I, –OH, $–OC(O)CH_3$ и –SCN по отношению к вводимым OH, OC(O)H и $S(CH_3)_2$ группам, а также –OH, $–OC(O)CH_3$ по отношению к вводимой SCN группе являются *мета*-ориентантами. В случае реакции тиоцинирования монойодозамещенного производного $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ образуется *пара*-изомер 1,12-$[B_{12}H_{10}I(SCN)]^{2-}$.

Установлено, что введение гидроксильной группы в монозамещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ существенно повышает их растворимость в воде по сравнению с незамещенным анионом.

Данные по синтезу дизамещенных производных кластерного аниона бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и ориентационному влиянию заместителей могут быть использованы при создании БНЗТ-препаратов для в случае ввода двух биологически активных заместителей в борный остов молекулы.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., а также с.н.с. лаборатории новых технологий керамики Института к.т.н. Чернявскому А.С. и вед.н.с. той же лаборатории д.х.н. Сахарову С.Г. за помощь в проведении исследовательской работы.

ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА СЕЛЕНА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Просвирнин А.В.

Россия, ИМЕТ РАН им.А.А.Байкова, Pr@mt-today.ru

Условия и методика проведения опыта

Целью данной работы является создание водного коллоидного раствора, подходящего для промышленности и сельского хозяйства.

Особенности селена, отмечены природой, возложившей на него часть ответственности по генетическому наследованию. Воспроизводство поколений, развитие организма и замедление его старения — в них активно участвует селен. Дефицит селена ведет к развитию различных процессов поражения клетки, лежащих в основе возникновения многих патологических состояний. Исследования последних лет убедительно доказали положительное влияние на организм человека селена и его соединений в дозах 0,05 - 1,1 мг/кг. К сожалению, территории, как России, так и Беларуси отнесены к селенодефицитным, использование препаратов селена в которых крайне актуально.

Приготовление по указанным методам наноразмерные материалы находят применение в кормопроизводстве. По итогам результатов [1] можно заключить, что ЛД50 соответствует 3,7 мг/л. На цыплятах-бройлерах кросса «Кобб Авиан 48» проведены исследования в условиях вивария ГУП «Загородское ЭПХ ВНИТИП» Россельхозакадемии. Технологические параметры выращивания бройлеров полностью соответствовали рекомендациям по работе с кроссом «Кобб Авиан 48». Результаты выращивания цыплят-бройлеров представлены в таблице1.

Таблица 1.

Основный зоотехнические показатели цыплят-бройлеров, полученные в опыта с наноразмерным селеном

Показатель	Группы			
	1 Контроль	2 Хе 0.1 м г'кг	У Зе 0.01 мг/кг	4 Зе 0,001 мг/кг
Сохранность поголовья, %	98.0	98,0	98,0	100
Живая масса, г				
Сутки	40	40	40	40
7	155±3	155±3	162± 2	160=3
21	809+ 7	823+ 8	831+ 9	820 + 10
35 и среднем	2134	2245	2267	2242
Затраты корма на 1 голому . кг	3,455	3,550	3,560	3,520
Затраты корма на I кг прироста живой массы, кг	1,65	1,61	1,60	1,60
Среднесуточный прирос т живой массы	59,8	63,0	63,6	62.9
Переваримость протеина, %	87.7	88,9	99,4	99.0

Из таблицы 4 видно, что наилучшие показатели по среднесуточному приросту и переваримости протеина характерны для 3 и 4 опытных групп, получавших селен в нано- размерной форме.

Результаты балансового опыта подтвердили зоотехнические показатели, полученные за период опыта. Результаты анализов крови цыплят-бройлеров находятся в пределах физиологической нормы и не имеют достоверных различий между группами. В химическом составе мяса отмечена тенденция повышения протеина в грудных мышцах опытных бройлеров на 0.89-1.88%. Содержание жира и золы находилось на уровне контрольной группы. Существенных различий, но накоплению витаминов, как между цыплятами опытных групп и контрольной, а также между опытными группами не наблюдалось. Результаты исследований показали, что препарат наноразмерного селена эффективно заменяет неорганические формы селена в рационах цыплят-бройлеров.

Вывод. Таким образом, получаемые химнко-металлургяческим ц коллоидным способами наноматериалы находят широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства.

Обеспечить стабильное развитие общества, в условиях роста населения и осложнения экологической обстановки, невозможно без внедрения инновационных технологий в агропромышленный комплекс, прежде всего нанотехнологий, являющихся эффективным и недорогим способом повышения продуктивности и качества отечественного продовольственного сырья.

Литература.

Коваленко Л.В.. Вавилов Н.С., Фолманис Г.Э. «Способ получения железного порошка и устройство для его осужествления», патент РФ № 2058223, БИ № 11, 20.04.96.

Аксенов А.К., Иванов Л.И., Казилин Е.Е., Коваленко Л.В., Парамонов В.Ь., Фолманис Г.Э., Янушкевпч В.А. «Способ изготовления суспензий порошков», патент РФ № 2255836, БИ № 21, 10.07.2005.

Балаикин А.С. Банных О.А., Иванова В.С. Синергетика экс-гремальных технологий получения металлических материалов с самоорганизующимися структурами. // Сб. Новые технологии получения и свойств металлических материалов. Ред. П.П. Лякишев. М.: ИМНТ РАН, 1991. с. 3-5.

Выражение благодарности - Л.В.Коваленко,

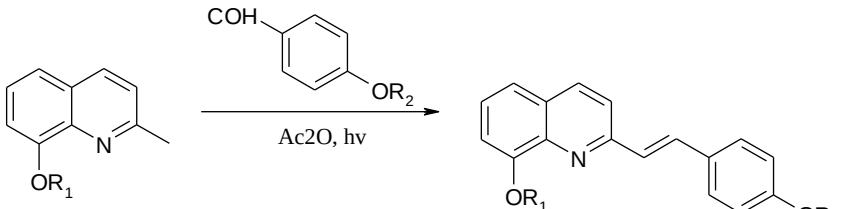
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ДЛИННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В 2-АРИЛВИНИЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ

Светличный Д.А.

Россия, Южный научный центр Российской академии наук, dmitryydas@gmail.com

Органические светоизлучающие диоды (OLEDs – organic light emitting diodes) с эмиссионными материалами на основе 8-гидроксихинолиновых металлокомплексов активно используются в современных устройствах отображения информации (дисплеи, светодиодные индикаторы и т. д.) и в качестве высокоэкономичных, экологически безопасных, ярких источников искусственного освещения [1]. Несмотря на очевидные преимущества OLEDs и устройств на их основе (меньшие габариты и вес, возможность построения гибких экранов, отсутствие необходимости в подсветке, большие углы обзора, более низкое энергопотребление при той же яркости и т. д.), производство их связано с рядом технологических трудностей, одной из которых является получение наноразмерного однородного эмиссионного слоя металлокомплексного люминофора. Низкая растворимость подобных соединений вынуждает использовать жесткую методику термического вакуумного напыления, что сильно усложняет технологический процесс, вводит ограничения на площадь получаемых пленок и используемых для этих целей металлокомплексов.

Для устранения проблемы низкой растворимости 8-гидроксихинолиновых металлокомплексов в органических средах мы ввели во второе положение хинолинового фрагмента стирильные заместители, содержащие длинный углеводородный фрагмент, что также позволит использовать синтезированные соединения для формирования из них наноразмерных плёнок на границе раздела фаз с использованием технологии Ленмюра-Блоджетт. Кроме того, стирильные заместители в хинолиновом фрагменте сами повышают растворимость [2] и термическую стабильность [3] соответствующих металлокомплексов, что позволяет использовать современные высокопроизводительные технологии при производстве OLEDs. С этой целью была осуществлена конденсация 2-метилхинолин-8-олов с алкоксибензальдегидами, которая проводилась в уксусном ангидриде при облучении прямым солнечным светом или светом ртутной лампы, что позволило снизить температуру проведения реакции до 70-100^{0}С и увеличить выходы целевых продуктов. Строение полученных стирилхинолинов было установлено элементным анализом, ЯМР ^{1}Н, ^{13}С, ИК, УФ-спектроскопией, масс-спектрометрией и изучены их спектрально-люминесцентные свойства.



R_1=H, CH_3, $C_6H_4SO_2$; R_2=C_8H_{17}, R_2=C_6H_{13};

Синтезированные 2-стирил-8-гидроксихинолины и их производные поглощают при λ_{max}= 350-368 нм, причем полярность растворителя (толуол, ацетонитрил и ДМСО) практически не влияет на их спектры поглощения, в то время как повышение интенсивности их люминесценции и сдвиг ее в красную область происходят при переходе от неполярного толуола (φ = 0.01-0.06, λ_{fl} = 405-415 нм) к высокополярному диметилсульфоксиду (φ = 0.08-0.20, λ_{fl} = 433-448 нм). Это указывает на значительное разделение зарядов в возбужденном состоянии этих стирилхинолинов, которое стабилизируется полярным растворителем. Все полученные соединения обладают высокой растворимостью, как в полярных, так и в неполярных органических средах, что позволит получить на их основе хорошо растворимые металлокомплексные люминофоры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00145а) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

Автор выражает благодарность проф., д.х.н. И.Е. Михайлову за помощь при выполнении данной работы.

Литература:

[1] *Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И.* // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6. С. 32-45.

[2] *Сердюк О.В., Евсеенко И.В., Душенко Г.А., Ревинский Ю.В., Михайлов И.Е.* // Журн. орган. хим. 2012. Т. 48. Вып. 1. С. 83-87.

[3] *Chen L., Tao P., Sun Ch., Liu X., Xu B.* // Synthetic Metals. 2011. Vol. 161. P. 1145-1149.

[4] *Barberis V.P., Mikroyannidis J.A.* // Synth. Met. 2006. Vol. 156. P. 865-872.

КВАЗИДВУМЕРНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ CdSe И ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Соколикова М.С.

РФ, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, msokolikova@gmail.com

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы обладают уникальными физическими свойствами, ключевую роль в которых играет размерный эффект, проявляющийся в зависимости электронных и оптических свойств от линейных размеров нанокристаллов. В настоящее время разработаны методы синтеза коллоидных нульмерных (квантовые точки) и одномерных систем (наностержни, нанопроволоки и нанотрубки). Актуальной задачей представляется получение двумерных полупроводниковых коллоидных наночастиц (нанопластинок).

Целью данной работы был синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц CdSe и изучение влияния условий синтеза на их структуру и морфологию, исследование их оптических свойств, а так же разработка подходов к синтезу гетероструктур CdSe/CdS на основе квазидвумерных наночастиц CdSe.

Квазидвумерные наночастицы CdSe получали коллоидным методом, синтез велся в инертной атмосфере при температурах 170-250°, в качестве стабилизатора выступала олеиновая или миристиновая кислота. Введение ацетата кадмия подавляет рост формирующихся в реакционной смеси зародышей в направлении <001> (или <111>), дальнейший рост плоскостей {220} приводит к формированию нанопластинки. Все объекты охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, спектроскопии люминесценции и поглощения в видимой и ближней ИК-области.

Квазидвумерные наночастицы CdSe представляют собой пластинки толщиной 1,5 - 2 нм, латеральные размеры которых составляют десятки нанометров. Уникальность данных объектов заключается в том, что они могут быть получены в виде популяций наночастиц строго определенной толщины. Толщина нанопластинок определяется размерами зародышей и в ходе роста пластины не изменяется. Так как энергия размерного квантования определяется меньшим в системе размером, то

есть толщиной квазидвумерной наночастицы, то однородность наночастиц по толщине обуславливает наличие чрезвычайно узких полос поглощения и испускания, положение которых для конкретной популяции фиксировано. Были получены 3 популяции квазидвумерных наночастиц CdSe различной толщины (3, 4 и 5 монослоев CdSe) с узкими спектральными полосами (ширина полосы фотолюминесценции на полувысоте не превосходит 10 нм), квантовый выход нанопластинок CdSe достигает 30%. Показано, что варьирование температуры формирования зародышей позволяет получить популяции квазидвумерных наночастиц различной толщины, изменение других условий, таких как время синтеза и температура роста нанопластинок, оказывает влияние только на их латеральные размеры.

В данной работе предложены два подхода к синтезу гетероструктур на основе нанопластинок CdSe. Первый подход - это рост на затравках, когда рост оболочки CdS осуществляется в результате реакции кадмиевого и сульфидного прекурсоров на поверхности уже имеющихся квазидвумерных наночастиц CdSe. В этом случае экспериментально наблюдался сдвиг полос поглощения в красную область (до 38 нм для образца CdSe, 3 монослоя) и их значительное уширение (приблизительно в 2 раза для для всех образцов).

Второй подход предполагает формирование гетероструктуры из смеси сульфидного и селенидного прекурсоров. В этом случае сначала происходит образование зародышей CdSe, а осаждение CdS на поверхности растущей пластинки ведет к формированию гетероструктуры. Варьирование мольного соотношения Se:S позволило получить ряд гетероструктур CdSe/CdS. По данным просвечивающей электронной микроскопии полученные гетероструктуры представляют собой нанопластинки, латеральные размеры которых составляют десятки нанометров. В спектрах поглощения наблюдается синий сдвиг полос и их значительное уширение с увеличением содержания серы в реакционной смеси.

Соавтор работы - *Васильев Р.Б.*

Работа поддержана РФФИ, грант №13-03-00760.

МЕХАНИЗМ ПОРООБРАЗОВАНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ *n*-InP

Сычикова Я.А.

Украина, Бердянский государственный педагогический университет, yanasuchikova@mail.ru

Пористые полупроводники находят все более широкое применение в нано- и оптоэлектронике в качество излучателей, фотоприемников, сенсоров и др., а также благодаря перспективам создания устройств интегральной оптики, в которых информация обрабатывается не только в электронном, но и в оптическом виде. В частности, очень перспективным в этом аспекте является пористый InP, поскольку энергетические параметры его монокристаллов очень близки к параметрам монокристалла кремния, и на основе его легко изготовлять приборы интегральной оптоэлектроники, совместимые с кремнием.

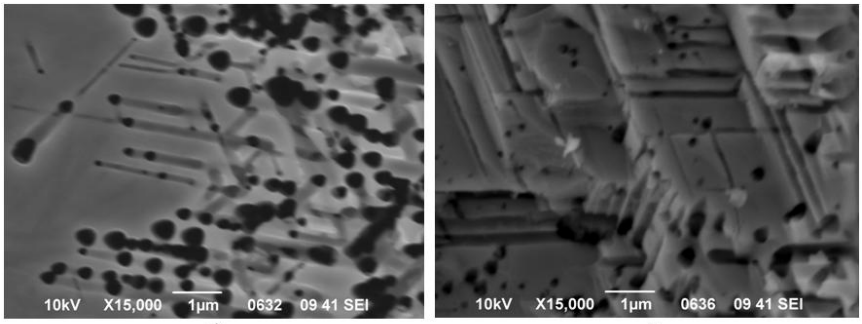
В данной работе предложен простой и эффективный метод выявления внутренних дефектов кристаллической решетки – типа дислокаций, который заключается в сопоставлении процессов порообразования и дислокаций структуры в исходных монокристаллах *n*-InP с кристаллографической ориентацией (111).

В качестве электролита использовался 48% раствор плавиковой кислоты (HF), этилового спирта (C_2H_5OH) и воды в соотношении 1:2:1.

Рисунок демонстрирует фрагмент поверхности (а) и скола (б) пористого образца *n*-InP, из которого четко видно местоположение образования ядер пор. Края пор немного растянуты в плоскости (111). Распределение плотности пор и местоположение ядер образования пор очень неравномерно; наблюдается существенная их негомогенность. Поверхность является мезопористой (диаметр пор составляет от 100 до 600 нм). Пористые слои с выраженной в глубину образца анизотропной структурой формируются порами, которые распространяются от поверхности и ветвятся в объеме преимущественно вдоль кристаллографической оси [111] по направлениям А или В (преимущественно). Затравками пор служат дислокации, которые является источниками упругих механических напряжений, порождая вокруг себя упругие деформации.

Упругие взаимодействия исходных дислокаций с точечными дефектами кристаллической структуры приводят к повышению концентрации остаточных дефектов вблизи оси дислокации и создания облака Котрелла [1]. Известно, что дислокации существенно влияют на механические свойства кристаллов благодаря нарушению регулярности кристаллической решетки в ядре

дислокации. Такая ситуация приводит к уменьшению внутренней энергии кристалла, а поэтому, и к ослаблению химической стойкости вещества в ядре дислокации и вблизи него. При травлении монокристаллов *n*-InP вдоль кристаллографической оси [111] наблюдалась тенденция к группированию пор в симметричные скопления вокруг зародышевых пор, которые возникли раньше и связаны с выходом на (111) поверхность дислокаций и микро-, нанотрещин.



а) б)

Места выхода дислокации на поверхность кристалла служат центрами реакции. Автокаталитическое развитие процесса растворения усиливает подавляющий характер травления в области выхода дислокаций. Все это приводит к образованию на поверхности кристалла вокруг выхода дислокации так называемой "ямки травления". Симметрия и периодичность ансамбля пор повторяет симметрию и периодичность дефектной структуры полупроводника, который возникает в его приповерхностном слое [2].

Расчет плотности дислокаций исследуемого кристалла InP в местах скопления дислокаций дал значение $2x10^6$ см$^{-2}$. В областях, менее заполненных порами, плотность дислокаций составляла $\sim 10^4$ см$^{-2}$. Этот результат хорошо согласовывается с паспортными данными образцов InP, полученными от производителя (компания «Molecular Technology GMBH») – плотность дислокаций составляет 10^6 и 10^4 см$^{-2}$ в местах скопления дислокаций и в областях, где концентрация дислокаций значительно меньше соответственно.

Таким образом, установлено, что плотность входных отверстий пор, также как и степень пористости макроскопически однородных пористых слоев варьируются в широком диапазоне величин в зависимости от материала полупроводника, ориентации поверхности, уровня легирования, типа присутствующих в растворе анионов и условий анодирования. Площади, занятые отверстиями пор, могут составлять до нескольких десятков процентов от площади начальной поверхности [3].

Неоднородность в распределении пор по поверхности образца InP обусловлена наличием дефектов на поверхности исходного монокристалла и наличием термоупругих напряжений.

[1] Сычикова Я.А. Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах n-InP (111) / Я.А. Сычикова, В.В.Кидалов, Г.А. Сукач // Физика и техника полупроводников. – 2011. – т. 45, № 1. - С. 123 – 126.

[2] Сичікова Я.О. Дефекти структури та процеси пороутворення у фосфіді індію: монографія / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач — Донецьк: Юго-Восток, 2011. — 218 с.

[3]. Пат. 93456 Україна, МПК(2006): G01N 27/00. Спосіб дослідження смуг сегрегації домішки фосфіду індію шляхом селективного електрохімічного травлення / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О.; заявник та патентовласник Сичікова Я.О. – № a200911327; заявл. 06.11.2009; опубл. 10.02.2011, Бюл. № 3/2011.

Научный руководитель работы - Кидалов В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ МАГНИТНОГО ОКСИГИДРАТА ЖЕЛЕЗА

Тарамина Е.В.

РФ, ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», tevcsu@yandex.ru

Предметом исследований является ионно-кластерное взаимодействие в нестабилизированной коллоидной системе магнитного оксигидрата железа, синтезированной соосаждением магнетита из раствора солей двух- и трехвалентного железа. Актуальность исследований магнитных жидкостей связана с их широким применением в современных технологиях, к ним предъявляются требования высокой стабильности и однородности свойств, которые, в свою очередь, определяются

микроструктурой. Поэтому главной задачей исследования магнитных жидкостей является выявление особенностей формирующейся ионно-кластерной структурной организации молекул.

Ранее проводимые исследования фокусировали свое внимание на проблеме подбора стабилизатора, коагулянта, полимерных добавок, внешних полей, температуры и прочих факторов, потенциально способных вызвать агрегирование частиц. Но не рассматривали эволюцию самой магнитной жидкости, перед добавлением каких-либо стабилизирующих веществ. Тогда как этот процесс представляет собой сложный, нелинейный, периодический процесс с ярко выраженным стохастическим характером, для изучения которого имеется обширный математический аппарат нелинейной динамики, теории катастроф и теории особенностей Уитни.

В гелевых образцах оксигидратов тяжелых металлов наблюдается сложная система конформерного движения самих макромолекулярных образований и потокового ионно-кластерно-молекулярного движения внутри них [1]. Эволюция многих систем, в том числе и коллоидных, может быть описана системой n обыкновенных дифференциальных уравнений $\frac{d}{dt}\vec{X}(t)= \vec{F}(X,t)$, где $\vec{X}$ – вектор в фазовом пространстве, $\vec{F}$ – векторное поле над этим пространством. Точка фазового пространства задает состояние системы. Приложенный в этой точке вектор указывает скорость изменения состояния. В большей части теории дифференциальных уравнений традиционно основное внимание уделяется малоценным, но трудным для исследования случаям не общего положения. Но если нас интересует не индивидуальная система, а система, зависящая от одного или нескольких параметров, задачу можно упростить, используя метод, развитый Анри Пуанкаре. Рассмотрим точки пересечения траектории с плоскостью, которые соответствуют заданному направлению эволюции. В качестве отображающей плоскости нами принимается графитовый электрод, на котором замыкается ионно-кластерный поток. Ряд экспериментов показывает, что между электродами, помещёнными в систему оксигидрата тяжелого металла, возникает разность потенциалов, вследствие реструктуризации ДЭС в коллоидной системе. На основе получаемых данных фазовые каустики строились как изохроны через определенное время [2]. Анализ фазовой каустики представляет большой интерес, так как ее строением обусловлена структура поверхностной каустики, форма волновых фронтов и, следовательно, границы раздела фаз в коллоидной системе.

Автор выражает благодарность научному руководителю – профессору, доктору химических наук Сухареву Юрию Ивановичу.

1. *Yuri I. Sucharev*. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates // Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD.2010.

2. *Арнольд В.И.* Теория катастроф. Изд. 4-е, стереотипное. – М.:Едиториал УРСС,2004.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ ФТОР-ЗАМЕЩЕННОГО $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$

Тарасова Н.А.

Россия, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Natalia.Tarasova@usu.ru

В последнее годы одной из актуальных задач в области физико-химии и технологии неорганических материалов является поиск новых керамических материалов с заданными свойствами для использования в различных электрохимических устройствах. Среди них особое место занимают протонные электролиты, так как протон, как носитель заряда, в силу своей специфики способен проявлять высокую подвижность, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Благодаря селективному транспорту протонов, многие протонные твердые электролиты уже нашли практическое применение в качестве мембран таких устройств, как топливные элементы, водородные насосы и сенсоры, электролизеры для получения водорода.

Среди сложнооксидных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Наличие вакантных позиций в анионной подрешетке способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды и проявлению протонной проводимости. Кислородные вакансии могут задаваться как акцепторным допированием, так и являться следствием структурного разупорядочения. Максимальный кислородный дефицит реализуется у состава $A_2B_2O_5 \equiv ABO_{2,5}$, однако между составами ABO_3 и $A_2B_2O_5$ возможно формирование индивидуальных фаз промежуточного состава, например, $A_4B_4O_{11}$.

Благодаря высокой толерантности структуры перовскита возможно усложнение составов при создании многоподрешеточных структур, в т.ч., при введении в B-подрешетку разноразмерных или разнозарядных элементов. Примером комбинации зарядов разного рода элементов B-подрешетки

является фаза $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$, описанная как протонный проводник, для которого реализуется практически максимальный предел гидратации.

На состояние кислородной подрешетки и, соответственно, уровень протонной проводимости оказывает влияние не только присутствие вакансий кислорода, но и изменение энергии /ионности связи как результат гетеровалентного замещения в анионной подрешетке. Введение иона с меньшей степенью окисления ($F^-\rightarrow O^{2-}$) было описано нами ранее для кислороддефицитного соединения $Ba_2In_2O_5$ со структурой браунмиллерита. При внедрении малых концентраций фтора наблюдалось увеличение протонной проводимости относительно недопированного образца. В связи с этим большой интерес вызывает осуществление аналогичного допирования для соединений со структурой перовскита.

Целью настоящей работы явился синтез твердого раствора $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$, изучение структурны и процессов гидратации. Образцы $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ и $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных $BaCO_3$, In_2O_3, BaF_2, ZrO_2. Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800ºС-1200ºС) и многократных перетираниях.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что образцы $Ba_{4-0.5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k$ являются однофазными в интервале $0\leq k\leq 0.3$ и характеризуются кубической структурой простого (одинарного) перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Значения параметров элементарной ячейки фтор-замещенных образцов близки к значениям для недопированного состава (a=4.204 Å). Это позволяет предполагать, что введение фтора в анионную подрешетку существенным образом не влияет на параметры решетки

Для составов из области гомогенности твердого раствора были проведены термогравиметрические и масс-спектрометрические исследования предварительно гидратированных образцов. Полученные результаты представлены на примере состава k =0.1 на рис.1. Как видно, образец претерпевает уменьшение массы в интервале температур от 200°С до 400°С, что, согласно данным масс-спектрометрии, соответствует удалению воды из матрицы сложного оксида. Выделения таких летучих компонентов, как CO_2, O_2, HF не наблюдалось.

Изменения массы образцов были пересчитаны на количество моль воды, приходящееся на формульную единицу сложного оксида. Все образцы характеризуются близкими степенями гидратации 0.60-0.70 воды на 1 формульную единицу, что коррелирует со значением для недопированного образца $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ (0.62 моль).

Отсутствие тенденции изменения степени гидратации с концентрацией фтора может быть объяснено структурными особенностями исследуемых фаз. Так, вакансии кислорода в $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ распределены статистически, кроме того, для $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ отсутствует упорядочение индиевых и циркониевых полиэдров друг относительно друга. Это дает возможность говорить о статистическом распределении фтора в структуре оксифторидов $Ba_{4-0.5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k$, то есть о равновероятном его участии и в октаэдрической, и тетраэдрической координации, что обуславливает некоторое усредненное значение степени гидратации.

Анализ форм кислородно-водородных групп осуществляли при помощи метода ИК-спектроскопии. На рис. 2 представлены спектры гидратированных образцов $Ba_{4-0.5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k{\cdot}nH_2O$. Во всех спектрах присутствует характерная широкая полоса валентных колебаний OH^-- групп 3600-2900 $см^{-1}$. Однородность данной полосы свидетельствует об энергетической однородности образующихся в процессе гидратации OH^- – групп. Низкочастотная полоса, характеризующая присутствие гидроксо-групп, осложненных водородными связями, менее выражена. В области деформационных колебаний фиксировались две близкорасположенные полосы с частотами 1370 и 1420 $см^{-1}$, относящиеся к деформационным колебаниям М-ОН групп. То есть, единственной формой нахождения кислородно-водородных групп являются гидроксо-группы. Полос, свидетельствующих о локализации протонов на атомах фтора, не было обнаружено.

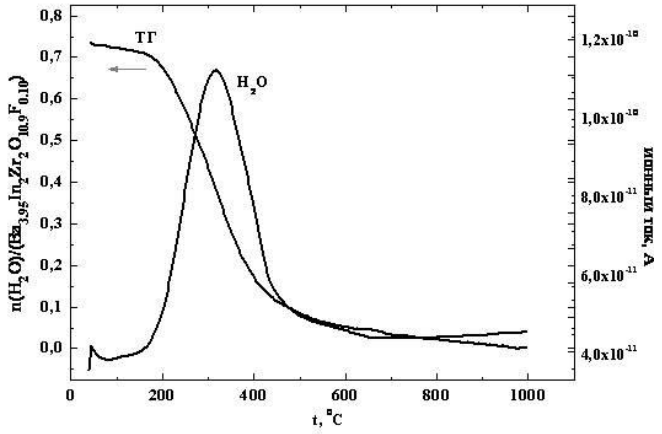


Рис. 1 Данные ТГ и масс-спектрометрии для состава $Ba_{3.95}In_2Zr_2O_{10.9}F_{0.10}$

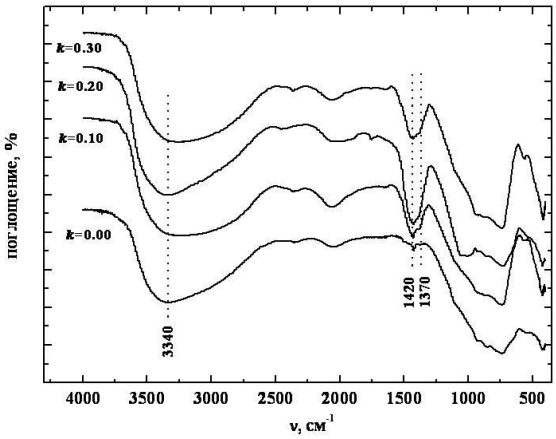


Рис. 2 ИК спектры гидратированных образцов $Ba_{4-0.5k}In_2Zr_2O_{11-k}F_k \cdot nH_2O$

Таким образом, в работе была изучена возможность получения твердых растворов на основе $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ при частичном замещении ионов кислорода на ионы фтора. Установлено, что составы $Ba_{4-0.5x}In_2Zr_2O_{11-x}F_x$ однофазны в интервале $0 \le k \le 0.3$ и характеризуются кубической структурой одинарного перовскита. Доказано, что данные составы способны к диссоциативному внедрению воды в структуру и проявлению высокотемпературной протонной проводимости. Единственной формой нахождения кислородно-водородных групп являются гидроксо-группы.

Автор признателен д.х.н., профессору Анимице И.Е. за постановку задачи и помощь в обсуждении ее результатов.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-31234 мол_а и конкурса на проведение научных исследований УрФУ.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ «СЕРЕБРО-ПЛАТИНА»

Тастекова Э.А.

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, taechka24@mail.ru

Среди наночастиц металлов особое место занимают коллоиды благородных металлов. Такие наночастицы являются эффективными катализаторами широкого спектра окислительных процессов, в том числе процессов парциального окисления олефинов, фотокаталитического окисления органических веществ и фотокаталитического разложения воды, электрокатализаторами. Одним из наиболее перспективных направлений разработки новых функциональных материалов на основе благородных металлов является создание биметаллических наночастиц. Биметаллические наночастицы особенно интересны благодаря уникальным электрическим, химическим и оптическим свойствам, которые определяются формой, размером, составом и структурой наночастиц.

Спектроскопия комбинационного рассеяния(КР) - хорошо известный аналитический метод, который успешно используется для анализа конформационный состояний биологических объектов, а также селективного детектирования органических веществ. В присутствии наночастиц благородных металлов, в особенности наночастиц серебра, интенсивность линий КР-спектров аналитов может быть усилена в 10^3 – 10^{14} раз. Целью данной работы является разработка синтетических подходов для получения биметаллических наночастиц «платина-серебро» различной микроморфологии с различным соотношением металл-металл для изучения характера эффекта плазмонного резонанса и эффекта гигантского комбинационного рассеяния на модельных аналитах.

Биметаллические наночастицы «платина-серебро» были получены полиольным и боргидридным методом. В полиольном методе восстановление нитрата серебра осуществлялось этиленгликолем, стабилизатором выступал поливинилпирролидон (M_w ~30000). В боргидридном методе синтез проводился в водном растворе, цитрат натрия использовался как стабилизатор. Полученные наночастицы серебра выступали в качестве затравок для синтеза биметаллических наночастиц серебро-платина типа «ядро-оболочка».

Получены биметаллические наночастицы различной морфологии, в том числе «ядро-оболочка», а также композитные частицы, представляющие собой кубики серебра с гранью 30-40 нм и поверхностью, иерархически модифицированной кластерами платины размером 2-3 нм. Изучены оптические свойства коллоидных растворов полученных наночастиц.

Соавтор работы - **Григорьева Анастасия Вадимовна.**

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Толынбеков А.Б.

Казахстан, Карагандинский государственный университет им. Академика Е.А.Букетова, tolynbekov_aidos@mail.ru

На территории Казахстана сосредоточены огромные залежи бурых и каменных углей разной стадии метаморфизма, которые широко используется в основном для получения кокса, применяемого в металлургической промышленности, и для энергетических целей. Одним из эффективных методов переработки угля является процесс получения из углей моторного и котельного жидкого топливо, энергетических и технологических газов, полусинтетических ионитов, структурообразователей почв и т.д.

Водоугольное топливо (ВУТ) - представляет собой смесь (суспензию) из мелкоизмельчённого угля и воды. В ряде случаев в состав суспензии могут быть включены различные добавки (ПАВ, стабилизаторы и т.д.), изменяющие стабильность, вязкость или иные свойства ВУТ. ВУТ может использоваться в качестве замены мазута, газа и угля. Основные преимущества ВУТ состоят в снижении топливных затрат по сравнению с мазутом и газом, а также снижению вредных выбросов, прежде всего NO_x, а также технологическое удобство использования угля в жидкой форме.

В лаборатории физики импульсных явлений в гетерогенных средах кафедры инженерной теплофизики им. профессора Акылбаева Ж.С. Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова была подготовлена электрогидравлическая установка для получения водоугольного топлива.

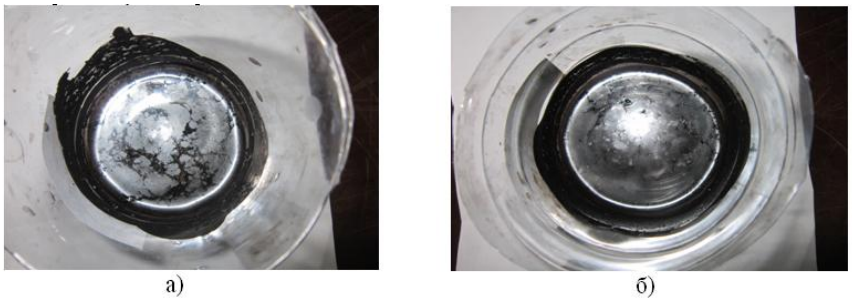
Электрогидравлические удары способны весьма эффективно и быстро смешивать между собой в виде высокодисперсных эмульсий самых разнообразных веществ, которые затем могут долгое время не расслаиваться . Достигаемая дисперсность эмульсий зависит как от свойств самих смешиваемых компонентов, так и от энергии, затраченной на изготовление эмульсии, а при заданной энергии импульса - от времени обработки ее воздействием ЭГЭ. Эмульсии двух или нескольких несмешивающихся жидкостей могут быть получены различными способами, каждый из которых осуществляется с помощью специального устройства.

Электрогидроимпульсная установка выполнена в виде конструктивных агрегатов, состоящих из генератора импульсных напряжении, управляемого разрядника, ячейки, блока поджига, делителя напряжения, токового шунта и пульта управления.

Схема электрогидроимпульсной установки и отдельные агрегаты приведены на рисунке 1.

Экспериментальный стенд работает следующим образом. После включения пульта управления подается управляющее напряжения и генератор вырабатывает высоковольтные импульсы напряжения заданной энергии, которые через управляемый разрядник и высоковольтные линии передаются на электродную систему рабочей ячейки участка с объектом исследования.

При исследовании технологии получения водоугольного топлива были использованы два вида пластификатора: мазут и отработанное масло.



а) б)

Рис. 1 Водоугольная суспензия полученная электрогидравлическим эффектом
а) мазут, б) отработанное масло

Мазу́т – жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350—360°С. Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций и характеризуются следующими данными : вязкость 8—80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89—1 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10—40°С, содержание серы 0,5—3,5 %, золы до 0,3 %, низшая теплота сгорания 39,4—40,7 МДж/моль.

Отработанные масла, являясь опасными отходами, подлежат обязательному сбору и утилизации, а в отдельных случаях - уничтожению. Однако до сих пор отсутствует законодательство по этому вопросу. 26-77% всех отработанных масел нелегально сбрасывается на почву, в водоемы; 40-48% - собирается, но из всех собранных отработанных масел только 14 - 15% идет на очистку, а остальные 26-33% используются как топливо или сжигаются

Исследования показали, что оптимальным пластификатором для получения водоугольной суспензии является - мазут. Суспензия полученная из мазута не расслаивалась в течении 7 дней. Для получения результатов и проверки полученного водоугольного топлива была собрана оборудования для сжигания суспензии.



а) б)

Рис. 2 Оборудования для сжигания водоугольного топлива.
а) общи вид оборудования, б) форсунка для сжигания водоугольного топлива

Как показана на рисунке оборудование состоит из компрессора, ячеки, камеры возгорания, форсунки и паяльной лампы. Схема работы токава: полученную суспензию заливаем в ячейку и плотно закрываем. С помощью паяльной лампы подогреваем камеру возгорания. Когда камера возгорания достигает нужной температуры, примерно 950-1000 С, тогда включая компрессор поднимаем суспензию и с помощью форсунки разбрызгиваем водоугольное топлива. Тогда наблюдается сжигания водоугольного топлива. Ниже приведен график горения водоугольного топлива. Время горения топлива 7 мин.

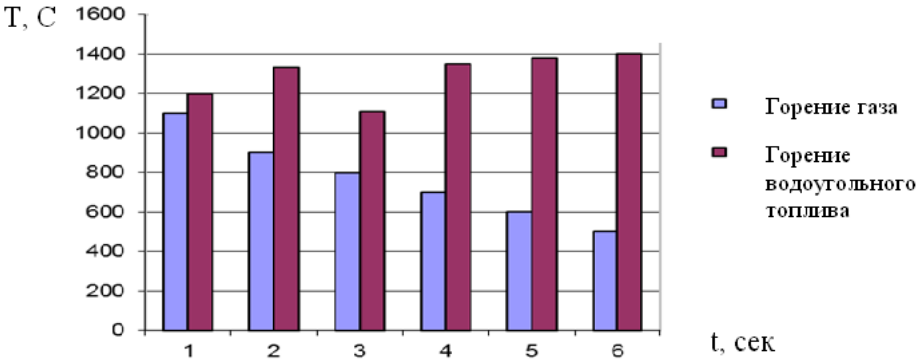


График 1. Горение водоугольного топлива при поддержании газом

Из графика можно наблюдать зависимость горение водоугольного топлива от времени. До сжигания водоугольного топлива, температура горения газа в камера составляет 600-650 С. После подачи водоугольного топлива температура горении возростает до 800С и выше.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: водоугольное топливо полученное электрогидравлическим эффектом, горит при поддержании его газом и не расслаивается в течении семи дней.

Выражаю благодарность научному руководителю Каппасу Кусаиновичу

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО АММИАКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Трубянов М.М.

Российская Федерация, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева, m.trubyanov@yandex.ru

Высокочистый аммиак с содержанием основного компонента более 99.9999% используется в новейших технологиях при производстве фото- и светодиодов (LED) на основе нитридов элементов III группы, GaN-лазеров и полевых транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда в канале (HEMT), а также в качестве теплоносителя в перспективных космических аппаратах. Качество и характеристики получаемых материалов и приборов напрямую зависят от чистоты используемого аммиака.

На современном этапе развития технологий получения высокочистых материалов для микро- и наноэлектроники существенно расширен круг лимитируемых примесей и повышены необходимые уровни чистоты. Это требует развития новых физико-химических подходов, сосредоточенных на повышении эффективности технологий глубокой очистки, снижении времени процесса и энергозатрат на его осуществление. В связи с этим решение проблемы получения высокочистых веществ имеет важное хозяйственное значение для инновационного развития высокотехнологичных секторов экономики.

В настоящее время для глубокой очистки аммиака применяется ряд физико-химических методов: дистилляционные, фильтрационные, сорбционные, мембранные. Для удаления широкого спектра примесей используют также комплексную очистку. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов глубокой очистки веществ является ректификация.

Проведение глубокой очистки аммиака, имеющего низкую температуру кипения (–33,3 °С), при повышенном давлении позволяет существенно снизить потери тепла и энергоёмкость процесса, отказаться от криогенных теплоносителей и перейти на замкнутые системы охлаждения с регенерацией холода. Однако повышение давления в колонне приводит к существенному изменению как фазового равновесия, так и кинетики массопередачи, что обусловливает необходимость исследования влияния температуры и давления на эффективность разделения.

В настоящей работе проведен теоретический анализ влияния температуры на разделительный эффект в процессах дистилляции, рассмотрены физико-химические основы процесса глубокой очистки аммиака методом ректификации при повышенном давлении в насадочных колоннах периодического действия. Предложен подход для определения эффективности процесса ректификации в широком температурном интервале, учитывающий влияние различных физико-химических параметров. Проведены расчеты температурной зависимости фактора разделения в стационарном безотборном режиме с использованием различных вариантов вычислений коэффициентов массопередачи.

Показано, что с ростом температуры условия массопередачи улучшаются в основном из-за снижения линейной скорости пара, а также увеличения поверхности контакта жидкости и пара, что приводит к монотонному уменьшению высоты, эквивалентной теоретической тарелке, и благоприятно сказывается на эффективности разделения. С другой стороны, повышение температуры в колонне приводит к приближению коэффициента разделения к единице, что снижает эффективность разделения. Взаимодействие двух противоположно направленных эффектов может привести к экстремальному характеру температурной зависимости фактора разделения.

Проведено определение фактора разделения в безотборном режиме для примесей ацетилена, н-бутана, кислорода, азота и воды в аммиаке экспериментальным путем на ректификационной колонне, заполненной высокоэффективной спирально-призматической насадкой. Показано, что повышение температуры и давления при ректификации аммиака не приводит к снижению эффективности очистки по сравнению с ректификацией при атмосферном давлении, но позволяет существенно снизить энергозатраты. Следует также отметить, что получение аммиака класса 6N и выше является результатом решения комплекса проблем: подготовки технологического оборудования, собственно глубокой очистки аммиака, его анализа, подготовки тары, перевозки и хранения готовой продукции.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Мочалову Г.М., а также сотрудникам ООО «Фирма «ХОРСТ» Смирнову К.Ю., Суворову С.С., Тарабурову П.Г., Козыреву И.В. и Шаблыкину Д.Н. за ценные консультации и помощь в проведении экспериментов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА БАРИЯ

Урусова А.С.

Российская Федерация, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, anastasiyapodzorova@yandex.ru

Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры и физико-химических свойств частично замещенных по B-подрешетке кобальтитов бария $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$.

Образцы для исследования получали по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1373 K на воздухе, с последующим медленным охлаждением оксидов до комнатной температуры. Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции в $Cu_{K\alpha}$-излучении. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом Ритвелда.

Кобальтит бария $BaCoO_{3-\delta}$ был синтезирован методом твердофазного синтеза. По данным РФА установлено, что сложный оксид, медленно охлажденный с 1373 K до комнатной температуры на воздухе, был однофазным. Рентгенографические данные для $BaCoO_{3-\delta}$ хорошо описывались в гексагональной ячейке (пр. гр. $P6_3/mmc$), с параметрами: $a=b$=5.665 Å, c=28.493 Å.

Было установлено, что введение иттрия в подрешетку кобальта приводит к образованию твердого раствора $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру. Для определения области гомогенности оксидов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0\leq x\leq 0.6$ с шагом 0.1.

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1\leq y\leq 0.4$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm3m$[1]. Показано, что увеличение содержания иттрия в $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объема ячеек, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. За пределами области гомогенности образцы с $0.4<y\leq 0.6$ содержали твердый раствор $BaCo_{0.6}Y_{0.4}O_{3-\delta}$, $BaCoO_{3-\delta}$ и BaY_2O_4.

Для определения возможности замещения кобальта на другие *3d*-переходные металлы, образования твердых растворов $BaCo_{1-x-y}Y_xMe_yO_{3-\delta}$ с $0.1\leq x\leq 0.4$, где Me = Fe, Ni, Cu, и установления соответствующих областей гомогенности оксидов методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0\leq y\leq 0.3$ с шагом 0.05. Из рентгенографических данных установлено, что замещение кобальта на железо или медь в указанных условиях не приводит к образованию твердых растворов состава $BaCo_{1-x-y}Y_xMe_yO_{3-\delta}$ с $0.1\leq x\leq 0.4$, где Me = Fe, Cu. А замещение кобальта на никель приводит к образованию однофазных оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$: при содержании иттрия $0.1\leq x\leq 0.2$ область гомогенности сложных оксидов простирается до 0.2, при $0.2<x\leq 0.4$ до 0.025 (рис. 1).

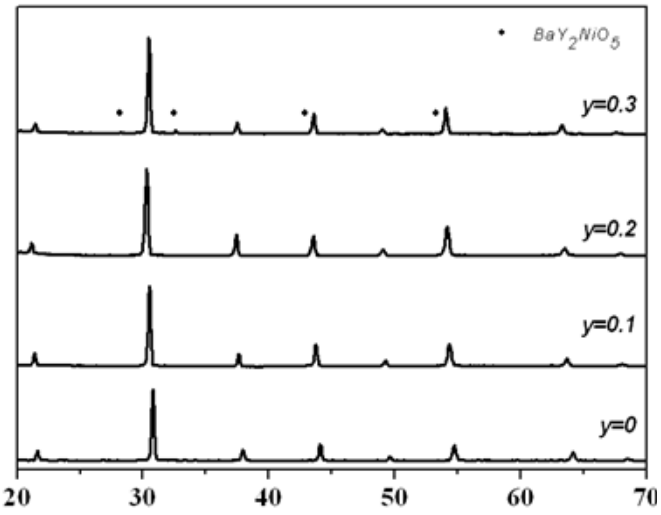


Рис. 1 Рентгенографические данные $BaCo_{0.9-y}Y_{0.1}Ni_yO_{3-\delta}$

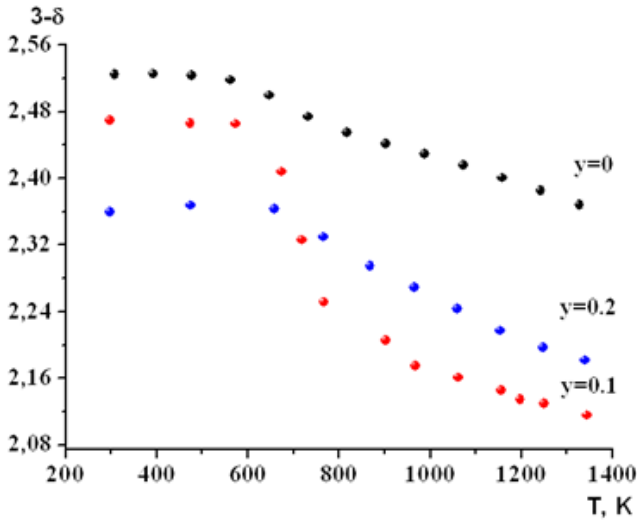


Рис. 2 Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе в $BaCo_{0.9-y}Y_{0.1}Ni_yO_{3-\delta}$

Подобно незамещенным $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*. При введении никеля в подрешетку кобальта в $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, что связано с размерным эффектом.

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.2$, $0.1 \le y \le 0.25$) получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1373 K на воздухе. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии были определены путем прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрическим титрованием. При постепенном замещении кобальта на никель наблюдается уменьшение содержание кислорода в сложных оксидах (рис. 2).

Коэффициенты термического расширения (КТР) кобальтитов измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1273 K на воздухе. Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L = f(T)$ свидетельствует об отсутствии фазовых переходов (таблица 1).

Таблица 1.

Значения средних коэффициентов термического расширения для $BaCo_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$

x	ΔT, K	КТР×10^6, K^{-1}
0.0	298 – 1200	24.14
0.1		18.60
0.2		17.65
0.3		13.68

Литература

1. Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M., Tendeloo G., Antipov E.V. Synthesis and characterization of oxygen-deficient oxides $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-y}$ x=0.15, 0.25 and 0.33, with the perovskite structure // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1885-1889.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессоруЧерепанову В.А. и студентке 3 курса Рудик В.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

О РОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Н.В. Усольцева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия, usoltseva.nv@mail.ru

Одним из эффективных способов получения оксидов металлов и оксидных систем является неравновесное электрохимическое окисление металлов [1]. Совместное окисление меди и алюминия позволяет получать систему Cu_2O–AlOOH [2]. Повышенная активность продукта неравновесного окисления, а также существование слоистых двойных гидроксидов, содержащих медь и алюминий, обусловили самопроизвольное формирование медь-алюминиевого слоистого двойного гидроксида (Cu–Al/LDH) за счет диоксида углерода, содержащегося в воздухе. Положительное влияние слоистых двойных гидроксидов, в частности, медь-алюминиевого на свойства оксидной системы, получаемой при высокотемпературной обработке, позволяет утверждать о том, что отсутствует необходимость хранения продукта электрохимического окисления меди и алюминия в условиях, препятствующих формированию карбонатов [3].

Поскольку предварительные исследования показали, что скорость процесса карбонизации так же, как фазовый состав продуктов, значительно зависит от условий проведения процесса карбонизации, в частности, от природы и концентрации раствора электролита, цель данной работы заключается в комплексном исследовании влияния электролита на скорость процесса.

Неравновесное электрохимическое окисление меди и алюминия проводилось при условиях, обеспечивающих стабильность работы установки и окисление металлов с высокой скоростью (таблица 1).

Таблица 1.

Состав продуктов электролиза, полученных в растворах электролита разной природы

Электролит	Условия синтеза			Скорость окисления металла, г/см^2·ч	
	$C_{эл-т}$, % мас.	Температура, °С	Плотность тока, А/см^2	Cu	Al
NaCl	3	90	1	0,1761	0,3445
KCl	3	90	1	0,0927	0,3327

Процесс неравновесного электрохимического окисления алюминия характеризуется высоким выходом, поэтому значительного изменения скорости процесса окисления данного металла удается добиться только варьированием энергетических параметров установки. Выход по меди невысокий. Это является причиной значительной его зависимости от условий синтеза, в том числе от природы электролита. Как следует из таблицы, проведение процесса окисления в растворе хлорида натрия позволяет достичь примерно в 2 раза большей скорости окисления меди, чем в случае, когда электролитом являлся хлорид калия.

Продукт электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия был разделен на 3 части по 150 мл и залит раствором электролита, дистиллированной водой и раствором электролита, разбавленным водой в соотношении 1:1. Общая высота системы составила 40 мм. После осаждения высота слоя осадка составляла около 10 мм (таблица 2).

Независимо от природы электролита карбонизация продуктов электрохимического окисления меди и алюминия, хранившихся под раствором электролита (образцы 1, 2, 4, 5), начинается через сутки, в то время, как для карбонизации образцов, залитых дистиллированной водой, потребовалось 4 суток. Все образцы 1–6 перемешивали и добавляли дистиллированную воду до метки взамен испарившейся при комнатных условиях. Каждые последующие сутки хранения продукта электролиза под раствором приводят к образованию слоя карбонатов толщиной от 1,5 до 3 мм (толщина слоя карбонатов, образующихся за сутки, увеличивается со временем) и завершаются перемешиванием системы и добавлением дистиллированной воды до метки.

Через 6 суток карбонизация образцов 1 и 2, полученных в растворе хлорида натрия и хранившихся в относительно концентрированных растворах данного электролита, завершилась. Для полной карбонизации образца 3, залитого дистиллированной водой, потребовалось 8 суток. Образцы 4 и 5, синтез и карбонизация которых проводились в растворе хлорида калия, требуют 10 суток для их карбонизации, а образец 6, полученный в растворе хлорида калия и разбавленный дистиллированной водой, – 11 суток.

Таблица 2.

Влияние природы и концентрации электролита на скорость процесса карбонизации

	Объем суспензии, мл	Объем добавки, мл	Природа добавки *	Начало карбонизации, сут.	Общая продолжительность карбонизации, сут.
1	150	300	NaCl	1	6
2	150	150	NaCl	1	6
		150	дист. вода		
3	150	300	дист. вода	4	8 **
4	150	300	KCl	1	10
5	150	150	KCl	1	10
		150	дист. вода		
6	150	300	дист. вода	4	11 **

* Концентрация раствора соответствует концентрации раствора, в котором проводился процесс электрохимического окисления

** Продукт имеет серый оттенок вследствие образования оксида меди CuO

Серый оттенок продуктов карбонизации, залитых дистиллированной водой (образцы 3 и 6), свидетельствует о формировании оксида меди (II) наряду с основными карбонатами.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о влиянии природы и концентрации электролита на скорость процесса карбонизации. Наиболее интенсивно процесс карбонизации протекает при хранении продукта электролиза под раствором хлорида натрия с высокой концентрацией.

Полагали, что большая скорость процесса карбонизации достигается вследствие большего содержание растворенного диоксида углерода. Однако, установленная предпочтительная карбонизация в растворе электролита противоречит литературным данным [4], согласно которым растворимость диоксида углерода в растворе хлорида натрия ниже, чем в воде и снижается с ростом концентрации электролита. При хранении дисперсной фазы, в частности, продукта электролиза под раствором электролита его ионы входят в состав двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл. Карбонизация происходит вследствие самопроизвольного замещения анионов (в нашем случае хлорид-ионов) карбонат-ионами. По мере снижения концентрации раствора электролита уменьшается количество анионов в ДЭС. В пределе, когда концентрация анионов ниже порога коагуляции, происходит пептизация путем образования гидроксидных мостиков, разрушение которых со встраиванием карбонат-ионов является более длительным процессом.

Содержание меди в составе образца, полученного и хранившегося в растворе хлорида калия, значительно меньше, чем в составе образца, для синтеза и карбонизации которого использовался раствор хлорида натрия (табл. 1). В то же время на карбонизацию меньшего количества оксида меди (I) требуется больше времени. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в растворе хлорида натрия процесс карбонизации протекает значительно интенсивнее. Таким образом, хлорит натрия предпочтителен не только потому, что является электролитом, обеспечивающим протекание процесса электрохимического окисления меди и алюминия с наибольшей скоростью, но и вследствие его положительного влияния на скорость процесса карбонизации.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Коробочкину Валерию Васильевичу за неоценимую помощь в организации исследований и обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: Дис. … докт. техн. наук. – Томск, 2004. – 273 с.

2. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия ТПУ. Химия. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 59–63.

3. Handbook of Layered Materials. Edited by Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta. Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004. – 646 p.

4. Duana Z., Sun R. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar // Chemical Geology. – 2003. – V. 193. – Is. 3–4. – P. 257–271.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ-ХРОМА И ЛИТИЯ-СКАНДИЯ

Чумакова В.Т.

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, valentina.chum@yandex.ru

В настоящее время в качестве твердых электролитов значительный интерес представляют соединения с каркасными структурами двух близких типов NASICON и β-$Fe_2(SO_4)_3$. В их структуре катионы M^+ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(M'^{n+}_2(ЭO_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$ (n = 2-5, m = 2-4), состоящего из октаэдров $M'O_6$ и тетраэдров $ЭO_4$. К основным достоинствам таких материалов, помимо катионной проводимости, можно отнести также химическую и термическую устойчивость и варьируемый коэффициент термического расширения. Для них характерен полиморфизм. При этом более высокую проводимость имеют высокотемпературные модификации. Повышения проводимости и стабилизации высокотемпературных модификаций можно добиться частичным замещением в катионной и анионной части.

В представленной работе были поставлены следующие цели: 1) исследовать возможность получения твердых растворов различных составов: $Li_yCr_{2-x}M^{n+}_x(PO_4)_3$, где M = Mn, Co, Ni, и $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}_x(PO_4)_3$, 2) синтезировать однофазные образцы, 3) отработать метод изготовления плотной (с плотностью более 90% от рентгенографической) керамики, 4) получить керамику на основе однофазных образцов и исследование их физических и функциональных свойств.

Объекты исследования получили твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали следующие соединения: $LiOH*H_2O$, $LiNO_3$, Li_2HPO_4, $Cr(NO_3)_3*9H_2O$, MnO_2,

$Mn(CH_3COO)_2*4H_2O$, $Co(NO_3)_2*6H_2O$, NiO, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, Sc_2O_3, Sb_2O_5, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ квалификации не ниже ч.д.а. Стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе. Отжиг проводили на воздухе в фарфоровых, алундовых и платиновых тиглях в муфельной печи при температурах 500-600ºС ($Li_yCr_{2-x}M^{n+}{}_x(PO_4)_3$, где M = Mn, Co, Ni, n = 2-4; y = 3 + x*(3-n)) и 400-1200ºС ($Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}{}_x(PO_4)_3$).

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) практически все образцы состава $Li_yCr_{2-x}M^{n+}{}_x(PO_4)_3$ (M = Mn, Co, Ni), отожженные при температуре 500ºС, были неоднофазны. Однако в некоторых из них присутствовала целевая фаза, установленная сравнением дифрактограмм образцов и двойного фосфата лития-хрома. После отжига при температуре 600ºС продукты реакции в большинстве случаев представляли собой целевую фазу, изоструктурную двойному фосфату лития-хрома. Тем не менее, практически все образцы содержали примесные фазы. В однофазном состоянии удалось получить лишь твердые растворы составов $Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$ и $Li_{3,2}Cr_{1,8}Co_{0,2}(PO_4)_3$.

Образцы $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}{}_x(PO_4)_3$, полученные при температурах отжига 400-700ºС, были рентгеноаморфны. После отжига при 800ºС они были неоднофазны, но в основном в них присутствовала целевая фаза, которая была установлена сравнением дифрактограмм образцов и двойного фосфата лития-скандия. После отжигов при 900-1000ºС была получена целевая фаза с небольшим содержанием примесей. Образования однофазных образцов удалось достигнуть при температуре отжига 1200ºС.

Для большинства однофазных и части неоднофазных образцов (в случае, если целевая фаза была основной и интенсивности линий примесных фаз не превышали 5%) были рассчитаны параметры элементарных ячеек. Рентгенограммы однофазных образцов проиндицировали по аналогии с соответствующими полиморфными модификациями незамещенных фаз.

Таблица 1

Параметры ячеек образцов $Li_yCr_{2-x}M^{n+}{}_x(PO_4)_3$

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	γ, Å
$Li_3Cr_2(PO_4)_3$	**8,453±0,001**	**8,547±0,001**	**14,520±0,002**	**125,15±0,01**
$Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$	8,441±0,003	8,553±0,002	8,526±0,004	125,21±0,02
$Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$	8,457±0,002	8,557±0,002	14,567±0,006	125,25±0,02
$Li_{3,2}Cr_{1,8}Co_{0,2}(PO_4)_3$	8,429±0,003	8,560±0,003	14,509±0,005	125,16±0,03

Анализ результатов РФА образцов, содержащих Mn, Co и Ni, позволил выявить закономерное увеличение параметров ячейки с увеличением радиуса замещающего катиона. Однако в некоторых случаях была замечена и обратная зависимость параметров ячейки от радиуса катиона, вероятно, связанная с нахождением замещающих катионов в позициях внутри каналов, а не в октаэдрических позициях каркаса структуры.

Таблица 2

Параметры ячеек образцов $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}{}_x(PO_4)_3$

Соединение	**a, Å**	**b, Å**	**c, Å**	***β*, °**
$Li_3Sc_2(PO_4)_3$	**8,853±0,002**	**12,273±0,002**	**8,802±0,002**	**90,00±0,002**
$Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$	8,848±0,001	12,286±0,003	8,806±0,001	90
$Li_3ScSb(PO_4)_3$	8,854±0,003	12,285±0,004	8,796±0,003	90

В случае серии твердых растворов $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}{}_x(PO_4)_3$ параметры ячейки увеличиваются с увеличением доли замещающего катиона, так как ионный радиус Sb^{3+} превышает радиус Sc^{3+}.

Однофазными и пригодными для измерения функциональных свойств были образцы $Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Co_{0,2}(PO_4)_3$ и $Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$. Для изучения электрофизических свойств на их основе была получена керамика методом холодного прессования с последующим отжигом при температуре синтеза. Керамические образцы имели плотность 92-95% от рентгенографической плотности. В случае образцов $Li_yCr_{2-x}M^{n+}{}_x(PO_4)_3$ в качестве измерительных электродов на керамический образец наносили слой галлий-индиевой эвтектики, а в случае образца $Li_3Sc_{1,5}Sb^{III}{}_{0,5}(PO_4)_3$ - серебряные электроды из коллоидного раствора в органическом растворителе (этилацетате). Проводимость образцов определяли методом спектроскопии импеданса в диапазоне частот 2 Гц- 2 МГц. При комнатной температуре проводимость $Li_3Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$, $Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO_4)_3$,

$Li_{3,2}Cr_{1,8}Co_{0,2}(PO_4)_3$ составила 10^{-7} См/см, ~$2*10^{-7}$ См/см и ~$3,6*10^{-7}$ См/см, соответственно, а $Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$ ~$1,7*10^{-7}$ См/см. Достигнутые значения на несколько порядков превышают величины удельной проводимости незамещенных фаз. На примере $Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$ была выявлена линейная зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры (в пределах 20÷350ºС).

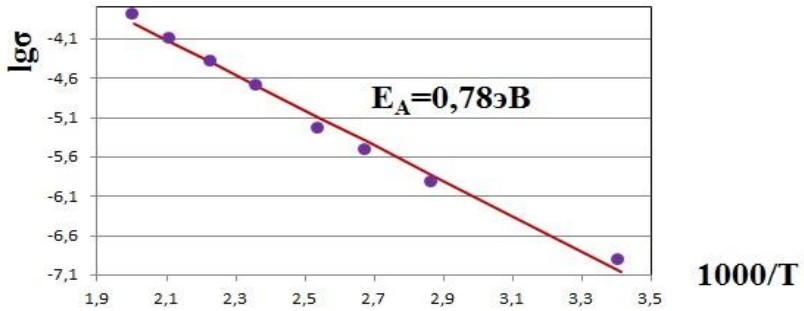


Рис. 1. Температурная зависимость удельной проводимости $Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$

Исследование фазовых превращений $Li_3Sc_{1,5}Sb_{0,5}(PO_4)_3$ проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в диапазоне температур 20-900ºС со скоростью нагревания и охлаждения 20º/мин. На графике ДТА при 700ºС наблюдается эндотермический эффект без изменения массы, предположительно соответствующий переходу в высокотемпературную модификацию. При охлаждении эндотермический эффект, соответствующий обратному переходу, фиксируется при более низкой температуре (690ºС), что характерно для проводников такого типа. Она существенно выше по сравнению с незамещенной фазой.

Выражение благодарности. Автор выражает глубокую благодарность Комиссаровой Л.Н. и Соловьёву О.И. за руководство научной работой, а также Великодному Ю.А., Спиридонову Ф.М. и Филипповой Т.В. за съёмку рентгенограмм и Шаталовой Т.Б. за выполнение ДТА.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Шестаков И.А.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, iashestakov@ya.ru

Актуальную проблему развития ядерных технологий представляет обращение с органическими жидкими радиоактивными отходами (ЖРО), к которым относятся вакуумные и компрессорные масла, отработанные экстрагенты, растворители, промывочные жидкости, жидкие сцинтилляторы, побочные продукты синтеза меченых соединений и т.д. Согласно существующим отечественным санитарным нормам все ЖРО перед отправкой на длительное хранение или захоронение должны подвергаться отверждению.

Высокая поглощающая способность терморасширенного графита (ТРГ) по отношению к гидрофобным органическим соединениям может быть использована при отверждении органических ЖРО [1]. Заполнение микропор ТРГ позволяет снизить дозовую нагрузку на адсорбат (за счет поглощения части энергии излучения твердым материалом) и тем самым уменьшить выход газообразных продуктов радиолиза. В результате сорбции получается сыпучий материал, удобный для дальнейших операций. Способность ТРГ образовывать композиты с минеральными вяжущими дает возможность включения отвержденных ЖРО, например, в цементную матрицу. При этом предварительная сорбция помогает избежать расслаивания фаз при цементировании и снижения прочностных характеристик цементного камня. Отверждение возможно и с использованием других матриц, получаемых холодным способом.

Хорошо известно, что характеристики ТРГ, от которых зависит его сорбирующая способность (плотность, удельная поверхность, распределение пор по размерам), определяются как природой сырья, так и способом получения. Имеются подробные литературные данные о свойствах ТРГ, синтезируемого сульфатным методом из природного чешуйчатого графита [2]. Целью настоящей работы стало сравнение поглощающей способности образцов ТРГ, получаемых из различного сырья с применением разных методов синтеза, по отношению к минеральному маслу. При этом в качестве альтернативного сырья был выбран графит кристаллический литейный ГЛ-1 (ГОСТ 5279-74).

В настоящей работе часть образцов ТРГ также была получена сульфатным методом. На первом этапе графит выдерживался в растворе хромового ангидрида (1 г графита на 0,35 мл раствора с содержанием CrO_3 1,5 г на 1 мл воды), после чего к смеси добавлялось 0,85 мл концентрированной (94%) H_2SO_4. Полнота протекания реакции образования бисульфата графита

$$6\ C_{24} + 2\ CrO_3 + 21\ H_2SO_4 \rightarrow 6\ C_{24}^{+}HSO_4^{-}\cdot 2H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

определялась визуально по зеленому цвету $Cr_2(SO_4)_3$. На втором этапе полученный бисульфат графита заливался дистиллированной водой для гидролиза, промывался на фильтре до исчезновения окраски промывочной воды и достижения нейтральной реакции среды. Отмытый осадок сушился в течение 1 ч при 120 ^{o}C. На третьем этапе полученный окисленный графит вспенивался путем резкого нагревания: в циркониевом тигле на пропановой горелке или в керамическом тигле в СВЧ-печи.

Для сравнения были также проведены эксперименты по синтезу ТРГ путем интеркалирования графита в 15%-ном растворе KNO_3 в H_2SO_4, а также с промежуточным получением бисульфата или нитрата графита электрохимическим методом. Условия и основные результаты экспериментов представлены в табл. 1.

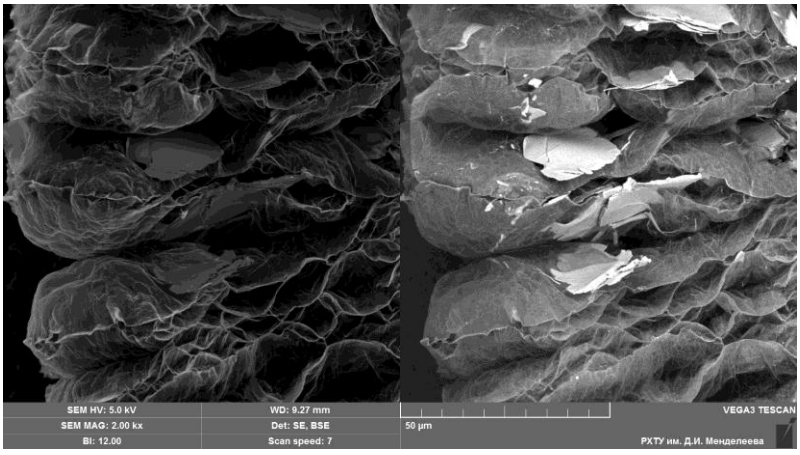
Таблица 1.

Графит	Окислитель / интеркалят	Условия эксперимента	Насыпная плотность, г/л *
природный	CrO_3 / H_2SO_4	40 мин в CrO_3, 40 мин в CrO_3 + H_2SO_4	15-20
природный	KNO_3 / H_2SO_4	30 мин в растворе KNO_3 в H_2SO_4	25
природный	электрохимическое интеркалирование H_2SO_4	анодная обработка 60 мин	45
ГЛ-1	CrO_3 / H_2SO_4	40 мин в CrO_3, 40 мин в CrO_3 + H_2SO_4	10
ГЛ-1	электрохимическое интеркалирование HNO_3	анодная обработка 180 мин	окисленный графит не расширялся

* Вид термообработки (горелка или СВЧ-печь) не влияет на плотность

Ранее было показано, что главным критерием пригодности ТРГ для отверждения ЖРО является низкая величина его насыпной плотности [2]. Как следует из табл. 1, наилучший результат с этой точки зрения достигается при синтезе ТРГ хромо-сульфатным методом с использованием графита ГЛ-1 в качестве сырья. Далее в работе были проведены исследования морфологии и поверхности данного ТРГ. Электронная микрофотосъемка и рентгеноспектральный микроанализ были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LM (*Tescan*) с системой микроанализа INCA Energy+ (*Oxford Instruments*). Измерение удельной поверхности методом адсорбции азота при 77,4 К проводили на автоматическом анализаторе QUADRASORB SI (*Quantachrome*); изотермы адсорбции обрабатывались по уравнению БЭТ.

На следующем рисунке представлены электронные микрофотографии частицы ТРГ. Можно видеть, что частицам ТРГ присуща складчатая структура с большим количеством щелевидных пор. Частицы расщеплены, главным образом, в направлении укладки атомных слоев и состоят из пачек-лент, толщина которых по данным микрофотосъемки не превышает 50 нм. На фотографиях можно также отметить светлые области, плотность которых заметно больше средней плотности основной фазы. Результаты рентгеноспектрального микроанализа этих областей показывают повышенное содержание примесей: алюминия, кремния и др. Все участки поверхности ТРГ содержат кислород.



Изотермы адсорбции азота на ТРГ относятся к IV типу по классификации Брунауэра и др., что характерно для мезопористых твёрдых тел. На изотермах наблюдается ярко выраженный гистерезис сорбции-десорбции, указывающий на значительный объем пор, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. Результаты измерения удельной поверхности, пористости, а также емкости ТРГ по минеральному маслу представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Сырье: графит	Примеси на поверхности	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Размеры пор, нм	Емкость по маслу, г/г
природный	Al, Si, S, Cr	84	0,141	3,5-30	15
ГЛ-1	Al, Si, S, Cr, Fe	34	0,078	2,5-15	25

Как следует из таблицы, ТРГ, полученный из графита ГЛ-1, имеет более высокую емкость по маслу, несмотря на меньшую пористость или удельную поверхность. Отсюда следует, что частицы данного образца характеризуется просто бóльшим объемом макроскопических полостей и макропор, заполняющихся маслом. Таким образом, использование графита ГЛ-1 для получения ТРГ с целью отверждения органических ЖРО наиболее предпочтительно.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. А.Б. Сазонову.

Литература

1. Сазонов А.Б., Аунг Джо Тхун, Магомедбеков Э.П. и др. Углеродные сорбенты для иммобилизации масляных тритийсодержащих отходов // РХЖ. 2010. №3. С. 94-100.

2. Абросимова Г.В., Никитин А.В., Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П. Отверждение тритийсодержащих отходов вакуумных масел // Сб. докл. Седьмой международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11 JUNIOR». – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2012. – С.257-273.

СВОЙСТВА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ОДНОАТОМНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ ROH - H_3PO_4 - H_2O

Щелокова Е.А.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, г. Апатиты, shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

Жидкостная экстракция с использованием селективных органических растворителей является одним из наиболее эффективных способов очистки фосфорной кислоты (ФК), получаемой сернокислотным разложением природных фосфатных минералов (фосфориты, апатит) от катионных и анионных примесей. При этом процесс экстракционной очистки ФК можно проводить либо селективно экстрагируя кислоту из водной фазы, загрязненной примесями, в органический растворитель, либо извлекая в экстрагент нежелательные примеси, загрязняющие H_3PO_4 и снижающие ее качество.

К органическим растворителям, наиболее часто применяемым для экстракционной очистки ФК в промышленных масштабах, относится трибутилфосфат (ТБФ), обладающий по отношению к ней достаточно высокой селективностью. Однако как экстрагент ТБФ обладает рядом существенных недостатков, к числу которых можно отнести повышенную растворимость в водных растворах минеральных кислот, приводящую к его потерям, склонность к гидролизу в кислых растворах с изменением экстракционных свойств, высокую плотность насыщенных экстрактов, вызывающую затруднения при расслаивании фаз и ухудшающую гидродинамику процесса экстракции. Более перспективными в этом отношении могут являться органические реагенты, относящиеся к классу одноатомных алифатических спиртов (ROH), отличающиеся оптимальными экстракционными характеристиками, такими как низкая плотность насыщенных спиртовых экстрактов и, как следствие, хорошая гидродинамика экстракционного процесса с быстрым расслаиванием фаз, незначительная (менее 0.1%) растворимость в водных и еще меньшая в водно-солевых растворах. Однако данных по использованию алифатических спиртов для экстракции ФК, и, особенно, сведений о физико-химических свойствах фосфорнокислых экстрактов и взаимной растворимости фаз в системе H_3PO_4 - H_2O - ROH в литературе недостаточно.

В настоящей работе приведены результаты исследований распределения ФК при экстракции/реэкстракции одноатомными высокомолекулярными алифатическими спиртами гомологического ряда ROH ($R=C_5$-C_{10}), включающими структурные изомеры. Определены основные

физико-химические свойства спиртовых фосфорнокислых экстрактов (плотность, вязкость, удельная электропроводность). Изучена взаимная растворимость фаз в экстракционной системе ROH - H_2O – H_3PO_4.

В качестве экстрагентов были рассмотрены алифатические спирты с различной длиной и строением углеводородного радикала: н-пентанол (C_{n-5}), изо-пентанол (C_{i-5}), н-гексанол (C_{n-6}), н-гептанол (C_{n-7}), н-октанол (C_{n-8}), изо-октанол (C_{i-8}), н-нонанол (C_{n-9}), н-деканол (C_{n-10}) марки «ч». Модельные растворы ФК готовили с использованием реактивной ФК марки «хч».

Результаты измерений физико-химических свойств (плотности, вязкости, удельной электропроводности) фосфорнокислых спиртовых экстрактов показали увеличение значений величин с ростом концентрации в экстрактах H_3PO_4. В таблице 1 на примере изомеров ROH (R= $Cn\text{-}_5$,C_{i-8},C_{n-8}, C_{n-10}) представлены данные по изменению изученных свойств. Плотность и вязкость спиртовых экстрактов зависит от длины и строения углеводородного радикала и уменьшается в следующей последовательности: $C_{n-10}>C_{i-8}>C_{n-9}>C_{n-8}>C_{n-7}>C_{n-6}>C_{i-5}>C_{n-5}$. Рост удельной электропроводности органических экстрактов связан с преобладанием процессов диссоциации растворенного вещества за счет сольватации молекулами спирта катионов и анионов электролита благодаря выраженной донорно-акцепторной способности спиртов, что приводит к росту доли заряженных частиц в органическом растворе. Установленное уменьшение электропроводности экстрактов в гомологическом ряду $C_{n-5}>C_{i-5}>C_{n-6}>C_{n-7}>C_{n-8}>C_{n-9}>C_{n-10}>C_{i-8}$, связано с падением экстракционной способности спиртов по отношению к ФК, увеличением вязкости экстрактов и уменьшением диэлектрической проницаемости спиртов. Проведенные исследования показали, что рост электропроводности на всем интервале концентраций ФК особенно выражен для спиртов с низкой молекулярной массой ($R=C_5\text{-}C_7$). Поскольку плотность и вязкость в этом концентрационном интервале еще не достаточно высоки, ионы обладают достаточно высокой подвижностью, что и определяет рост удельной электропроводности.

Таблица 1.

Плотность, вязкость и удельная электропроводность фосфорнокислых спиртовых экстрактов

C_{H3PO4}, моль/л	ρ, г/см^3	η, сП	χ, мСм/см	C_{H3PO4}, моль/л	ρ, г/см^3	η, сП	χ, мСм/см
	C_{n-5}				C_{n-8}		
0.34	0.845	5.13	0.04	0.13	0.837	9.47	$5.6\cdot10^{-4}$
2.62	1.011	18.63	5.65	1.45	0.922	34.47	0.224
5.74	1.190	35.73	23.00	4.67	1.110	136.85	6.25
	C_{i-8}				C_{n-10}		
0.10	0.838	10.41	$0.4\cdot10^{-4}$	0.12	0.839	12.18	$2.1\cdot10^{-4}$
4.69	1.086	191.96	1.26	1.30	0.916	60.50	0.07
7.45	1.244	253.9	5.71	3.39	1.034	гель	3.31

Изучена экстракция ФК алифатическими спиртами гомологического ряда ROH ($R = C_5\text{-}C_{10}$), включающим стерические изомеры, и установлена зависимость экстракционных свойств спиртов по отношению к H_3PO_4 от длины и структуры углеводородного радикала в последовательности: $C_{n-5}> C_{i-5}>C_{n-6}>C_{n-7}>C_{n-8}>C_{i-8}>C_{n-9}>C_{n-10}$. При экстракции ФК изученными спиртами с ростом содержания H_3PO_4 наблюдалось значительное увеличение равновесного объема органической фазы, что приводило к полному смешению фаз при высоких концентрациях кислоты. Установленная концентрационная граница полного смешения фаз составляет по C_{H3PO4}: 11.82; 12.29; 14.09; 14.63; 13.32; 12.54; 12.85; 14.99 моль/л, соответственно, для C_{n-5}, C_{i-5}, C_{n-6}, C_{n-7}, C_{n-8}, C_{n-9}, C_{n-10}. Для изо-октанола подобных превращений не наблюдалось. Емкость спиртов, определенная методом насыщения, соответствовала их экстракционной способности и составляла: 5.74; 6.37; 6.92; 6.80; 4.67; 4.59; 3.94; 3.39 моль/л, соответственно, для C_{n-5}, C_{i-5}, C_{n-6}, C_{n-7}, C_{n-8}, C_{i-8}, C_{n-9}, C_{n-10}. Изучение реэкстракции ФК из насыщенных фосфорнокислых экстрактов показало, что при незначительном расходе реэкстрагента (дистиллированной воды) возможно получение концентрированных по кислоте растворов (5-7 моль/л).

Изучена кинетика процесса экстракции H_3PO_4 н-октанолом и показано влияние основных факторов (температуры, соотношения объемов фаз) на степень извлечения и коэффициент распределения кислоты, выбраны оптимальные условия проведения процесса.

Исследование растворимости в системах ROH-H_2O и ROH-H_3PO_4-H_2O показало, что основными факторами, влияющими на взаимную растворимость фаз, являются структура и строение алифатического спирта и содержание ФК в водном растворе. В соответствии со степенью экстракции ФК, заметный переход гидратированных комплексов, а значит и рост содержания воды в экстрактах,

наблюдался при экстракции из растворов с концентрацией C_{H3PO4}>3 моль/л, при этом растворимость спиртов в водных растворах ФК с увеличением концентрации кислоты падает. Было отмечено, что в ряду изомеров по структуре углеводородного радикала более высокие значения по растворимости в воде и водных растворах ФК наблюдаются для спиртов с разветвленной структурой, но при этом содержание ФК и воды в спирте уменьшается. В таблице 2 приведены данные по растворимости алифатических спиртов в воде и водных растворах ФК.

Таблица 2.

Растворимость алифатических спиртов в воде и водных растворах ФК

C_{H3PO4}, моль/л	Растворимость, мас. %							
	C_{n-5}	C_{i-5}	C_{n-6}	C_{n-7}	C_{n-8}	C_{i-8}	C_{n-9}	C_{n-10}
0	2.03	2.83	0.61	0.14	0.046	0.103	$1.08\cdot10^{-2}$	$3.8\cdot10^{-3}$
3.07	1.13	2.08	0.50	0.095	0.017	0.039	$1.7\cdot10^{-3}$	$0.22\cdot10^{-3}$
8.23	0.69	1.35	0.35	0.054	0.013	0.032	$0.62\cdot10^{-3}$	$0.14\cdot10^{-3}$
11.24	0.45	0.72	0.26	0.047	0.013	0.049	$0.49\cdot10^{-3}$	$0.18\cdot10^{-3}$

Таким образом, результаты изучения свойств экстракционной системы ROH-H_3PO_4-H_2O показали, что алифатические спирты с длиной углеводородного радикала R = C_6-C_8 являются эффективными экстрагентами для выделения ФК и могут успешно конкурировать с применяющимся в настоящее время трибутилфосфатом, обеспечивая осуществление процесса экстракции H_3PO_4 более экономично с высокими показателями по извлечению кислоты, меньшими затратами и потерями экстрагента.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке данного материала ктн, снс Громову П.Б., ктн, снс Копковой Е.К., вед. технологу Коротковой Г.В. (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты).

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 12-08-98804.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРООКИСИ АЛЮМИНИЯ ПСЕВДОБЕМИТНОЙ СТРУКТУРЫ

Яковлев К.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, solov_av@chemy.kolasc.net.ru

В работе рассматривается влияние условий проведения процесса твердофазного гидролиза солей алюминия на структуру и поверхностные характеристики получаемой гидроокиси алюминия. В качестве исходного реагента использовались алюмокалиевые квасцы, получаемые при переработке нефелинового концентрата по сернокислотной схеме. Обработку производили газообразным аммиаком. Процесс разложения алюмокалиевых квасцов аммиаком является экзотермическим процессом, поэтому аммиачная обработка продолжалась до прекращения тепловыделения реакционной массой, что фиксировалось размещенным внутри реактора термометром сопротивления. По окончанию роста температуры реакционной массы процесс считали завершенным. От полученного продукта реакции отделяли хорошо растворимые сульфаты аммония и калия, после чего оставшийся в осадке гидратированный оксид алюминия подвергался старению в 25% растворе аммиака (915 г/л; 18.6 °С; pH=12.03) в течение часа. После этого гидроокись алюминия отфильтровывали и сушили при температуре 100 – 120 °С до постоянной массы. Поверхностные характеристики полученных образцов анализировали методом БЭТ с помощью TriStar II 3020, структуру полученной гидроокиси алюминия изучали методом рентгенофазового анализа.

Известно [1], что при обработке моногидрата сульфата титанила и аммония $(NH_4)_2SO_4\cdot TiOSO_4\cdot H_2O$ смесью аммиака и паров воды процесс разложения соли существенно ускоряется. Причина такого феномена, вероятно, заключается в том, что процесс гидролиза протекает за счет внешней воды, конденсирующейся на поверхности твердого вещества, поэтому были проведены эксперименты по разложению алюмокалиевых квасцов как пароаммиачной смесью, так и «сухим» газом (рисунок 1, опыты 1 и 2 соответственно). Однако на примере алюмокалиевых квасцов данное явление не подтвердилось, поскольку общая продолжительность процесса при использовании пароаммиачной смеси (опыт 1) увеличилась, несмотря на большую скорость процесса на начальном этапе. Кроме того при использовании пароаммиачной смеси были получены образцы с наибольшей удельной поверхностью. Очевидно, это вызвано тем, что содержание связанной воды в алюмокалиевых квасцах достаточно для протекания гидролиза соли, но увеличение её концентрации в реакционной зоне способствует росту порообразования.

Ранее было показано, что процесс твердофазного гидролиза протекает в области химической кинетики. Следовательно, изменение величины внутридиффузионного слоя не должно оказывать существенного влияния на скорость разложения соли [2], поэтому были проведены эксперименты в непроточном режиме с использованием помола алюмокалиевых квасцов и реагента исходного дисперсного состава (опыты 3 и 4). Кроме того, использование мелкодисперсного порошка твердого реагента неизбежно приводит к увеличению поверхности границы раздела фаз, что также способствует увеличению скорости процесса. В действительности уменьшение величины внутридиффузионного слоя твердой фазы (за счет изменения диаметра частиц) не оказало существенного влияния на скорость процесса (рисунок 1, опыты 3 и 4), что подтверждает утверждение [1] о том, что скорость процесса твердофазного гидролиза алюмокалиевых квасцов лимитируется условиями химической кинетики. Различия величины удельной поверхности образцов 3 и 4 обусловлены изменением дисперсного состава твердой фазы (за счет предварительного измельчения исходного реагента для опыта 3), что подтверждается идентичной величиной суммарного объема пор данных образцов (таблица 1).

Скорость твердофазного гидролиза алюмокалиевых квасцов, как и скорость любого другого химического процесса, зависит от концентрации исходных реагентов, поэтому для изучения влияния продолжительности обработки на состав и свойства получаемого продукта был проведен эксперимент в непроточном режиме под избыточным давлением 101.3 кПа. При этом из реактора был предварительно откачан содержащийся в нем воздух (опыт 5). Продолжительность процесса в этом случае была наименьшей и составляла 14 минут, а величина удельной поверхности по данным БЭТ снизилась по сравнению с опытами 3 и 4 и составила 272.3 $м^2/г$ (таблица 1). Таким образом, при увеличении продолжительности аммиачной обработки удельная поверхность получаемой гидроокиси увеличивается.

Методами рентгенофазового анализа установлено (таблица 1), что во всех пяти образцах присутствует структура псевдобемита. Следовательно, независимо от условий проведения процесса аммиачной обработки алюмокалиевых квасцов развитие структуры получаемой гидроокиси алюминия идет исключительно по пути образования псевдобемита в ходе последующего старения. Величина удельной поверхности полученных образцов соответствует ГОСТ 8136–85.

номер опыта	s, $м^2/г$	v, $см^3/г$	d, нм	РФА
1	321.7	0.254	3.157	А+ПБ
2	247.5	0.206	3.333	А+ПБ
3	319.0	0.220	2.679	А+ПБ
4	312.0	0.219	2.821	А+ПБ
5	272.3	0.214	3.218	А+ПБ

Таблица 1. Результаты анализа полученных образцов: s – удельная поверхность, $м^2/г$; v – суммарный объем пор, $см^3/г$; d – средний диаметр пор, нм; РФА – результаты рентгенофазового анализа.

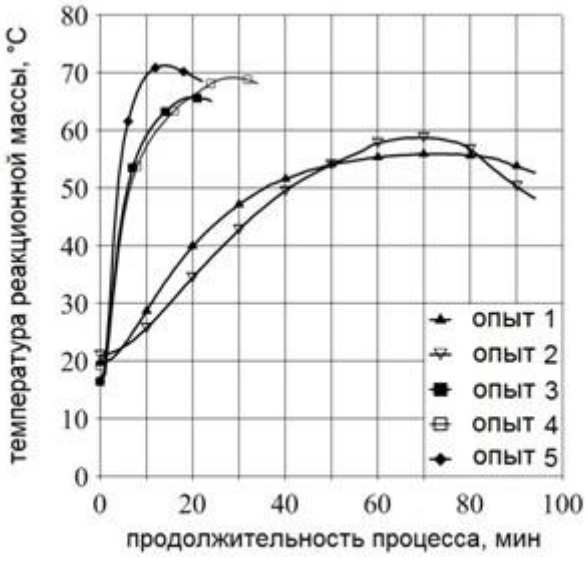


Рисунок 1. Зависимость температуры реакционной массы от продолжительности процесса

1.Матвеев В. А. «Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония», Химическая Технология №8 2009 с. 449 – 453.

2.Швалёв Ю. Б., Коробочкин В. В. «Общая Химическая Технология: Химические Процессы и Реакторы» – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 180с.

Соавтор работы - Князева А.И.

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЕ Fe-40% Ni-Nb ПРИ 1823 K

Александров А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, a.a.aleksandrov@gmail.com

Сплав Fe-40% Ni широко используется в современной технике. Одной из вредных примесей в этом сплаве, снижающей его служебные свойства, является кислород, который находится в металле, как в растворенном виде, так и в виде оксидных неметаллических включений. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплаве Fe-40% Ni позволит оптимизировать процесс получения этого сплава. При производстве сплава Fe-40% Ni в качестве легирующего элемента используют ниобий. Этот элемент имеет более высокое сродство к кислороду, чем железо и никель. Если присаживать ниобий в нераскисленный расплав, значительная его часть может окислиться. Следовательно, исследование растворимости кислорода в расплаве Fe-40% Ni-Nb представляет научный и практический интерес.

Процесс взаимодействия ниобия с кислородом в расплаве системы Fe-40% Ni может быть описан реакцией

$$NbO_2(\text{тв}) = [\text{Nb}] + 2[\text{O}], \qquad K_{(1)} = \frac{([\%\text{Nb}]\cdot f_{\text{Nb}})\ ([\%\text{O}]\cdot f_{\text{O}})^2}{a_{NbO_2}}. \qquad (1)$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия при 1823 K приведены ниже:

$\lg K_{(1)} = -3{,}838;\ e^{\text{O}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}} = -0{,}1248;\ e^{\text{Nb}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}} = 0{,}0154;\ e^{\text{Nb}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}} = -0{,}1242;\ e^{\text{O}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}} = -0{,}737.$

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием ниобия, для реакции (1) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%\text{O}]_{\text{Fe-40\%Ni}} = \frac{1}{2}\Big\{\lg K_{(1)} + \lg a_{NbO_2} - \lg[\%\text{Nb}] - \left[\mathring{a}^{\text{Nb}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}} + 2\mathring{a}^{\text{Nb}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}}\right][\%\text{Nb}] - \left[2\mathring{a}^{\text{O}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}} + \mathring{a}^{\text{O}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}}\right][\%\text{O}]\Big\}. \qquad (2)$$

Оксид NbO_2 ($T_{\text{пл}}$ = 2270 K [1]) при 1823 K твердый, поэтому $a_{NbO_2} = 1$. Величину [%O] в правой части уравнения (2) в связи с ее малостью можно выразить через отношение $\left(K_{(1)}/[\%\text{Nb}]\right)^{1/2}$, если принять в уравнении (1), что $f_{\text{Nb}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [2]. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\lg[\%\text{O}]_{\text{Fe-40\%Ni}} = \frac{1}{2}\Big\{\lg K_{(1)} - \lg[\%\text{Nb}] - \left[\mathring{a}^{\text{Nb}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}} + 2\mathring{a}^{\text{Nb}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}}\right][\%\text{Nb}] - \left[2\mathring{a}^{\text{O}}_{\text{O(Fe-40\%Ni)}} + \mathring{a}^{\text{O}}_{\text{Nb(Fe-40\%Ni)}}\right]\left(K_{(1)}/[\%\text{Nb}]\right)^{1/2}\Big\}. \qquad (2a)$$

или в общем виде

$$\lg[\%\text{O}]_{\text{Fe-40\%Ni}} = A + \tfrac{1}{2}\lg[\%\text{Nb}] + B\,[\%\text{Nb}] + C/[\%\text{Nb}]^{1/2}. \qquad (3)$$

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием ниобия, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению (2а). С учетом полученных значений параметров взаимодействия для сплава Fe-40% Ni при 1823 K уравнение (2а) примет вид:

$$\lg[\%\text{O}]_{\text{(Fe-40\%Ni)}} = -1{,}919 - 0{,}5\lg[\%\text{Nb}] + 0{,}116[\%\text{Nb}] + 0{,}595\cdot10^{-2}/[\%\text{Nb}]^{1/2}. \qquad (4)$$

В данной работе впервые исследована растворимость кислорода в расплаве Fe-40% Ni, содержащем ниобий. Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВ·А. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,9%), электролитический никель (99,95%) и алюминотермический ниобий (99,9%). Плавки вели в тиглях из Al_2O_3 при температуре 1823 K. Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента подробно описаны в работе [3].

Результаты эксперимента приведены на рис. 1. Экспериментальные данные показывают, что ниобий в расплаве Fe-40% Ni обладает достаточно высокой раскислительной способностью. На рис. 1 также приведена кривая, рассчитанная по уравнению (4). Как видно из приведенных данных, экспериментальные и расчетные результаты удовлетворительно согласуются друг с другом.

Обработка экспериментальных данных методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pr уравнению (3) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1823 K

$$\lg[\%O]^{эксп}_{(Fe\text{-}40\%Ni)} = -2{,}310 - \tfrac{1}{2}\lg[\%Nb] + 0{,}100[\%Nb] + 1{,}123\cdot10^{-3}/[\%Nb]^{1/2}. \qquad (5)$$

В уравнении (3)

$$A = \tfrac{1}{2}\lg K_{(1)}; \qquad B = -\tfrac{1}{2}\left[e^{Nb}_{Nb(Fe\text{-}40\%Ni)} + 2e^{Nb}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)}\right]; \qquad C = -\tfrac{1}{2}\left[2e^{O}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)} + e^{O}_{Nb(Fe\text{-}40\%Ni)}\right]\left(K_{(1)}\right)^{1/2},$$

что позволяет рассчитать, исходя из экспериментальных данных, величины параметров взаимодействия и константы равновесия реакции (1). С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (5) и значения $e^{O}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)}$ = –0,1248 для сплава Fe-40% Ni при 1823 K получили: $e^{O}_{Nb(Fe\text{-}40\%Ni)}$ = –0,208; $e^{Nb}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)}$ = –0,0323; $e^{Nb}_{Nb(Fe\text{-}40\%Ni)}$ = –0,135; $\lg K_{(1)}$ = –4,619.

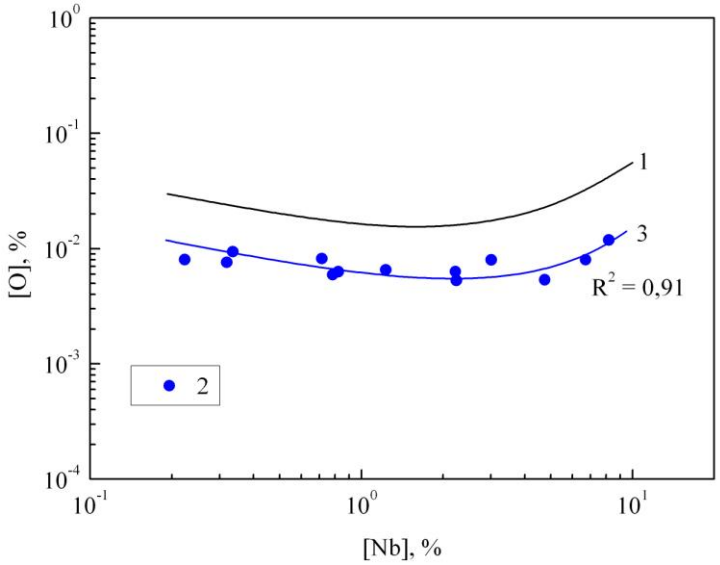


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации кислорода в расплаве Fe-40% Ni от содержания ниобия при 1823 K, 1 – уравнение (4); 2 – эксперимент; 3 – уравнение (5)

Содержание ниобия, которому соответствует минимальная концентрация кислорода, может быть определено по уравнению [4]

$$[\%R]' = -\frac{1}{2{,}3}\cdot\frac{m}{(me^{R}_{R} + ne^{R}_{O})}, \qquad (6)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n. В случае оксида NbO_2 уравнение (6) примет вид

$$[\%Nb]' = -\frac{1}{2{,}3}\cdot\frac{1}{(e^{Nb}_{Nb} + 2e^{Nb}_{O})}. \qquad (6а)$$

По уравнению (6а) рассчитано значение содержания ниобия ([Nb]′ = 2,178%), которому соответствует минимальная концентрация кислорода ($[O]_{мин}$ = 0,00549%) на экспериментальной кривой.

Таким образом, впервые проведенное исследование растворимости кислорода в сплаве Fe-40% Ni-Nb показало, что раскислительная способность ниобия в этом расплаве достаточно высокая. Определены значения константы равновесия реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплаве Fe-40% Ni, и параметров взаимодействия, характеризующих эти растворы, а также содержание ниобия, которому соответствует минимальная концентрация кислорода.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Дашевскому В.Я.

Список литературы

1. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия. 1986. 344 с.
2. Куликов И.С. Раскисление сплавов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
3. Дашевский В.Я., Александров А.А., Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И. // ДАН. 2013. Т. 448. № 6. С. 174–177.
4. Аверин В.В. // ДАН. 1977. Т. 232. № 1. С. 148–152.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Анисонян К.Г.

Россия, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, grikar84@mail.ru

В России половина промышленных запасов титана сосредоточена в нефтеносных лейкоксеновых песчаниках Ярегского месторождения. При обогащении песчаников полученный концентрат содержит 45-50% TiO_2 и до 45% SiO_2. Половина содержащегося кварца находится в виде свободных зерен и не удаляется при флотационном обогащении. Высокое содержание кремнезема в концентрате не позволяет применять его в производстве титана и пигментного TiO_2. В связи с этим, в ИМЕТ РАН нами был разработан принципиально новый способ обогащения руд и концентратов, суть которого заключается в магнетизирующем обжиге рудного сырья с последующим разделением титана и кремния электромагнитной сепарацией. В данной работе обсуждаются некоторые особенности магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата.

Обжиг проводился в лабораторной горизонтальной трубчатой электропечи. Доля водорода в смеси (H_2/CO_2) регулировалась с помощью системы ротаметров (10 – 100 об.% H_2). Температурно-временной режим обжига составлял изотермическую выдержку при 600-1300 ^oC в течение 30 мин. После восстановления, фиксировалось изменение массы концентрата. Ход процесса контролировали рентгенофазовым анализом (РФА) продуктов восстановления и выходом магнитных фракций при их последующей электромагнитной сепарации.

Ранее нами было установлено, в процессе магнетизирующего обжига изменение магнитных свойств минеральных фаз концентрата связано с присутствием в лейкоксене в небольшом количестве Fe_2O_3 (до 2,0-3,0%), который в продуктах обжига выделяется в виде металлического железа. Однако в условиях магнетизирующего обжига возможно протекания побочных процессов с образованием титансодержащих фаз с разными кристаллическими структурами, в которых ионы Fe^{2+} изоморфно замещают ионы Ti^{3+}. Это неоднозначно может влиять на магнитные свойства продуктов обжига. Установлено, что протекание этих процессов определяется температурой обжига и составом восстановительной атмосферы.

На основе проведенных исследований, были выявлены следующие закономерности. При температурах менее 1100^{o}C восстановление псевдобрукита протекает с образованием метатитаната железа, дальнейшее восстановление которого достигается при содержании водорода в газовой фазе более 90 об.%. При этом, при температурах 850^{o}C и выше получает развитие процесс восстановления TiO_2 до фаз Магнели (Ti_nO_{2n-1}, где $n\geq4$). Частично восстановленное железо растворяется в данных фазах, в результате чего в системе образуются твердые растворы смешанных оксидов железа и титана с общей формулой $FeTi_{n-1}O_{2n-1}$–Ti_nO_{2n-1}, где $n\geq4$, которые при низких температурах распадаются с выделением $Fe_{мет}$ и TiO_2. Протекание этого процесса усиливает магнитные свойства титансодержащего продукта обжига.

Повышение температуры восстановления более 1100^{o}C связано с образованием в системе высокотемпературных термодинамически устойчивых соединений, осложняющих восстановление железа. В данном случае, одним из основных параметров, оказывающих влияние на ход процесса, является состав восстановительной газовой фазы. В условиях недостатка восстановителя происходит образование дititаната железа, который в дальнейшем при охлаждении распадается на $FeTiO_3$ и TiO_2. Увеличение содержания водорода приводит к росту степени восстановления Ti^{4+} доTi^{3+}, что приводит к формированию аносовита ($FeTi_2O_5$–Ti_3O_5). С понижением температуры процесса, протекает выделение $Fe_{мет}$ из структуры аносовита. В условиях избытка восстановителя, возможна стабилизация аносовита, восстановление железа из которого затрудняется, что приводит к ухудшению магнитных свойств продукта обжига.

Таким образом, при проведении процесса восстановления при температурах более 1100^{o}C, требуется соответствующий состав газовой фазы, при котором предотвращается образование нежелательных фаз, отрицательно влияющих на магнитные свойства продукта обжига. Помимо этого, преимуществом проведения процесса в данной температурной области является возможность снижения в газовой фазе объемного отношения $(H_2+CO)/(H_2O+CO_2)$ = 0,4-1,0, что особенно актуально в случае реализации процесса.

Установленные закономерности позволяют определить оптимальные условия магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов, при которых возможно достичь наиболее эффективное и полное разделение рудного вещества и нерудных составляющих электромагнитной сепарацией с получением богатого титанового концентрата.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов акад. Леонтьеву Л.И. и д.т.н. Садыхову Г.Б.

ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ С ПРИМЕСЯМИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА

Анучкин С.Н.

Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, АНС2@yandex.ru

Постоянная переработка металлического лома и увеличение его доли в шихтовых материалах металлургического производства приводит к возрастающему загрязнению цветными металлами. Цветные металлы, как правило, являются вредными примесями, поэтому проблема их удаления становиться всё более актуальной. Благодаря интенсивному развитию нанотехнологий, их возможное применение в металлургии позволит разработать новые пути к улучшению качества выпускаемой продукции, в том числе и решению проблемы удаления примесей цветных металлов. Предложенная и экспериментально подтвержденная гипотеза об адсорбционном удалении ПАВ [1,2], позволяет рассмотреть новый способ уменьшения содержания примесей цветных металлов, проявляющих поверхностно-активные свойства.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности удаления ПАВ примесей цветных металлов из образцов коммерческого производства при гетерофазном взаимодействии наночастиц тугоплавких фаз (НЧТФ) с медью/оловом, а также разработка рекомендаций для обработки жидкого металла НЧТФ. Были проведены опыты с нержавеющей сталью 12Х18Н10Т и сложнолегированным никелевым сплавом ЭП708ВД производства ОАО «Металлургический завод «Электросталь», а также трубной сталью 10Г2ФБ производства ОАО «Северсталь».

Опыты осуществляли в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП), которая имеет специальный корзиночный индуктор, обеспечивающий концентрированный ввод в расплав ВЧ энергии и интенсивное перемешивание металла с НЧТФ как на поверхности, так и внутри расплава. Опыты проводили в атмосфере Не с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО «Экохром». Ввод композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1650 ^oC) от 5 до 20 мин. в зависимости от опыта. Содержание примесных компонентов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в ООО «Аналитический центр «ДЦМ-АНАЛИТИКА» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518036 от 03 сентября 2010 г.).

На рисунках 1-3 представлены экспериментальные результаты удаления меди/олова после ввода НЧТФ Al_2O_3 в жидкий металл данного состава, где на рис. 1а, 2а и 3 изображены зависимости [Cu, Sn]=$f(\tau)$ при доли Al_2O_3 в расплаве 0,12 мас. % (рис. 1а, 2а) и 0,06 мас. % (рис. 3), а на рис.1б и 2б зависимости [Cu,Sn]=$f(\%Al_2O_3)$, где τ было равно 600 с.

Удаление меди из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Металл содержал (мас.%): C(0,06); Si(0,46); Mn(1,31); Cu(0,16); S(0,004); P(0,031); Cr(17,67); Ni(10,52); Mo(0,24); W(0,11); V(0,06); Ti(0,55); Sn(0,006); Al(0,17); Nb(0,04); Co(0,09); Pb(0,001). Анализ результатов показал, что введение в расплав НЧТФ Al_2O_3 привело к снижению содержания меди до 23 отн. % при выдержке 20 мин. Из этих данных с учетом термодинамического анализа испарения меди и опыта без введения НЧТФ следовало, что удаление меди происходило в виде ансамблей Me-(Al_2O_3+Cu), которые переносились на границу раздела фаз Me-керамика и там адсорбировались огнеупором. При рассмотрении влияния концентрации НЧТФ в расплаве на степень удаления олова видно, что в случае адсорбционного механизма удаления ПАВ низкие концентрации НЧТФ в расплаве являются более эффективными.

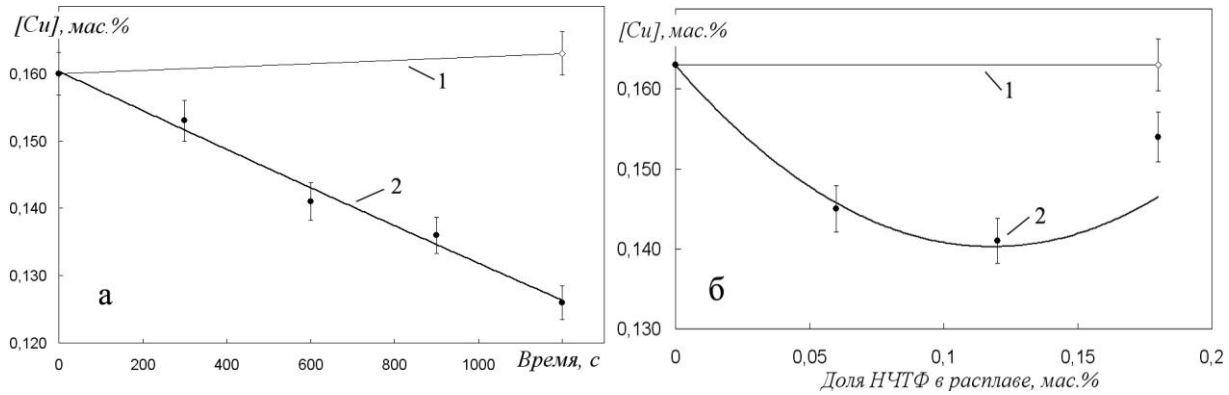


Рис. 1 Зависимость содержания меди в стали от времени изотермической выдержки расплава в ВИП (а) и доли Al_2O_3 в расплаве (б): 1 – 12Х18Н10Т; 2 – 12Х18Н10Т-Al_2O_3 (34-115 нм).

Удаление меди и олова из сложнолегированного никелевого сплава ЭП708ВД. Металл содержал (мас.%): C(0,06); Si(0,37); Mn(0,06); S(0,001); P(0,002); Cr(18,18); V(0,04); Mo(4,60); Fe(1,35); Ti(1,17); Al(2,06); Nb(0,12); Cu(0,041); Co(0,08); Pb(0,0001); Mg(0,024); B(0,006); Zr(0,001); Sn(0,0005). Однако для более корректного описания поведения олова в данном расплаве перед вводом Al_2O_3 в него вводили лигатуру Ni-Sn для увеличения содержания Sn до 0,050 мас. %

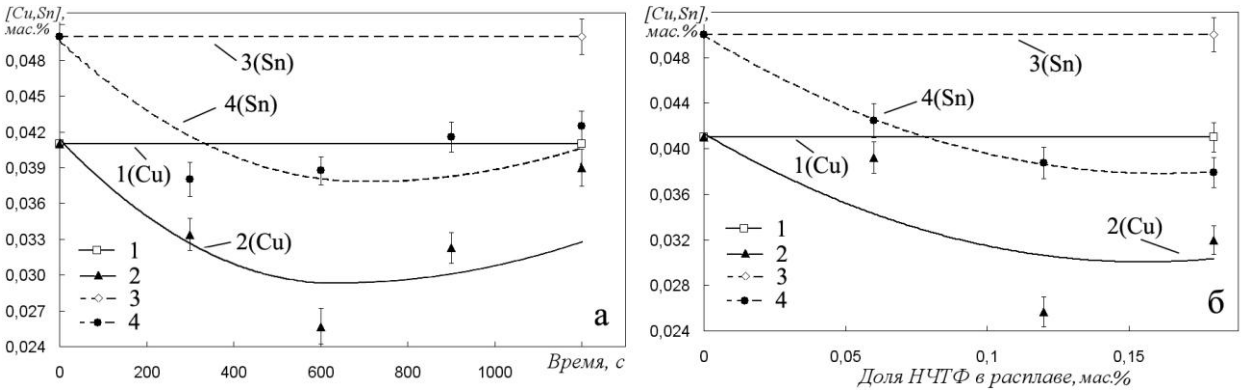


Рис. 2 Зависимость содержания Cu (1 и 2) и Sn (3 и 4) от времени изотермической выдержки расплава (а) и доли Al_2O_3 в расплаве (б): 1 и 3 – ЭП708ВД; 2 и 4 – ЭП708ВД-Al_2O_3 (34-115 нм).

Результаты опытов подтвердили, что, как и ранее, введение НЧТФ Al_2O_3 обеспечивало снижение содержания меди до 30 отн. % и олова до 24 отн. % при определенной выдержке. Отметим, что, в отличие от нержавеющей стали, экстремальный ход зависимостей изменения содержания Cu и Sn может свидетельствовать об изменении механизма рафинирования, что можно объяснить деградацией ансамблей при длительных временах выдержки и различной прочностью связей ансамблей с матрицей и границей раздела фаз.

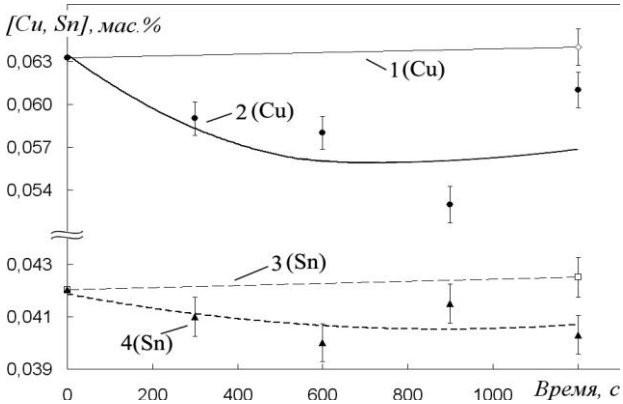


Рис. 3 Зависимость содержания Cu (1 и 2) и Sn (3 и 4) от времени изотермической выдержки в расплаве: 1 и 3 – 10Г2ФБ; 2 и 4 – 10Г2ФБ-Al_2O_3

Удаление меди и олова из трубной стали 10Г2ФБ. Металл содержал (мас.%): C(0,08); Si(0,116); Mn(1,105); S(0,004); P(0,014); Cr(0,099); Ni(0,010); Al(0,042); V(0,047); Nb(0,014) Cu(0,063); Sn(0,004). Известно, что трубная сталь указанной марки содержит повышенное содержание меди, но

низкое содержание олова и поэтому для более корректного описания поведения олова в расплав вводили лигатуру для увеличения содержания олова до 0,042 мас. %. Также, в отличие от предыдущих плавок, уменьшили количество НЧТФ Al_2O_3, введенное в расплав, до 0,06 %. Анализ результатов показал, что, несмотря на уменьшение количества НЧТФ, введение Al_2O_3 привело к снижению содержания Cu до 17 % и Sn до 8 отн. %.

Таким образом, можно констатировать, что в лабораторных условиях доказано удаление примесей цветных металлов меди и олова из образцов металла промышленного производства (нержавеющей стали, сложнолегированного никелевого сплава, трубной стали) и показано, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ.

Автор благодарит своего научного руководителя Бурцева В.Т., а также Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 12-08-00608-а

Список литературы.

1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля // Металлы. – 2012. – № 2. – С.11-19.

2. Анучкин С.Н. Гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с оловом в расплавах никеля и железа. // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. - 2012.- с. 416-418.

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЕ МЕДНОЙ РУДЫ И ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО ОТХОДА

Бейсенбек А.Ж.

Казахстан, Караганда, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, anuar_beysenbek@mail.ru

Основным направлением развития экономики любой страны является обеспечение потребности промышленности в редких, благородных и цветных металлах. Для того чтобы решить эти задачи требуется увеличить объёмов добычи, переработки и обогащения полезных ископаемых во время подготовительных процессах. Подготовительным процессам является операции дробления и измельчения, направленные на выявление ценных компонентов, а также доведение материала до необходимой крупности для дальнейшего обогащения. К этому процессу относятся также операции грохочения и классификации, применяемые для разделения полученной механической смеси по классам крупности [1].

Для разрушения природных руд и начальных этапов обогащения техногенного сырья, применяется разные виды дробилок и мельниц. Хотя эти традиционные технологии начали применять на практике достаточно давно, но не решены вопросы по трудоемкости и экономичности оборудования, а также по экологическим проблемам.

Эти недостатки заставляют искать новые способы разрушения природных руд и переработку техногенных отходов, к которым можно отнести электроимпульсную технологию, в основе которого лежит метод разрушения материалов ударными волнами в жидкой среде. Электрический разряд в жидкой среде является главным действующим механизмом во многих технологиях в развитых странах мира. Из всего сложного комплекса явлений, возникающих при электрическом разряде в жидкости, используется непосредственная трансформация электрической энергии в энергию давления ударных волн [2, 3].

Научно-исследовательские работы связанные с измельчениям природной руды, проводились на электроимпульсной установке, в лаборатории Физики импульсных явлении в гетерогенных средах кафедры инженерной теплофизики имени профессора Ж.С.Акылбаева Карагандинского государственного университета имени Е.А.Букетова.

Задачей исследований для измельчения медной руды и переработки техногенных отходов, является определение оптимального значения энергии разряда и межэлектродного расстояния на коммутирующем устройстве. Во время эксперимента использовалась медная руда из Джезказганского месторождения с исходным диаметром 3, 5, 7 *мм.*

Таблица.

Гранулометрический состав руды, измельченной до 0,4 мм в электроимпульсной установке

Исходный диаметр фракции, мм	Степень измельчения продукта К, % (до 0,4мм) в зависимости от энергии разряда (*W, Дж*) при межэлектродном промежутке на коммутационном устройстве l_p=*8 мм*		
	60,5 Дж	*121 Дж*	*181,5 Дж*
3	28,5	41,25	41
5	32,5	35,5	36,25
7	13,5	23,5	24
Исходный диаметр фракции, мм	межэлектродный промежуток на коммутационном устройстве l_p=*10 мм*		
	84,5 Дж	*169 Дж*	*253,5 Дж*
3	44,5	46,75	45,5
5	32,75	41,7	40,2
7	22	28	29,3
Исходный диаметр фракции, мм	межэлектродный промежуток на коммутационном устройстве l_p=*12 мм*		
	112,5 Дж	*225 Дж*	*337,5 Дж*
3	44,25	54	53,25
5	35	44,5	46
7	25	29,75	30,5
Исходный диаметр фракции, мм	межэлектродный промежуток на коммутационном устройстве l_p=*14 мм*		
	162 Дж	*324 Дж*	*486 Дж*
3	44,25	55,75	54
5	40,75	47,25	48
7	27	31,5	30,25

В проведенных экспериментах энергетические и геометрические параметры установки регулировались в следующем порядке: энергия разряда *W=60÷500 Дж*, межэлектродный промежуток на коммутационном устройстве l_p*=8÷14 мм.*

Измельченный продукт до 0,4 мм при межэлектродном промежутке на коммутационном устройстве l_p*=8 мм*, во всех значениях энергии разряда получается весьма низкой, а с увеличением межэлектродного промежутка на коммутационном устройстве (*10; 12; 14 мм*) во всех значениях энергия разряда измельчения руды увеличивается. Из полученных данных можно выбирать оптимальное значение межэлектродного промежутка на коммутационном устройстве и энергию разряда необходимого для воспроизведения опытов.

В дальнейших экспериментах на электроимпульсной установке обработан техногенный отход руды. После обработки процентное содержание Ag увеличилась от 0,06% до 0,15%, Ga от 0,0006% до 0,001%, Cu от 0,002% до 0,03%, Pb от 0,002% до 0,01%, Cr от 0,0008% до 0,0025%.

Предлагаемый способ электроимпульсной обработки медной руды, позволяет получить измельченные частицы в определенных размерах, одновременно улучшает санитарно-гигиенические условия работы и существенно снижает загрязнение окружающей среды. Кроме этого, полученные результаты доказали, что с помощью электроимпульсной технологии можно обогащать техногенные отходы руды.

Список использованных источников

1. Перов В.А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых: учебник для вузов. / В.А. Перов, Е.Е Андреев, Л.Ф. Биленко . - М.: Недра, 1990г.

2. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1986. – 253с.

3. Курец В.И., Усов А.Ф., Цукерман В.А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. -324 с.

4. Нусупбеков Б.Р., Хасенов А.К., Нусупбеков А.Б. Разрушение металлургического кремния электрогидравлическими импульсными разрядами. Деформация и разрушение материалов. – М., 2012. – №9. – С. 37-39.

5. Nussupbekov B.R., Khassenov A.K., Beisenbek A.Zh.. Grinding theology of silicon metal // Eurasian Physical Technical Journal. – 2012. – Vol.9. – №2(18). – P9-13.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.т.н., доценту Нусупбекову Бекболат Рахишевичу и Хасенову Аянберен Каирбековичу.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБОТКИ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛОТАЦИОННО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ВКРАПЛЕННЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОРИЛЬСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА С СЕРНОКИСЛОТНЫМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОДУКТА ФЛОТАЦИИ

Больших А.О.

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

Истощение запасов богатых медно-никелевых руд, в связи с интенсивной их отработкой, вызывает необходимость перехода на более бедное сырьё, каким являются вкрапленные руды.

В настоящее время вкрапленные руды перерабатывают по гравитационно-флотационной схеме обогащения. Недостатком технологии является невысокий уровень селекции коллективного концентрата и потери МПГ с хвостами. Качество получаемых концентратов, особенно никелевых, не в полной мере удовлетворяет требованиям металлургического производства. Объемы получаемых концентратов не должны превышать возможностей действующих металлургических мощностей.

Настоящая работа направлена на повышение извлечения цветных и драгоценных металлов при переработке вкрапленных медно-никелевых руд, на основе усовершенствования действующей технологической схемы с использованием гидрометаллургии для переработки коллективных медно-никелевых продуктов и последующим флотационным извлечением ценных компонентов.

Решение поставленной задачи достигается путем модернизации схемы флотации с использованием новых реагентных режимов и применения гидрометаллургической технологии переработки труднообогатимых промежуточных продуктов флотации. Легкофлотируемые медные минералы концентрируют в высококачественном медном концентрате, а коллективный медно-никелевый продукт перерабатывается гидрометаллургически.

Работа является развитием ранее выполненных исследований [1, 2] и базируется на гидрометаллургических и флотационных технологиях.

Объектами исследований являлись флотационно полученные концентраты обогащения руды рудника «Заполярный» (1) и шихты руд рудников «Комсомольский» и «Маяк» (2), составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Кон-цен-трат	Содержание, $\%_{масс}$; ПМ, г/т.											
	Fe	Ni	Cu	Co	$S_{общ}$	Al	Si	Ca	Mg	Pt	Pd	Rh
№1	16,5	3,59	1,75	0,12	10,95	4,0	15,4	2,2	9,1	23,5	35,0	1,05
№2	22,8	5,1	2,82	0,15	24,4	3,28	10,19	1,93	6,45	8,18	31,22	---

Концентраты подвергались двухстадийному противоточному сернокислотному выщелачиванию в замкнутом цикле с автоклавной гидролитической очисткой оборотных растворов от железа.

Режимно-параметрическое обеспечение совокупности технологических процессов: первая стадия выщелачивания – разовая загрузка концентрата 0,12 кг; H_2SO_4 70г/л; Т/Ж=1/5; t – 90°С; τ – 30мин; вторая стадия выщелачивания – H_2SO_4 100г/л; Т/Ж = 1/5; t – 90°С; τ -60мин; гидролитическая очистка оборотных растворов от железа – давление кислорода 10бар, t – 190°С, τ – 60 мин.

По замкнутой схеме выщелачивания проведено по пять циклов переработки каждого концентрата весом по 0,72кг (0,12кг в цикле).

Технологическая эффективность процесса переработки концентратов оценивалась по содержанию металлов в кеках второй стадии и составу оборотных растворов после операции железоочистки, интегрально отвечающих заключительному последнему пятому циклу выщелачивания.

Данные по выходу кеков, их составу и извлечению в них металлов по циклам выщелачивания концентратов 1 и 2 представлены в таблицах 2, 3 и на рисунках 2 – 5.

На основании проведения пяти циклов противоточного выщелачивания концентрата 1 и 2 по замкнутой технологической схеме получены:

Для концентрата 1

- Суммарный кек гидрометаллургического выщелачивания концентрата, содержащий, % масс.: Fe-12,85; Ni-4,36; Cu-1,5; Co-0,147; Mg-4,6;

Ca-2,17; Al-1,45; Si-17,9;$S_{общ}$-22,7; $S_{эл}$-0,97 и ПМ, г/т: Pt-29,2; Pd-44,7;

Rh-1,05 .

Суммарный кек гидролитической очистки растворов от железа, содержащий % масс.: 28 Fe; 0,05 Ni; 0,15 Cu; 0,01 Co; 0,55 Mg; 0,53 Ca; 4,9 Al;1,47 Si; 1,1 $S_{сульф.}$ И ПМ (Pt, Pd, Rh) < 0,001 мг/кг;

- Оборотный раствор последнего цикла выщелачивания, содержащий, г/л: 13,5 Fe; 2,06 Ni; 4,35 Cu; 0,16 Co; 36,3 Mg; 0,26 Ca; 3,4 Al; 0,32 Si и ПМ (Pt, Pd, Rh) <0,05 мг/л.

В результате флотационного обогащения кека выщелачивания получен концентрат состава % масс.: 9,75Ni; 4,03 Cu; 0,24 Co; 28,8 Fe; 0,3 Ca; 3,5 Mg; 12,0 Si; 25,8 $S_{общ}$ и ПМ, г/т: 67,3 Pt; 100 Pd.

Для концентрата 2

- Суммарный кек гидрометаллургического выщелачивания концентрата, содержащий, % масс.: Fe-24,1; Ni-5,2; Cu-2,23; Co-0,1; Mg-3,05;

Ca-2,0; Al-2,6; Si-12,9; ПМ, г/т Pt-10,15; Pd-38,7.

- Суммарный кек гидролитической очистки растворов от железа, содержащий % масс.: 26,1 Fe; 0,017 Ni; 0,051 Cu; 0,02 Co; 0,323 Mg; 0,43 Ca; 5,1 Al;3,65 Si;
- Оборотный раствор последнего цикла выщелачивания, содержащий, г/л: 7,65 Fe; 1,18 Ni; 2,08 Cu; 0,05 Co; 23,5 Mg; 0,44 Ca; 3,34 Al; 0,12 Si и ПМ (Pt, Pd, Rh) <0,02 мг/л.

В результате флотационного обогащения кека выщелачивания получен концентрат состава % масс.: Ni-10,2; Cu-4,7; Co-0,21; Fe-37,5; CaO-0,31; MgO-0,35; SiO_2-7,9; $S_{общ}$ -33,1 и ПМ, г/т: Pt-17,2; Pd-67,2.

Заключение. На основании проведенных экспериментальных исследований разработана технологическая основа организации прямой комбинированной флотационно-гидрометаллургической переработки концентратов обогащения вкрапленных руд, основанной на их предварительном двухстадийном противоточном сернокислотном выщелачивании в замкнутом цикле с автоклавной гидролитической очисткой растворов от железа и их оборотном использованием.

По результатам проведенного режимно-параметрического обоснования процессов выщелачивания представленных для переработки образцов Ni-Po концентратов обогащения руды рудника «Заполярный» и шихты рудников «Комсомольский» и «Маяк» получены кеки, содержащие соответственно, %масс: Fe -12,35; Ni-4,36; Cu-1,5 и Fe-24,1; Ni-5,2; Cu-2,23, которые подвергались флотационному обогащению с получением товарных никелевых концентратов состава, % мас: Fe-28,8; Ni-9,75; Cu-4,03 и Fe-37,5; Ni-10,2; Cu-4,7.

Автор выражает благодарность д.т.н. В. А. Брюквину за полезные советы при обсуждении изложенных вопросов.

Список использованных источников.

1. Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Макаренкова Т.А., Больших М.А.

Физико-химическое обоснование основных закономерностей атмосферного сернокислотного выщелачивания никель пирротинового концентрата Норильской обогатительной фабрики. Цветные металлы 2011 №5 с. 9-13

2. Дьяченко В.Т., Брюквин В.А., Винецкая Т.Н., Цыбин О.И., Манцевич М.И.

Комбинированная гидрофлотационная технология переработки медно-никелевых руд. Цветная металлургия 2012 №5 с. 19-23

ОЦЕНКА ПРИЧИН КОЛИЧЕСТВА НЕДОВЫЩЕЛОЧЕННОГО ГИББСИТА В КРАСНОМ ШЛАМЕ ПОСЛЕ АТМОСФЕРНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Бурцев А.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, byrtsevav@mail.ru

Около 90% глинозема в мире производят по способу Байера. По этому способу в структуре себестоимости затраты на энергию составляют 20-25 %, а на сырье 40-50%. Для повышения эффективности любого производства необходимо снижение издержек. Наиболее энергозатратным переделом по способу Байера является автоклавное выщелачивание. При этом на ряде заводов России и стран СНГ по производству глинозема в качестве сырья используются привозные бокситы гиббситового типа, основной минерал которых – гиббсит практически полностью разлагается при температурах 105-108 ºС в атмосферных условиях.Таким образом, для снижения тепло- и энергозатрат, одним из вариантов переработки таких бокситов является двухстадийный способ выщелачивания, где на первой низкотемпературной стадии при атмосферных условиях можно полностью разложить гиббсит, а на второй - высокотемпературной в автоклавах осуществить

довыщелачивание боксита, частично разложить трудновскрываемые соединения типа алюмогематита и алюмогетита, снизить каустический модуль.

Для исследований по двухстадийному выщелачиванию нами была отобрана проба гвинейских бокситов месторождения Киндия, химический состав которых, оказался следующий, %: Al_2O_3 – 45; Fe_2O_3 – 28,64; SiO_2 -2,48; TiO_2 – 1,91; CaO – 0,02; ппп – 23,6; Cr - 0,20; Mg- 0,14; V - 0,05; Σ - 101,412.

Минеральный состав гвинейских бокситов, следующий, %: гиббсит – 79; гематит – 5; кварц – 4; гетит – 2; плагиоклаз – 2; диккит (разновидность каолинита) – 4; сидерит – 4, что в сумме составляет 100%. Одноводных гидроксидов алюминия – диаспора и бемита не обнаружено, но присутствуют другие алюминийсодержащие минералы (плагиоклаз, диккит). Помимо алюминия эти минералы содержат кремний, который при их взаимодействии с щелочными растворами может привести к образованию вторичных продуктов.

Была проведена серия опытов выщелачивания гвинейских бокситов щелочными растворами концентрации около 200 г/л $Na_2O_{общ}$ и оборотными растворами, состава: 245 г/л Na_2O, 212 г/л $Na_2O_к$, и 124 г/л Al_2O_3. Они показали, что снижение температуры после выщелачивания и увеличение времени отстаивания пульпы сразу же сказывается на содержании $Al(OH)_3$ в полученном растворе в сторону уменьшения и увеличения содержания гиббсита в шламе до 20-30%.

Для оценки причин обратимся к диаграмме системы Na_2O-Al_2O_3-H_2O. Так при температуре $30C^0$ равновесной твердой фазой будет трёхводный гидроксид алюминия на ветви ОВ (рис.1).

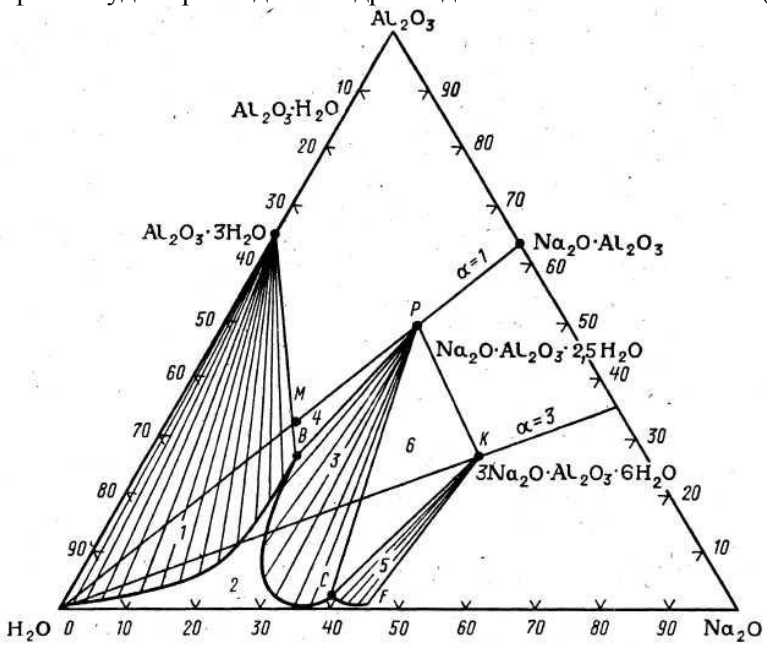


Рис. 1. Диаграмма равновесных состояний системы Na_2O-Al_2O3-H_2O.

Все растворы, расположенные в пределах области ОВМО выше ветви ОВ (область 1), пересыщены трёхводным гидроксидом алюминия и самопроизвольно выделяют избыточный гидроксид алюминия. По мере такого разложения состав алюминатного раствора приближается к ветви ОВ, по достижении которой раствор становится равновесным, и выпадение кристаллов прекращается. Чем дальше состав исходного раствора отстоит от ветви ОВ, тем больше степень пересыщения его трёхводным гидроксидом алюминия, тем меньше стойкость и тем больше $Al(OH)_3$ выделяется на единицу объема исходного раствора. Каждому неравновесному раствору поля ОВМО отвечает определенный состав равновесного раствора на изотерме ОВ, который определяется точкой пересечения ветви ОВ с прямой, проведенной из точки трёхводный гидроксид алюминия ($Al_2O_3·3H_2O$) на стороне H_2O- Al_2O_3 треугольной диаграммы через точку состава данного раствора, подобно прямым, пучком исходящим на диаграмме из точки $Al_2O_3·3H_2O$. Если на диаграмму равновесия системы Na_2O-Al_2O_3-H_2O нанести точку А, изображающей состав оборотного раствора, и участки изотерм 30, 60 и 95°, то при выщелачивании гиббсита, входящего в боксит, состав раствора будет изменяться по прямой АВ.

Для температуры выщелачивания 60°С равновесный состав алюминатного раствора будет в точке 2, а при 95°С- в точке 1. Состав равновесного раствора при данной температуре выщелачивания определяется как точка пересечения прямой АВ с соответствующей изотермой. При снижении же температуры алюминатного раствора, полученного после выщелачивания боксита, из него может выпадать гиббсит, который переходит в состав красного шлама.

Для экспериментальной оценки причин образования гиббсита в красном шламе были проведены химический и фазовый составы ряда образцов после выщелачивания гвинейских бокситов. Образцы красного шлама отбирались пробоотборником с последующим фильтрованием при комнатной температуре и определением основных составляющих красного шлама. В таких условиях происходило выпадение гиббсита из алюминатного раствора, т.к. выщелачивание осуществлялось около 105-108 ºС, а отбор пробы красного шлама и фильтрование пульпы из-за медленного разделения жидкой и твердой фаз проходило в течение нескольких часов, что приводило к падению температуры до комнатной.

В дальнейшем с подбором необходимых флокулянтов и осуществлением отстаивания при 95 ºС в течение 1-2 часа с последующим горячим фильтрованием и отмывкой удалось существенно уменьшить выпадение гиббсита до 5-10 % или полностью его устранить. Состав красного шлама стал следующим, %: 5,8-13 Al_2O_3; 49,50-65,14 Fe_2O_3; 3,7-4,10 SiO_2; 4,10-2,20 TiO_2; 3,60-4,50 Na_2O; 0,28-0,33 Cr_2O_3; 0,50 MgO; 0,4-0,10V.

Выводы. Проведена оценка причин недовыщелоченного гиббсита в красном шламе, что связано с выпадением его из раствора в результате снижения температуры и пересыщения растворов по гидроксиду алюминия. Поддерживая необходимую температуру выщелачивания бокситов, осаждая красный шлам эффективными флокулянтами при температуре выщелачивания и осуществляя горячую фильтрацию и промывку, возможно, практически исключить в красном шламе образование гиббсита.

Литература

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер Н.З. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978 г., 344 с.

2. Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Интенсификация процесса автоклавного выщелачивания в производстве глинозема. В кн.: Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. - М.: Наука, 1976 г. с 30-37.

3. Иванов А.И., Насекан Ю.П., Иванова Л.П. Технология производства глинозема. Запорожье, 2005 г., 261 с.

4. Лайнер Ю.А. и др. Отчет по теме: «Исследование и технические предложения по применимости технологии М2М в сочетании с интенсифицированным «подслащением» на НГЗ этапы 1,2 ИМЕТ РАН, Москва, 2006 г., 102 с.

5. Зубцова Е.А., Киров С.С., Воробьев И.Б. Исследование влияния минерального состава Гвинейского боксита на основные технологические показатели процесса выщелачивания. Цветные металлы, № 1, 2006 г., с. 45-51.

Работа проводилась по контракту с ООО «Николаевский глиноземный завод».

Выражаю благодарность зав. лаб. №21 проф., д.т.н. Лайнер Ю.А. за помощь при выполнении данной работы.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ

Валеев Д.В.

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

Предлагается создание нового материала - высокоэффективного смешанного коагулянта на основе соединений сульфата алюминия и железа для очистки питьевых и сточных вод. В качестве сырья будут использоваться высококремнистые бемит-каолинитовые бокситы, что позволит существенно снизить стоимость коагулянта по сравнению с существующими аналогами, которые производят из гидроксида алюминия.

Разрабатываемая технология получения коагулянтов основана на кислотном разложении бемит-каолинитовых бокситов в автоклавных условиях, что даёт возможность отказаться от предварительного обжига боксита (сложного по технологии и аппаратурному оформлению), сохранив высокое извлечение оксида алюминия в раствор с получением высокоэффективных коагулянтов, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемыми потребителями продукции.

Исследование по переработке низкокачественных бокситов выполнены на пробе бокситов, состава, %: Al_2O_3 – 52,0; SiO_2 – 14,0; Cr_2O_3 – 0,63; Fe_2O_3 – 13,0; TiO_2 – 2,9; S – 0,2.

По данным ИМЕТ РАН главные породообразующие минералы – бемит, гиббсит, каолинит, минералы оксида и гидроксида железа (гетит, гематит). Второстепенные, доля которых составляет

первые проценты, представлены минералами титана (ильменит, рутил, анатаз), алюмосиликатами (гидрослюда, обычно гидромусковит, диккит, полевые шпаты, амфиболы, хлорит), кварцем, гипсом, карбонатами (кальцит, редко сидерит), хромшпинелидами. Доли процента составляет содержание магнетита, сульфидов (пирит – марказит). В качестве акцессориев присутствуют турмалин, циркон, гранаты, кианит. Хром входит в состав хромита.

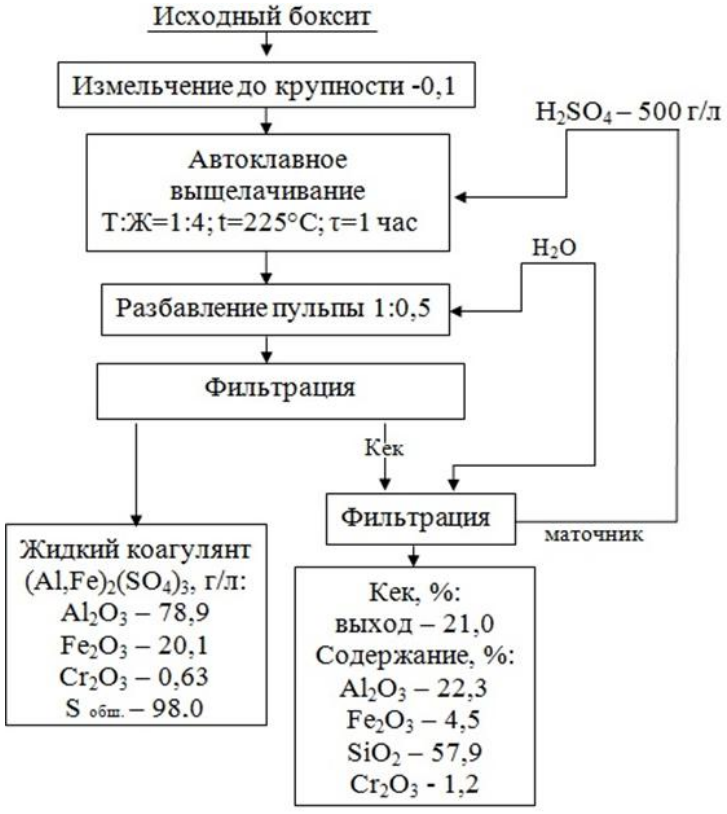
В качестве вскрывающего реагента для переработки боксита использовали раствор серной кислоты. В ходе лабораторных исследований варьировали продолжительность, температуру процесса автоклавного вскрытия, концентрацию реагента, тонину помола. Отношение Т:Ж для всех опытов было принято 1:4 для предотвращения пересыщения пульпы солями алюминия и железа.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем. Боксит и выщелачивающий раствор (серная кислота) загружали в автоклавную бомбочку, помещали в термостат, где выдерживали при заданных условиями опытов температуре и продолжительности выщелачивания. Перемешивание пульпы обеспечивает вращение автоклавной бомбочки «через голову». По завершении опыта автоклавную бомбочку открывали после ее охлаждения в течение 3-5 мин в проточной холодной воде и фильтрацией отделяли жидкую фазу от нерастворившегося остатка. Нерастворившийся остаток и фильтрат анализировали на содержание оксида алюминия, оксида железа, оксида хрома.

Как следует из проведённых исследований, с повышением концентрации выщелачивающего реагента (серная кислота) повышается степень извлечения Al_2O_3 в раствор с 68,0 до 97,2%; на показатели извлечения практически не оказывает влияния продолжительность выщелачивания (от 0,5 до 2 ч). С увеличением концентрации серной кислоты с 400 до 500 г/л степень извлечения Al_2O_3 увеличивается с 68,0 до 97,2 %.

Уменьшение крупности с -0,1 до -0,074 мм практически не оказывает влияния на показатели извлечения.

Таким образом, условиями, обеспечивающими высокую степень извлечения в раствор оксида алюминия при сернокислотном выщелачивании: концентрация H_2SO_4 – 500 г/л, продолжительность процесса автоклавного выщелачивания – 1 час, температура – 225ºС (рис. 1).



Исходя из вещественного состава североонежских бокситов, содержащийся хром представлен в виде хромита и не позволяет по этой причине использовать термощелочной способ вскрытия из-за окисления в этом процессе ионов хрома (III) в хром (VI). Сернокислотный автоклавный способ выщелачивания полностью исключает появление в растворе шестивалентного хрома, а поэтому снимает возможность вредного влияния на окружающую среду. Содержащиеся в растворе сульфатные

соли трехвалентного хрома (Cr_2O_3~ 1 г/л) будут выполнять коагулирующую функцию, сходную с аналогичными солями алюминия и железа при использовании в процессе водоподготовки. Поэтому получение жидких коагулянтов непосредственно после фильтрации пульпы от автоклавного выщелачивания значительно упрощает технологию их получения, к тому же, более комплексно решает проблему североонежских бокситов за счет вовлечения в готовый продукт солей железа.

Для понижения кислотности получаемых коагулянтов (pH = 2) можно часть получаемых жидких коагулянтов направлять на нейтрализацию с выделение гидроксида алюминия, направляемого на погашение избыточной кислотности.

Проведённые испытания показали, что коагулянт КГ-1 (сульфат алюминия) полученный из бемит-каолинитовых бокситов, соответствует основным требованиям, предъявляемым при очистке воды: цветность, мутность, остаточное содержание железа и алюминия. Наличие солей железа положительно сказывается на эффективности очистки, так как данные соли, как и соединения алюминия, обладают хорошими коагулирующими способностями.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. Лайнеру Ю.А., а также в.н.с., к.т.н. Милькову Г.А. и всему коллективу лаборатории №21.

ИСПЫТАНИЕ НОВОГО КЛАССА ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МЫШЬЯКОВИСТОЙ РУДЫ

Гапчич А.О.

Россия, Институт проблем комплексного освоения недр РАН, alex87rapid@mail.ru

На сегодняшний день одной из задач при флотационной переработке коренных золотосодержащих руд является изыскание и разработка селективных и эффективных к золоту собирателей с целью повышения качества концентрата и извлечения ценного компонента и как следствие снижения затрат на единицу продукции.

При подборе собирателей для флотации металлических полезных ископаемых руководствуются сродством некоторых органических соединений к металлам и проводят аналогию между избирательностью взаимодействия органических реагентов с катионами металлов в растворе. По данным аналитической химии соли дитиофосфоновых кислот способны к образованию прочного соединения с катионами цветных и благородных металлов в слабощелочной водной среде. На этом основании была выбрана натриевая соль диизобутилдитиофосфиновой кислоты. Этот реагент выпускается в США фирмой Cytec под коммерческим названием Aerophine 3418A в виде 50 % раствора и используется для флотации сульфидов меди, свинца, цинка. В результате исследования механизма действия данного реагента было установлено его селективное взаимодействие с золотом в условиях флотации [1,2]. Это позволяет рекомендовать ДИФ для флотационных иссследований на золотосодержащей руде.

Для флотационных испытаний была предоставлена проба сульфидной золотосодержащей маломышьяковистой руды (0-1 мм) с содержанием сульфидов до 9 %. Основная часть золота в руде представлена в виде самородного золота (76 ,6 %), остальная часть связана с арсенопиритом (12,3 %) и другими минералами (11,1 %).

Исходную руду делили на навески по 300 грамм. Полученную навеску измельчали на лабораторной шаровой мельнице «62 МЛ» до крупности 80 % -0,074 мм.

Флотацию проводили по схеме, включающей две основные стадии и одну контрольную. Для подавления пустой породы использовали жидкое стекло 300 г/т; в качестве пенообразователя применялся диметилфталат. Флотацию проводили в щелочной среде (pH 10), создаваемой CaO. Исследуемый собиратель ДИФ подавали в первую и вторую стадию флотации – 20 и 40 г/т соответственно. В контрольной операции подавали бутиловый ксантогенат 25 г/т. Аналогично был проведен с ксантогенатом. Показатели флотации представлены в табл. 1

Таблица 1

Показатели флотации золотосодержащей руды

Продукт	Выход	Сод-ие,	Сод-ие,	Сод-ие,	Извл-ие	Извл-ие	Извл-ие
	%	Au, г/т	As, %	Cu, %	Au, %	As, %	Cu, %
Бутиловый ксантогенат							
Конц. I осн. фл.	8,14	**14,4**	0,929	4,771	**34,79**	19,79	66,11
Конц. II осн. фл.	8,19	**10,09**	1,954	1,221	**24,53**	41,89	17,03
Конц. контр.	6,46	**6,27**	1,166	0,397	**12,03**	19,73	4,37
Хвосты	77,20	**1,25**	0,092	0,095	**28,65**	18,59	12,49
Итого	100	**3,36**	0,3821	0,5874	**100**	100	100
Диизобутилдитиофосфинат натрия							
Конц. I осн. фл.	7,02	**21,7**	2,396	5,959	**41,24**	41,12	73,21
Конц. II осн. фл.	12,99	**6,54**	0,894	0,633	**22,99**	28,39	14,39
Конц. контр.	4,96	**4,55**	0,382	0,262	**6,11**	4,64	2,28
Хвосты	75,03	**1,46**	0,141	0,077	**29,66**	25,87	10,11
Итого	100	**3,69**	0,409	0,5713	**100**	100	100

Анализ данных таблицы показывает, что при использовании в качестве собирателя реагента ДИФ повысилось содержание золота в концентрате I основной флотации на 5 г/т, и увеличилось извлечение золота в этот концентрат на 5 % по сравнению с бутиловым ксантогенатом. Извлечение мышьяка в концентрат I основной флотации в опыте с использованием реагента ДИФ составило 41,12 % вместо 19,79 % в опыте с ксантогенатом. Однако общее извлечение мышьяка по режиму с ДИФ на 7 % ниже, чем при флотации ксантогенатом. Вероятно это связано с тем, что эффективный по отношению к золоту реагент ДИФ, извлекает в концентрат золотосодержащий арсенопирит, содержание которого в руде составляет 12 %. Арсенопирит, не содержащий золота, флотируется реагентом ДИФ хуже, чем ксантогенатом. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения диизобутилдитиофосфината натрия в качестве нового собирателя при флотации сульфидных золотосодержащих руд.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность за помощь и поддержку на протяжении всей работы канд.техн.наук Т.В. Недосекиной.

Список литературы

1. В.А.Чантурия, Т.В.Недосекина, А.О.Гапчич. «Повышение селективности процесса флотации золота на основе применения новых реагентов-собирателей». ФТПРПИ № 6 2012

2. Гапчич А.О., Недосекина Т.В. Выбор селективных собирателей для золота. «VIII Конгресс обогатителей стран СНГ». Сборник материалов. II том.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-05-00675а

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗА И ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Гончаров К.В.

Россия, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, goncharov-imet@mail.ru

Титаномагнетиты являются основным ванадиевым сырьем. Традиционные методы извлечения ванадия из титаномагнетитов имеют ряд существенных недостатков. Переработка титаномагнетитов по коксодоменной схеме с последовательным получением ванадиевого чугуна и конвертерного ванадиевого шлака значительно затрудняется при использовании концентратов с содержанием TiO_2 более 4% и отличается высокими потерями ванадия на каждой стадии производства. Применение метода электроплавки, даже несмотря на предварительную металлизацию титаномагнетитового концентрата, связано с высокими энергетическими затратами из-за большого выхода титансодержащего шлака.

В связи с этим, ИМЕТ РАН совместно с компанией «Петропавловск-черная металлургия» проводили исследования и разработку нового направления комплексной переработки титаномагнетитов [1,2,3]. В результате исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата с получением гранулированного железа, товарного пентаоксида ванадия и синтетического рутила. Основное отличие разработанной схемы от традиционных заключается в высокотемпературном одностадийном обжиге рудно-угольных окатышей титаномагнетитового концентрата в современной печи с вращающимся подом, в определенных условиях которого более 90-95% ванадия остается в шлаковой фазе. Комплексный титанованадиевый шлак, содержащий до 4-6% V_2O_5 и 25-35% TiO_2, перерабатывается гидрометаллургическим способом по схеме «окислительный обжиг-выщелачивание» с последующим получением товарного пентаоксида ванадия и синтетического рутила. Металлический продукт (чугун) можно перерабатывать в электропечах или кислородных конвертерах с получением качественной стали. Разработанная технологическая схема характеризуется следующими преимущественными показателями:

– снимается ограничение по содержанию TiO_2 в титаномагнетитовом концентрате;

– существенно увеличивается сквозное извлечение ванадия;

– исключается потери титана и становиться возможным извлечение его в виде качественного продукта;

– в качестве восстановителя используются дешевые угли, отличающихся низким содержанием серы и умеренной зольностью (10-15%), или продукты их пиролиза;

– уменьшаются энергетические затраты.

Исследования проводились на примере титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения (Амурская область). Определены основные параметры восстановительного обжига рудоугольных окатышей титаномагнетитового концентрата с флюсующими добавками $CaCO_3$. Установлены закономерности распределения ванадия между металлической и шлаковой фазами и параметры окислительного обжига и последующего сернокислотного выщелачивания шлака. Проведение окислительного обжига шлака в области температур 1050-1150^{o}C и последующее выщелачивание продукта обжига в слабокислой среде при pH – 2,5-3,0 позволяют достигнуть степени извлечения ванадия 90% и выше. При этом сквозное извлечение ванадия из концентрата составляет 80-85%, т.е. в среднем в 1,5 раза больше в сравнении с существующими производствами.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б., а также Гончаренко Т.В. и Олюнину Т.В. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы

1. Патент РФ № 2399680. Способ металлизации титаномагнетитовых концентратов с получением железных гранул и титанованадиевого шлака / Макаров Ю.В., Садыхов Г.Б., Самойлова Г.Г., Мизин В.Г. Опубл.: 20.09.2010 г., Бюл. № 26.

2. Патент РФ № 2365649. Способ извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков./ Макаров Ю.В., Садыхов Г.Б., Самойлова Г.Г., Мизин В.Г. Опубл.: 30.04.2008 г., Бюл. № 24.

3. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства. //Металлы, 1997, № 6, с.3-7.

ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ЦИНКОМ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ПЕРЕПЛАВА В ЭЛЕКТРОПЕЧИ

Грудинский П.И.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), GruPaul@yandex.ru

В мире ежегодно образуется около 5,5 млн. т. электропечных пылей и шламов, при этом для извлечения цинка из них используется только 40%. В России образуется по некоторым оценкам около 170 тыс. т/год пылей и шламов электродуговых печей, однако их переработка в промышленных масштабах не ведётся. С целью создания промышленной технологии переработки был изучен химический и фазовый состав электропечных пылей и шламов ряда российских предприятий.

С учётом результатов исследования их состава и мирового опыта впервые в России в промышленном масштабе была опробована технология их утилизации на базе вельц-комплекса ОАО «Челябинский цинковый завод». Впервые в РФ в ОАО «Челябинский цинковый завод» в опытно-

промышленном порядке переработано около 300 тонн цинксодержащей пыли ЭДП ОАО «Северсталь» с получением следующих материалов:

– вельц-окиси цинка, которая была использована в ОАО «Челябинский цинковый завод» для получения металлического цинка;

– обесцинкованного железосодержащего клинкера – сырья для чёрной металлургии;

– свинцового концентрата – сырья для производства металлического свинца.

По результатам опытно-промышленных испытаний ИМЕТ РАН и ОАО «Челябинский цинковый завод» были разработаны технические условия «Цинксодержащие шламы» на тонкодисперсные отходы, направляемые на заводы цветной металлургии с целью извлечения цинка, свинца и других компонентов. В соответствии с техническими условиями, для переработки в вельц-комплексе ОАО «Челябинский цинковый завод» в составе электропечных пылей и шламов должно содержаться не менее 15 % цинка.

Некоторые предприятия имеют в пылевидных отходах электропечей меньше цинка, чем указано в технических условиях «Цинксодержащие шламы». Для выбора оптимального решения по увеличению содержания цинка в электросталеплавильной пыли был выбран способ присадки брикетов в электропечь и проведены две серии промышленных экспериментов по её обогащению. В условиях производства ОАО «ОМК-сталь» цинксодержащий материал в виде брикетов вводили в электропечь вместимостью 180 тонн вместе с металлоломом довалочной корзины. Брикеты содержали 45% пыли ЭДП, 22,5% окалины, 22,5% графита, 10% цемента.

Всего было проведено две серии плавок с добавками 3 и 2% брикетов от массы годного металла соответственно для каждой серии. Содержание цинка в пыли контролировали на выходе системы газоочистки перед опытными плавками и по ходу проведения серии опытных плавок через каждые 2 ч. В результате проведения обеих серий экспериментов наблюдали повышение содержания цинка в пыли ЭДП с 13,20% в исходной пыли до 17,47% и 16,38% соответственно для каждой из двух серий опытных плавок. Можно констатировать, что в обоих случаях в результате одного цикла переработки ранее наработанной пыли достигается требуемая техническими условиями «Цинксодержащие шламы» концентрация цинка в конечной пыли электроплавки.

Сопоставление технико-экономических показателей работы электропечи при проведении опытных плавок в сравнении с усреднёнными показателями при выплавке тех же марок стали перед экспериментами по главным показателям работы печи, а именно расходу электроэнергии, времени нахождения печи под током и продолжительности цикла плавки, позволяет сделать вывод о том, что при введении брикетов в количестве 2% от массы годного металла на плавку показатели работы печи практически не изменяются (колебания расхода электроэнергии в пределах 10-12 кВт·ч/т стали и времени нахождения печи под током в пределах 1 мин наблюдаются и на обычных плавках). При увеличении же количества брикетов до 3% от массы годного металла на плавку технико-экономические показатели работы печи явно ухудшаются. Это ограничивает количество вводимых на плавку брикетов.

Следует отметить, что состав брикетов был выбран исходя из перспективы утилизации двух типов заводских отходов – пыли рукавных фильтров и прокатной окалины, которая не обогащает пыль цинком и может быть более эффективно утилизирована стандартным путём через агломерацию и доменную плавку.

На экспериментальных плавках наблюдается увеличение массовой доли цинка в готовом прокате с 0,00043 до 0,00109%, однако это значение не превышает допустимого содержания цинка в металле (0,02%). Весь металл опытных плавок удовлетворял сдаточным требованиям и был отправлен потребителям.

Таким образом, для пыли и шламов с невысоким содержанием цинка была показана возможность их обогащения путём возврата в электропечь. Разработанная технология позволяет вовлечь в рециклинг большое количество цинксодержащих отходов, расширить сырьевую базу цинковой промышленности и улучшить экологическую обстановку в регионах расположения металлургических предприятий.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г. и к.ф.-м.н. Корнееву В.П. за помощь при выполнении данной работы.

ОБОСНОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ И ХВОСТОВ ФЛОТАЦИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Давлетова А.

КазНТУ им. К.И. Сатпаева, Алматы, ул. Сатпаева 22, Казахстан, asel.davletova@gmail.com

Развитие экономики практически во всех странах мира характеризуется ростом потребности во всех без исключения видах минерального сырья. Новые отрасли экономики, новые направления науки требуют увеличения объемов производства металлов, ставят задачи поиска путей производства материалов с новыми свойствами, качествами, удовлетворяющими запросам новых технологий, нового оборудования, машин, бытовой техники, комплексного использования сырья.

Технологическая ценность, простота переработки, «чистота», селективность почти всех видов минеральных ресурсов меняется в сторону более сложного минералогического состава, физического состояния, что усложняет технологичность переработки всех видов минерального сырья и в особенности руд цветных металлов. С уверенностью можно утверждать, что селективных руд уже нет. Понятие монометальные руды (руды, называемые по наименованию целевого металла) сегодня нельзя применить практически ни к одному типу руд.

Начали терять свой первоначальный смысл и значение «селективные концентраты», претендующие на монометальность концентратов и их относительную чистоту, т. е. минимальные содержания в них металлов «примесей».

Принятые в металлургической практике технологические процессы и оборудование, в то же время, продолжают ставить жесткие требования к качеству перерабатываемого сырья, к качеству концентратов.

Наличие растущего перечня неклассического сырья можно считать еще одним подтверждением того, что мы располагаем недостаточным набором основных металлургических переделов, просматривается их непригодность для переработки сырья с широкими колебаниями состава, недостаточная универсальность действующего оборудования и применяемых технологических схем.

В связи с изменением состава сырья серьезные сложности наметились на перерабатывающих предприятиях и в вопросах защиты окружающей среды.

Казахстан выступает в роли крупного экспортера минерального сырья и первичных продуктов его переработки. Вместе с тем, тенденции, складывающиеся в мире с покрытием растущих потребностей в минеральном сырье, сказываются и будут сказываться во все возрастающей степени и на положение дел в нашей стране.

В этих условиях нужно целенаправленно изучать тенденции снижения качества первичного природного сырья и готовить принципиально новые технологические схемы по переработке новых типов, нового поколения руд и других видов минерально - сырьевых ресурсов, без вовлечения которых в производство покрыть потребность развития будет невозможно.

С изменением качества минерального сырья и последующим усложнением состава концентратов цветных металлов на первый план выходят работы, направленные на расширение возможностей металлургического передела, на переработку концентратов двусложного состава, с гораздо меньшим содержанием одноименного металла при одновременном увеличении содержания, в нем сопутствующих цветных металлов, железа, мышьяка, сурьмы, малых металлов - спутников, редких металлов, шлакообразующих составляющих. На практике все больше приходится иметь дело со свинцово-цинковыми, медно-цинковыми, медносвинцовыми, свинцово-медными, цинково-свинцовыми, медносвинцово-цинковыми концентратами и их сочетаниями.

Как правило, на обогатительных фабриках полиметаллических руд в качестве готовых продуктов получают целевые концентраты, пиритные концентраты и хвосты. Извлечение в целевые свинцово - цинковые концентраты составляет около 85% цинка и 75% свинца. Соответственно, до 3-10 % цинка и свинца переходят в хвосты. Пиритные концентраты в свою очередь содержат 1-3 % цинка и 1-2 % свинца в окисленных и в сульфидных соединениях. В хвостах Риддерской обогатительной фабрики содержится 0,37% цинка, 0,06% свинца, а в пиритных концентратах: 4,2% цинка и 1% свинца. Переработка хвостов и пиритных концентратов позволяет извлечь дополнительное количество металлов.

Совершенствование процессов обогащения труднообогатимых руд идёт по двум основным направлениям:

- предварительное обогащение радиометрической сортировкой, промывкой и обогащением в тяжёлых средах;

- совершенствование режимов и аппаратуры флотационного обогащения. Однако, радиационные методы позволяют увеличить извлечение металла на 2-3% и повысить качество концентрата на 10% (отн.), ограничены и области применения радиометрических методов обогащения. Не дали положительных результатов и работы по совершенствованию реагентного режима флотации окисленных тонковкрапленных руд.

Хорошие показатели по переработке окисленных и смешанных труднообогатимых полиметаллических руд достигаются при использовании предварительной активации исходного сырья окислительным или сульфатизирующим обжигом с последующей переработкой активированного продукта.

В мировой практике формируются направления, направленные на избирательное изменением природных технологических свойств минералов перед обогащением путём дозированных физических и физико-химических воздействий, изменяющих состав, структуру кристаллической решётки и поверхностные свойства минералов. Одним из таких направлений является сульфидирование, которое может осуществляться как гидрометаллургическими, так и пирометаллургическими способами. Автоклавное сульфидирование элементной серой и другими серосодержащими реагентами в связи с периодичностью процесса и невысокой производительностью аппаратуры для крупнотоннажного производства малоэффективно.

Разработаны и проверены в укрупнённом масштабе технологии сульфидирования мышьяксодержащего сырья пиритом вакуумтермическим способом и в реакторах шахтного типа в инертной среде. Однако, сульфидирование в инертных газах и в вакууме требуют значительных энергетических затрат и разработки специального оборудования. Для создания неокислительной атмосферы предлагается проводить сульфидирование в присутствии углерода.

Проведённые теоретические исследования по сульфидированию окисленных минералов: цинкита, смитсонита, глёта, церрусита пиритом и серой в интервале температур 500-700 ºС и продолжительности 45 мин показали, что степень сульфидирования достигает 90-95%. Флотацией просульфидированных пиритом при 700-800 ºС в инертной среде окисленных свинцово-серебрянных руд удаётся извлечь в концентрат до 75 % свинца.

Из анализа литературных данных следует, что перспективным для комплексной переработки окисленных и смешанных труднообогатимых полиметаллических руд является применение комбинированных методов, включающих сульфидирующий обжиг с последующим обогащением огарка флотацией.

Представляется целесообразным изучение технологий переработки хвостов и промпродуктов обогащения совместно с пиритным концентратом, используя сульфидирующий обжиг с последующим флотационным обогащением просульфидированного огарка. Это позволит дополнительно извлечь цветные металлы и использовать серу пирита.

Научный руководитель - профессор Владимир Алексеевич Луганов

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ ВВЕДЕНИИ ДОБАВОК CaO И Al_2O_3

Зиновеев Д.В.

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

Наиболее целесообразным способом переработки отходов производства глинозема – красных шламов, является извлечение из них железа с получением шлака пригодного для производства специальных цементов. Ранее было показано, что путем жидкофазного восстановления возможно получение из красного шлама чугуна и плавленного цементного клинкера.

В последние годы в цементной промышленности наметился интерес к получению цементных клинкеров путем плавления. Полученные таким способом клинкеры обладают рядом важных строительно-технических свойств [1].

Наиболее важным свойством цементов является их способность к гидравлическому твердению. Основными минералами, которые определяют вяжущие свойства цементов, являются алюминаты и силикаты кальция.

С целью изучения изменения структуры и гидравлических свойств, шлаков восстановительной плавки красного шлама были проведены восстановительные плавки красного шлама Уральского алюминиевого завода с добавками CaO и Al_2O_3.

Изучены фазовый и элементный составы полученных шлаков.

Литература

1. *Ю.А. Бурлов, И.Ю.Бурлов, А.Ю.Бурлов.* Концепция развития цементной промышленности в 21 веке, Цемент и его применение, №6, 2007.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г., к.ф.-м.н. Корнееву В.П. и м.н.с Грудинскому П. И. за помощь при выполнении данной работы.

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ФАЗЫ ПРЕД- И ПОСТПЛАВЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Ибрагимов Р.И.

Российская Федерация, Воронежский государственный университет, Ruib@yandex.ru

При изучении кинетики плавления Sb методом дифференциально-термического анализа (ДТА) при $T \geq 0.9\ T_m$ (T_m – температура плавления) были выявлены термодинамические условия образования фаз пред- и постплавления [1]. Процессы пред- и постплавления сопровождаются возникновением особых диссипативных состояний, имеющих определенное время жизни и температурную область существования. Эти состояния возникают скачкообразно при определенных значениях температуры – температурах начала пред- и постплавления в результате неравновесного фазового перехода.

В настоящей работе проводится изучение частотного спектра флуктуаций теплоты диссипации как индикатора динамики структурирования фаз предплавления Sb.

Для обработки временных рядов флуктуационных процессов пред плавления использовался вейвлет - анализ, который обеспечивает двумерную развертку исследуемого одномерного сигнала, при этом частота и координата рассматриваются как независимые переменные. Вейвлет – анализ способен обнаружить внутреннюю структуру существенно неоднородного объекта и изучить его локальные скейлинговые свойства. С помощью спектра энергии коэффициентов (интенсивности) вейвлет-преобразования – скейлограммы определялся коэффициент самоподобия β флуктуационных процессов.

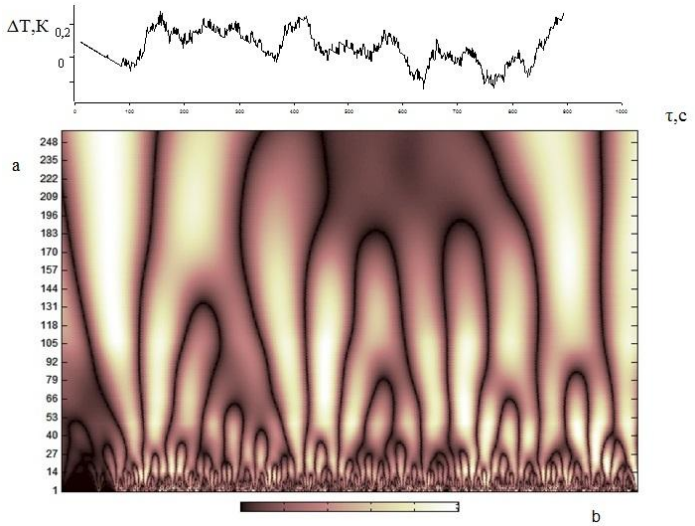


Рис. 1. Типичная вейвлет-диаграмма предплавления сурьмы в квазистатическом режиме (скорость плавления 1 К/мин).

При скорости нагревания 1, 5 и 10 К/мин коэффициент β≈1.608; 1.87 и 1.83 соответственно, это соответствует нелинейному броуновскому шуму и косвенным образом свидетельствует о динамическом структурировании вблизи точки плавления Sb, где индикатором выбиралась частота флуктуаций теплоты диссипации. При неравновесных фазовых переходах эта частота связана с характеристической длиной корреляции, которая и определяет размер образованных кластеров. Размер кластеров, формирующихся на этапе предплавления Sb (13.5Å, 28.72Å и 24.26Å соответственно при скоростях нагревания 1, 5 и 10 К/мин), рассчитывался по, предложенному Хайтом, новому кинетическому многочастичному механизму плавления. Решая обратную задачу

Хайта, зная температурный интервал, можно вычислить характеристическую длину корреляции предплавления: 3, 6.39 и 5.39 соответственно при скоростях нагревания 1, 5 и 10 К/мин.

Для количественного описания устойчивости кластеризованных фаз предплавления Sb к структурным перестройкам использован универсальный алгоритм самоорганизации структур в системах с управляемой обратной связью, предложенный Ивановой В.С [2]. Анализ устойчивости кластеризованных фаз предлавления сурьмы показал, что значения Δ_i , характеризующие образование кластерной структуры предплавления, имеют колебательный характер по типу «устойчивость – неустойчивость – устойчивость». Определена мера устойчивости кластеров, формирующихся на этапе предплавления Sb, которая составляет для скоростей нагревания 1, 5 и 10 К/мин 0.694, 0.285, и 0.255 для эффекта предплавления соответственно. В исследуемом полуметалле (Sb) образование кластерной структуры предплавления происходит по репликативному (качественное изменение структуры вещества) и мультипликативному (геометрическое подобие системы) механизмам.

Таким образом, частотный спектр флуктуаций теплоты диссипации эффектов предплавления Sb представляет собой нелинейный броуновский шум или шум типа $1/f^{\beta}$, отражающий наличие корреляций во временной последовательности флуктуирующей динамической переменной. К тому же шум типа $1/f^{\beta}$ несет информацию о микроскопических параметрах системы и стадиях перестройки системы в возбужденной переходной области.

При плавлении сурьмы в квазистатическом режиме (v~1 К/мин) фазу предплавления можно рассматривать как систему со слабой корреляцией

Автор выражает благодарность научному руководителю, доц., к.ф.-м.н. Машкиной Е.С. за неоценимую помощь в работе.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИОБИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА

Кирпичев Д.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, dym2004@bk.ru

Введение. Ниобий и редкоземельные металлы (РЗМ) становятся все более востребованы в металлургии, атомной технике, керамическом производстве и других отраслях промышленности. Основные запасы минерального сырья для производства ниобия и РЗМ на территории Российской Федерации сосредоточены на Кольском полуострове в виде лопарита. Лопаритовый концентрат, производимый на Ловозерском ГОКе, по основным элементам имеет следующий состав (масс.%): (Nb_2O_5+Ta_2O_5) - 8,7; TiO_2 - 31,9; $SrTiO_3$ - 5,0; $CaTiO_3$ - 11,8; Na_2O - 8,7; La_2O_3 - 9,7; CeO_2 - 19,9; Pr_2O_3 - 1,3; Nd_2O_3 - 3,0 [1].

В настоящее время переработка лопаритового концентрата ведется хлорированием или разложением серной кислотой. Оба способа используют сложную многостадийную технологию и сопряжены со значительными экологическими рисками.

Целью данной работы являлось теоретическое исследование возможности выделения из лопаритового концентрата в отдельные фазы РЗМ и тугоплавких металлов при экстремально высоких температурах, характерных для плазменно-дугового нагрева. Преимуществом рассматриваемого процесса является отсутствие экологически опасных реагентов – хлора и серной кислоты.

В основу исследования положен термодинамический расчет по программе ТЕРРА [2]. Было исследовано термическое разложение концентрата и взаимодействие концентрата с углеродом в интервале температур 2000 – 4000 К и давлении 0,1 МПа. Содержание тантала в 15 раз меньше содержания ниобия. При проведении расчетов тантал в силу близких физических и химических свойств был отождествлен с ниобием. Все индивидуальные вещества в конденсированном состоянии полагались однокомпонентными несмешивающимися фазами.

Результаты исследования. Термическое разложение концентрата. Как следует из расчета, состав концентрата не меняется при нагреве до 2000 К. При температурах 2000-2500 К в газовую фазу полностью переходят лантан в виде LaO_2 и Na. В диапазоне температур 2500 - 3000 К в результате термического разложения диоксид церия CeO_2 переходит в Ce_2O_3. При этом происходит увеличение содержания кислорода в газовой фазе. Охлаждение газовой фазы сопровождается конденсацией лантана и натрия в виде оксидов La_2O_3, Na_2O и Na_2O_2. Состав продукта конденсации приведен в таблице 1.

Таким образом, в результате термического разложения представляется возможность весь лантан концентрата выделить в отдельную фазу, на 93% состоящую из оксидов La и Na в соотношении 1:1.

При нагреве от 3000 К до 4000 К все компоненты системы переходят в газовую фазу.

Таблица 1

Состав продукта конденсации газовой фазы, полученной при нагреве лопаритового концентрата до 3000 К (масс.%)

Nb_2O_5	TiO_2	La_2O_3	Na_2O	Na_2O_2	CeO_2	Pr_2O_3	Nd_2O_3
3,7	2,1	46,9	24,8	21,8	0,2	0,2	0,2

Термическая обработка концентрата при наличии углерода. При нагреве шихты, состоящей из концентрата и углерода, ниобий и титан, входящие в состав концентрата, образуют тугоплавкие карбиды, что препятствует их переходу в газовую фазу совместно с РЗМ при нагреве выше 3000 К. Это позволяет селективно испарить оксиды РЗМ.

Минимально необходимое количество углерода можно оценить по уравнениям реакций: $Nb_2O_5 + 7C = 2NbC + 5CO$, $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO$ и $Sr(Ca)TiO_3 + 4C = Sr(Ca) + TiC + 3CO$. Оно составляет 22,6 % от массы концентрата. Однако, с учетом того, что при температурах свыше 3000 К углерод может заметно переходить в газовую фазу, это количество должно быть увеличено. По результатам расчета с использованием программы ТЕРРА оно составляет 27,8 % от массы концентрата.

Рассчет показал, что при нагреве шихты - смеси концентрата с углеродом до 1500 К происходит восстановление натрия и переход его в газовую фазу, которая состоит на 78 % по массе из CO и на 22 % из Na. Состав шихты после восстановления приведен в таблице 2.

Таким образом, нагрев концентрата в смеси с углеродом до 1500 К позволяет отделить от концентрата натрий.

Нагрев шихты, освобожденной от натрия, до 3000 К приводит к образованию конденсированной фазы, состоящей на 18 % из NbC и на 82 % из TiC, и газовой фазы, в которую оксиды РЗМ переходят на 99,9% по массе. Последние могут быть сконденсированы из газовой фазы при охлаждении.

Таблица 2

Состав шихты в результате углетермического восстановления при Т = 1500 К (масс.%)

NbO_2	TiO_2	Ti_4O_7	$CaTiO_3$	$SrTiO_3$	La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3
9,2	29,7	5,6	13,2	5,5	10,8	21,1	1,5	3,4

Согласно расчету в программном комплексе ТЕРРА продукт конденсации содержит значительное количество углерода – 19,5 %, который можно удалить окислением. В результате образуетя смесь на основе оксидов РЗМ, состав которой приведен в таблице 3.

Таблица 3

Состав оксидной фазы на основе РЗМ, выделенной из лопаритового концентрата при высокотемпературном углетермическом восстановлении (масс.%)

La_2O_3	Ce_2O_3	Pr_2O_3	Nd_2O_3	CaO	SrO
23,8	46,6	3,2	7,5	12,0	6,9

Заключение. Термодинамический анализ высокотемпературной обработки лопаритового концентрата позволил определить оптимальные условия извлечения из него РЗМ и тугоплавких металлов.

Процесс может быть реализован с использованием пирометаллургических установок с плазменно-дуговым источником теплоты.

Работа выполнена при поддержке фонда ведущих научных школ РФ (грант НШ-854.2012.3)

Автор выражает благодарность за оказанную помощь при написании работы А.А.Николаеву, А.В.Николаеву, Ю.В.Цветкову

1. Концентрат лопаритовый ТУ 1763-001-71899056-2005 http://lovgok.ru/products/concentrat/42-2008-11-17-08-28-57 Дата обращения: 26.02.2013

2. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах http://www.isuct.ru/istapc2005/proc/2-11.pdf Дата обращения: 26.02.2013

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Комолова О.А.
Россия, ИМЕТ РАН, o.a.komolova@gmail.com

В мировой практике производства высококачественной стали широко применяются агрегаты внепечной обработки стали. Их цель заключается в получении расплава в узком интервале температуры и концентраций с заданным составом и температурой. Отработка новых технологических или применение новых материалов зачастую приводит к повышению затрат. Разработка адекватных реальному процессу математических моделей и создание на их базе компьютерных тренажеров позволяет протестировать новую технологию заранее, выбрать рациональный технологический режим.

Для создания математической модели приходится учитывать все технологические операции, в результате интегральная модель состоит из ряда подмоделей, которые взаимодействуют между собой. Разработана математическая модель, которая учитывает усвоение присадок, нагрев и перемешивание металла, взаимодействие компонентов системы шлак-металл и рассчитывает изменение температуры и состава металла во времени. Адекватность математической модели была проверена на массиве паспортов внепечной обработки металла Выксунского литейно-прокатного комплекса. Пример структуры интегральной модели обработке металла на агрегате ковш-печь приведен на рис. 1.



Рис. 1.

При обработке металла, в постоянном взаимодействии находятся три фазы: металл, шлак и газ. В данной работе сделано предположение, что все реакции в трехфазной системе протекают параллельно. Скорости протекания реакций будет определять химический потенциал каждого из компонентов взаимодействующей системы и наличие компонентов в зоне взаимодействия. На скорость протекания реакций будет влиять и температура металла, а соответственно электронагрев, химическое тепло, теплопотери, и скорость усвоения присадок металлом, и перемешивание.

При разработке математической модели были сведены к минимуму количество адаптационных коэффициентов и статистических уравнений, благодаря чему, модель может адекватно работать в широком диапазоне изменения входных переменных.

Автор выражает глубокую благодарность профессору д.т.н. Окорокову Б.Н. и заведующему лабораторией №17 ИМЕТ РАН Григоровичу К.В.

УПРАВЛЕНИЕ ВНЕОСЕВОЙ ЛИКВАЦИЕЙ В КРУПНОМ СЛИТКЕ НА ОСНОВЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВАКУУМНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

Коновалов С.С.
Россия, Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ), konovalov_ss1988@mail.ru

Атомная, энергетическая и химическая отрасли нуждаются в уникальных ответственных изделиях, срок безаварийной эксплуатации которых должен составлять не менее 60 лет (корпуса

ядерных реакторов, сосуды высокого давления, ротора турбогенераторов и т.д.). Это обуславливает необходимость создания новых способов производства и повышения качества продукции металлургических заводов, предназначенных для изготовления деталей массой до 420 т.

Затвердевание стали является достаточно сложным процессом, управление которым обеспечивает возможность повышения эксплуатационных характеристик готовой продукции. Именно во время затвердевания образуется большая часть дефектов, с которыми приходится бороться в последующих переделах. Многообразие их обусловлено одновременным протеканием множества физико-химических явлений при высоких температурах, а при большом объёме затвердевающей стали - ещё и в течение длительного времени. Одним из тяжелоустранимых дефектов является внеосевая ликвационная неоднородность, которая проявляется в виде участков повышенной травимости, сопровождающихся пористостью (рисунок 1), называемых «шнурами внеосевой ликвации», и резком снижении пластических свойств металла в самих этих участках, и прилегающих к ним зонах. Известны случаи, когда сильно развитая зона внеосевой ликвации приводила к разрушению изделий и катастрофическим последствиям.

Дефект образуется в результате избирательной кристаллизации и перераспределния ликвирующих примесей (в основном углерода, серы, фосфора) перед продвигающимся фронтом кристаллизации и закреплении обогащённых примесями участков в кристаллизующемся металле с образованием «шнуров». Исследованию внеосевой ликвации посвящены множество работ отечественных и зарубежных учёных (С.С. Штейнберг, Б.Б. Гуляев, Ю.Д. Смирнов, В.С. Дуб, С.И. Жульев, Н.А. Зюбан, Н.И. Хворинов, К. Сузуки, К. Тодороки), но до сих пор нет общепринятой теории, позволяющей создать доступные способы борьбы с вредным проявлением этого дефекта и оказывать воздействие на формирование и развитие внеосевой ликвации. Одним из самых эффективных является применение технологии инокулирования струи в вакууме, заключающейся в введении в затвердевающий металл дополнительных микрочастиц-теплостоков аналогичного химического состава, и позволяющей повысить однородность структуры стального слитка и выход годного металла.

Целью данной работы являлось определение влияния инокулирования на строение шнуров внеосевой ликвации. Объектами исследования были два промышленных слитка хромоникельмолибденовой стали аналогичной геометрии и равной массы (24,2 т), один из которых отлит по штатной технологии, а другой – с инокулированием струи. Из слитков были вырезаны продольные осевые плиты, которые затем разрезались на темплеты и снимались серные отпечатки по методу Баумана. Образцы подвергались визуальному осмотру для исследования строения шнуров и измерению по ряду параметров: количество шнуров внеосевой ликвации, их видимая длина, видимый диаметр и угол наклона к оси.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в результате инокулирования удалось значительно увеличить скорость кристаллизационных процессов по всему объёму слитка, что привело к раннему созданию условий, необходимых для образования шнуров внеосевой ликвации. В опытном слитке шнуры располагаются ближе к поверхности и ближе к оси слитка, зона внеосевой ликвации занимает площадь на продольном осевом темплете в 2 раза большую, чем в сравнительном обычном слитке. В слитке, отлитом по обычной технологии, количество шнуров гораздо меньше, но диматеры их колеблятся в интервале от 1 до 14 мм, а в инокулированном – от 1 до 7. Средний диаметр шнуров в опытном слитке меньше на 35%. Таким образом, несмотря на большое количество шнуров в инокулированном слитке, распределение их значительно равномернее и размер их меньше.

Образование шнуров на ранних этапах затвердевания в опытном слитке приводит к закреплению значительной их части в нижних горизонтах слитка и ближе к поверхности. Следовательно, в конце затвердевания, количество ликватов снизится. В обычном слитке максимальное количество шнуров образуется примерно на середине радиуса слитка в верхней его части, что говорит о их формровании на заключительных этапах кристаллиазции. Опытный слиток имеет более равномерное распределение ликвирующих прмесей по высоте и радиусу, чем обычный, что приведёт к более равномерному распределению механических свойств по длине и сечению будущей поковки (подтверждено ранее проведёнными механическими испытаниями).

Исследование макроструктуры шнуров внеосевой ликвации показало, что в теле шнура можно выделить три зоны. Первая представляет собой светлую полоску оплавленных дендритов со стороны поверхности слитка, вторая – ядро шнура – представляет собой скопление ликвирующих примесей, а третья – начинающие свой рост дендриты основного металла из тела шнура. Строение шнуров в исследуемых слитках одинаково и совпадает с данными других исследователей данного дефекта. Но шнуры инокулированного слитка имеют более тонкое строение и большую плотность собственной

дендритной структуры. Это связано с особенностями кристаллизации опытного слитка, заключающихся в увеличенной скорости процесса и наличием множества частиц-микрохолодильников перед фронтом кристаллизации за образующимся шнуром.

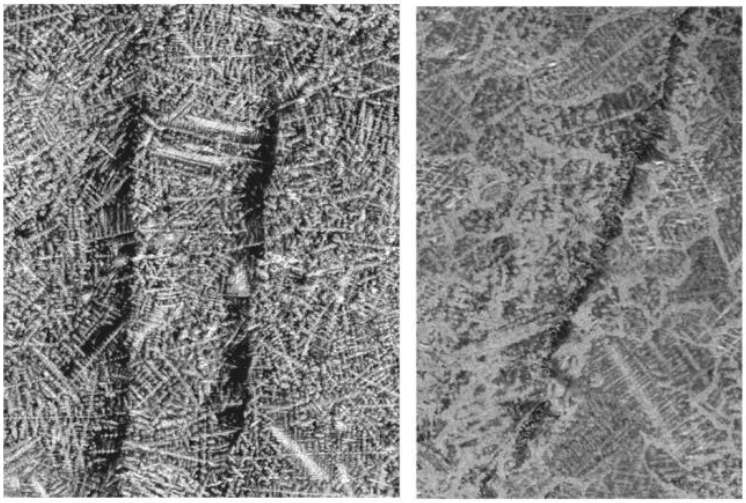


Рис. 1 Шнуры внеосевой ликвации в обычном слитке (слева) и в опытном (справа).

В целом, применение инокулирования позволяет не только повысить однородность дендритного строения, но и снизить степень развития внеосевой ликвационной неоднородности, что положительно сказывается на выравнивании значений механических свойств по длине и сечению поковок и будущих изделий, а значит существенно повышает качество продукции и срок эксплуатации.

Автор работы выражает благодарность своему непосредственному научному руководителю, профессору Волгоградского государственного технического университета, доктору технических наук Зюбану Николаю Александровичу.

Работа выполнена в рамках гранта МК-4034.2012.8.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО СЫРЬЯ

Копьёв Д.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, dimas1803@mail.ru

Россия является одним из мировых лидеров по производству металлического титана. При этом существующее производство титана полностью обеспечивается импортным сырьем. Из-за отсутствия собственной сырьевой базы в России до настоящего времени отсутствует производство пигментного диоксида титана. В тоже время по запасам титанового сырья Россия уступает лишь Китаю. Месторождения титана распределены относительно равномерно по всей территории страны. Коренные месторождения: представлены кварц-лейкоксеновыми, ильменитовыми песчаниками (Ярегское, Тулунское месторождения), титаномагнетитами (Чинейское и Подлысанское), ильменит-титаномагнетитовыми рудами (Медведевское) и апатит-ильменит-титаномагнетитовыми рудами (Кручининское). Россыпные месторождения представлены ильменитовыми и циркон-рутил-ильменитовыми россыпями. Российские месторождения титана по сравнению с зарубежными обладают низким качеством руды и характеризуются сложными географическими, геологическими и технологическими условиями.

Большая часть отечественных запасов титана сосредоточена в коренных месторождениях (более 93 %). Наиболее крупными месторождением является Ярегское (около 40% запасов титана). Вовлечение запасов данного месторождения в эксплуатацию позволило бы создать собственную сырьевую базу титана. Лейкоксеновые песчаники содержат в среднем 10-12 % TiO_2. Пустая порода представлена кварцем. Для обогащения лейкоксеновых песчаников был разработан флотационный метод с получением концентрата с содержанием ~50% TiO_2 и ~40%SiO_2. При этом половина кварца распределена в виде тонких вкраплений в зернах лейкоксена, а другая половина представлена отдельными зернами. Высокое содержание кварца делает невозможным использование данного концентрата для переработки существующими способами (сернокислотным или хлорным) без дополнительного обогащения.

В связи с этим в ИМЕТ РАН нами проводились исследования по разработке новой технологии комплексной переработки лейкоксенового концентрата с получением синтетического рутила. Разрабатываемая технология основана на следующих процессах: высокотемпературный магнетизирующий обжиг, электромагнитная сепарация, щелочное выщелачивание, регенерация щелочи с получением силиката кальция.

При магнетизирующем обжиге происходит активация тонковкрапленного в лейкоксене кремнезема из-за полиморфного превращения “инертного” кварца в кристобалит, отличающийся более высокой реакционной способностью при обработке щелочными растворами. Кроме того титансодержащие фазы приобретают магнитные свойства за счет восстановления равномерно распределенного в них железа из оксидов до металла. Это позволяет очистить рудное вещество от пустой породы с применением электромагнитной сепарации. В результате данной операции содержание SiO_2 в концентрате снижается с 40-45 до 25-27%, а TiO_2 увеличивается от 45-50 до 65-67%.

Активированный кремнезем (кристобалит), который в виде тонких вкраплений находится в зернах восстановленного лейкоксена, удаляется выщелачиванием щелочными растворами при температуре около 100^{o}C. Выщелоченный продукт направляется на мокрую электромагнитную сепарацию для отделения свободных частиц остаточного кремнезема и алюмосиликатного шлама, образующегося в незначительном количестве в условиях выщелачивания. Полученный конечный продукт (синтетический рутил) после сушки содержит 90-94% TiO_2 и до 3% SiO_2 и представляет собой качественное сырье для производства металлического титана и пигментного TiO_2 хлорным способом.

Для регенерации используемого щелочного реагента полученный при выщелачивании силикатный раствор обрабатывается известковым молоком. При этом из раствора Na_2SiO_3 диоксид кремния выделяется в виде гидрата метасиликата кальция. После отделения осадка фильтрованием раствор NaOH возвращается в процесс выщелачивания, а метасиликат кальция направляется на сушку и прокаливание при температуре 1000-1100^{o}C для удаления влаги и кристаллизации со структурой волластонита. Волластонит находит применение в производстве бумаги, термостойких пигментов, керамики, пластмасс, а также как заменитель двуокиси титана. Получение данного продукта снижает себестоимость основного продукта - синтетического рутила. Основными достоинствами разрабатываемой технологии являются: простота аппаратурного оформления, использование в качестве основного расходного реагента недорогой извести, замкнутый цикл по растворам NaOH, экологическая безопасность.

Автор выражает благодарность за руководство и помощь в проведении работы акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТАНТАЛАТОВ $MgTa_2O_6$, $Mg_4Ta_2O_9$ И $LiTaO_3$ С МАГНИЕМ

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 (ИХТРЭМС КНЦ РАН), kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

До настоящего времени наиболее распространённым способом получения танталовых порошков с развитой поверхностью является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия [1]. В качестве альтернативы предложен ряд способов: магниетермическое восстановление пентаоксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2] или парами магния [3]; восстановление пентахлорида тантала [4]. Путём магниетермического восстановления танталатов нами получены порошки с максимальной удельной поверхностью и высокой насыпной плотностью [5].

В данной работе приведены результаты термодинамического моделирования взаимодействия танталатов $MgTa_2O_6$, $Mg_4Ta_2O_9$ и $LiTaO_3$ с магнием.

Магниетермическое восстановление танталатов магния протекает по реакциям:

$$MgTa_2O_6 + 5Mg = 2Ta + 6MgO \quad (1)$$

$$Mg_4Ta_2O_9 + 5Mg = 2Ta + 9MgO \quad (2)$$

При восстановлении $LiTaO_3$ вероятны реакции:

$$2LiTaO_3 + 5Mg = 2Ta + Li_2O + 5MgO \quad (3)$$

$$LiTaO_3 + 3Mg = Ta + Li + 3MgO \quad (4)$$

При восстановлении $LiTaO_3$ по реакции (4) образующийся литий может значительно затруднять обработку продуктов реакции.

Вычисления проводили при помощи программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA, стандартную базу данных термодинамических свойств веществ которого дополнили расчётными характеристиками танталатов магния [6] и лития.

Теплоёмкость $LiTaO_3$ $c_p(T)$ вычисляли методом Неймана-Коппа для температуры в интервале 300-3000 К с шагом 100 К. При температуре 298 К рассчитанная теплоёмкость составила 94.5 Дж·(моль·К)$^{-1}$, что коррелирует с данными работы [7] (100.4±8.4 Дж·(моль·К)$^{-1}$). Используя справочные данные для $LiTaO_3$ ($\Delta H^0_{298.15}$ = -1420.213 кДж·моль$^{-1}$, $S^0_{298.15}$ = 89.956 Дж·(моль·К)$^{-1}$ [7]) и ряд значений $c_p(T)$, рассчитывали коэффициенты температурной зависимости приведённой энергии Гиббса с применением программы ТЕРМОС программного комплекса АСТРА [8]. Значение стандартной энтальпии образования и рассчитанные коэффициенты внесли в базу данных TERRA.

Рассматривали стехиометрические системы $MgTa_2O_6$-Mg-Ar, $Mg_4Ta_2O_9$-Mg-Ar и $LiTaO_3$-Mg-Ar в интервале температуры 300-3000 К при давлении аргона 0.101 МПа; ионизированные вещества из расчёта исключали. Диапазон температуры исходных реагентов 300-1300 К с шагом изменения 100 К. Адиабатическую температуру реакции определяли по методике, приведённой в работе [9].

Адиабатическая температура ($T_{ад}$) восстановления $MgTa_2O_6$ (реакция (1)) так же как $T_{ад}$ взаимодействия пентаоксида тантала с магнием (2590 К) [6] практически не зависит от температуры реагентов и при комнатной температуре шихты составляет 2581 К. Для реакции (2) с увеличением температуры шихты от 300 до 1300 К $T_{ад}$ возрастает с 2148 до 2590 К. При температуре реагентов выше 1000 К разница между адиабатическими температурами реакций (1), (2) и реакции магниетермического восстановления пентаоксида тантала не более 10 градусов. Поскольку восстановление парами магния ведут при температурах выше 973 К (700 °С) [3], можно считать, что режимы процесса при восстановлении Ta_2O_5, $MgTa_2O_6$ и $Mg_4Ta_2O_9$ должны быть идентичны.

Анализ равновесного состава фаз системы $Mg_4Ta_2O_9$-Mg показал, что до температуры 2500 К присутствуют только продукты восстановления. При более высокой температуре аналогично системе Ta_2O_5-Mg стехиометрического состава термодинамически вероятна обратная реакция

$$5MgO + 2Ta = Ta_2O_5 + 5Mg\uparrow \qquad (5)$$

Адиабатическая температура взаимодействия танталата лития с магнием во всём рассматриваемом интервале меньше $T_{ад}$ магниетермического восстановления пентаоксида тантала и при повышении температуры реагентов от 300 до 1300 К $T_{ад}$ увеличивается с 1960 К до 2196 К.

Согласно данным по равновесному фазовому составу, приведённым на рисунке, при температуре менее 1800 К образования лития не происходит. Это нашло экспериментальное подтверждение при восстановлении танталата лития парами магния.

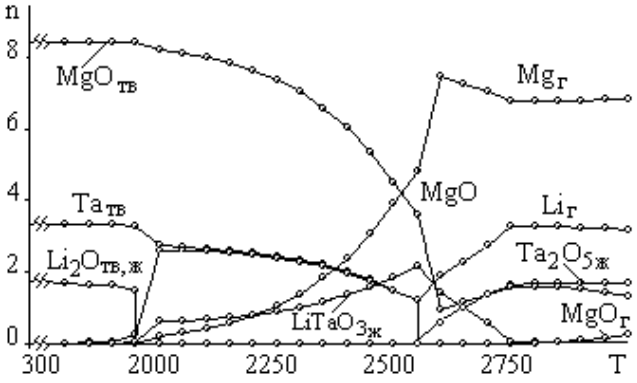


Рис. Зависимость равновесных концентраций веществ n (моль·кг$^{-1}$) от температуры Т (К), исходная система $LiTaO_3$-Mg

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией металлургии редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН, д.т.н., с.н.с. Орлову В.М. за помощь в постановке работы и обсуждение полученных результатов.

Литература

1. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом / В.Н Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. № 9 – С. 1023-1027.

2. Refractory metal nanopowders: Synthesis and characterization / C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2010. – Vol. 14. – № 3-4. – P. 53-68

3. Пат. 2397843 РФ, МПК ***B22F9/22, 1/02, C22B34/24*** (2006.01). Способ получения ниобиевых и танталовых порошков / Х. Хаас, У. Бартманн, Т. Комея, Н. Сато; Х.К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE), Х.К. Штарк Лтд. (JP). - № 2006141282/02; Заявл. 09.04.2005; Опубл. 27.08.2010, Бюл. 24.

4. Исаева Н.В. Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов // Перспективные материалы. – 2008. – специальный выпуск (5). – С. 402-407.

5. Пат. 2465097 РФ, МПК ***B22F 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.

6. М.В. Крыжанов, В.М.Орлов, В.В. Сухоруков Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – Вып. 3

7. Термические константы веществ. – Вып. X. – Ч. 1. – Под ред. ак. Глушко В.П. – М.: ВИНИТИ, 1981. – 299 с.

8. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия. – 1994. – 352 с.

9. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб. пособие / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина и др. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 377 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-98802 р_север_а, гранта «Ведущие научные школы» (проект НШ 1937.2012.3) и программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Луговицкая Т.Н.

Казахстан, Северо-Казахстанский государственный университет, tlugovitskaja@mail.ru

При металлургической переработке полиметаллического сырья требованиям ресурсосбережения и охраны окружающей среды во многом отвечают автоклавные методы, базирующиеся на процессах непосредственного гидрохимического окисления с использованием высокотемпературных режимов и газообразных окислителей (воздух, технический кислород). Последнее подтверждается промышленной практикой переработки никель-пирротиновых, свинцово-цинковых и цинковых концентратов на ряде предприятий России (Норильский ГМК), Канады («Trail», «Kidd creek», «Flin Flon»), Германии («Ruhz-Zink Refinery»), Казахстана (Балхашский цинковый завод).

В ряду ключевых проблем отметим ограниченность номенклатуры и низкую эффективность поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых для удаления с поверхности невыщелоченных сульфидов пленок расплавленной элементной серы, образуемой по ходу окисления. Из многообразия рекомендованных поверхностно-активных веществ (полисахариды, аминопроизводные, полимерные тиоэфиры, технические углеводороды - циатим, экстракты селективной очистки масляных фракций, низкотемпературные газовые конденсаты), промышленное применение по различным причинам (высокая стоимость, дефицитность, низкая функциональная активность) получили технические лигносульфонаты. Использование последних способствовало переходу к высокотемпературным режимам выщелачивания и дальнейшей интенсификации процессов окисления. Однако и их применение не обеспечивает устойчивого развития процессов и стабильной работы автоклавного оборудования по следующим причинам:

- оптимальные расходы лигносульфонатов зависят от качественно-количественных характеристик выщелачиваемого сырья и ограничиваются узким диапазоном. При их недостатке (<0.05 г/дм^3), отмечается недовыщелачивание сульфидов из-за образования серосульфидных конгломератов и отложение последних на теплообменниках и перемешивающих устройствах. При повышенных концентрациях (свыше 2 г/дм^3) лигносульфонаты ингибируют окисление сульфидных минералов уже на начальных стадиях;

- поверхностно-активный эффект лигносульфонатов ухудшается по мере увеличения продолжительности выщелачивания и изменения состава пульпы, что предопределяет необходимость увеличения их расходов при однократном дозировании или же предполагает рассредоточенную (во времени) дозировку [1]. Изменение активности лигносульфонатов в условиях «жесткой» термоокислительной обработки объяснялось их деструкцией, химическим взаимодействием с отдельными водорастворимыми составляющими (ионы железа, меди, цинка), адсорбцией на твердофазных продуктах гидролиза железа (III), образуемых по мере нейтрализации кислоты;
- существенными отличиями в функциональном эффекте лигносульфонатов в составе сульфитно-целлюлозных щелоков, поставляемых различными целлюлозно-бумажными предприятиями.

Введение лигносульфонатов в пульпу выщелачивания повлияло и на показатели последующих операций переработки кеков и растворов [2]:

- осложнились операции сгущения пульпы, селективного разделения коллективных кеков (гидроклассификацией, флотацией);
- ухудшились показатели цементационной и осадительной очистки растворов от меди, кадмия, кобальта и хлора;
- при электролитическом выделении цинка ухудшилось качество катодных осадков.

Выявление истинных причин сдерживают недостаточность данных о составе и физико-химических свойствах лигносульфонатов в сульфитцеллюлозных щелоках, а также об их поверхностно-активных и химических свойствах в условиях автоклавного выщелачивания. Решение этих вопросов осложняют и отсутствие строгой физико-химической теории, а также методологической и аппаратурной базы для выявления механизмов реализации функционального эффекта поверхностно-активных веществ в гидротермальных условиях, который в рассматриваемой системе может реализовываться по нескольким направлениям (смачивающий, диспергирующий, эмульгирующий, солюбилизирующий).

В последнее время этими вопросами активно занялись канадские исследователи [3, 4], а также, по совместным целевым программам, сотрудники специализированных лабораторий УрФУ и СКГУ. Не останавливаясь на тех положениях, которые уже освещались в печати, приведем результаты собственных исследований, касающиеся индивидуальных характеристик и поверхностно-активных свойств лигносульфонатов, в том числе и в составе технических щелоков [5-7].

1. Выявлены различия в молекулярно-массовом, элементном, структурном и функциональном составе лигносульфонатов в сульфитных щелоках ряда целлюлозно-бумажных предприятий (Соликамский, Краснокамский, Котласский, Ligno-Tech), а также закономерности их изменения в зависимости от режимов делигнификации древесины (номенклатура реагентов, температура и продолжительность варки). Лигносульфонаты в составе щелоков различаются преимущественно по средневзвешенным молекулярным массам (2000-50000 а.е.м), содержанию метоксильных, сульфонатных и сульфоэфирных групп, а также по катионному составу (Na, K, Ca, Mg, NH_4).

2. Определены закономерности изменения поверхностной активности лигносульфонатов различного молекулярно-массового, функционального и катионного состава в водных растворах, показатели смачивания, адгезии и когезии, а также их эмульгирующая и диспергирующая активность на межфазных границах раздела с воздухом, элементной серой и сульфидом цинка.

3. Установлено самопроизвольное развитие процессов кислотно-основного и окислительно-восстановительного превращения лигносульфонатов в условиях, моделирующих по ионно-молекулярному составу и режимам (температура, давление кислорода) автоклавные. При повышенных температурах интенсифицируются процессы конденсации и гидратации, при увеличении pH - деструкции, а в присутствии молекулярного кислорода и катионов переменной валентности (Fe^{3+}, Cu^{2+}) лигносульфонаты склонны к окислению с образованием оксипроизводных. Выявлена способность ряда поливалентных катионов (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) связывать лигносульфонаты в хелатные комплексы и высокомолекулярные коллоидные агрегаты.

4. Определены закономерности изменения состава и поверхностно-активных свойств лигносульфонатов, подвергнутых предварительно высокотемпературному окислению в сернокислых растворах. Установлены корреляция между окислительно-восстановительными характеристиками растворов окисленных сульфонатов и степенью их превращения, а также количественные взаимосвязи с их поверхностно-активными свойствами.

Безусловно, рассматриваемые вопросы организации целенаправленного синтеза эффективных ПАВ и установления их поверхностно-активного эффекта не исчерпывают всего комплекса фундаментальных и прикладных проблем, сопровождающих переработку полиметаллического сырья

по автоклавным технологиям. Для их полноценного решения потребуется концентрация усилий специалистов различных направлений.

Автор выражает благодарность член-корреспонденту РАН, д.т.н. Набойченко С.С. и профессору кафедры органической химии и химии ВМС, д.т.н. Болатбаеву К.Н. за руководство, помощь и поддержку при выполнении научных исследований.

Список литературы:

1. Нафталь М. Н., Выдыш А. В., Тимошенко Э. М., Рылев Е. А., Петров А. Ф. Особенности и тенденции развития автоклавной гидрометаллургии тяжелых цветных и драгоценных металлов на рубеже XXI столетия. // Цветные металлы. - 2007. - № 7. - с. 53-60.

2. Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. Екатеринбург.: УрО РАН, 2006. - 580 с.

3. Owusu, G., Dreisinger, D.B. Interfacial properties determinations in liquid sulfur, aqueous zinc sulfate and zinc sulfide systems. // Hydrometallurgy. - 1996. № 43.- p. 207-218.

4. Owusu, G., Dreisinger, D.B., Peters, E. Effect of surfactants on zinc and iron dissolution rates during oxidative leaching of sphalerite. // Hydrometallurgy. - 1995. - № 38. - p. 315-324.

5. Луговицкая Т.Н., Набойченко С.С., Болатбаев К.Н. Влияние лигносульфонатов на показатели диспергирования элементной серы и сульфида цинка в водных суспензиях.// Известия Вузов. Цветная металлургия. -2007.-№5. -с. 18-22.

6. Луговицкая Т.Н., Болатбаев К.Н., Набойченко С.С. Исследование поверхностных явлений на межфазных границах в присутствии лигносульфонатов.//ЖПХ.-2012.-Т.85.-Вып.8. – с.1253-1257.

7. Сидоренко Ю.В., Болатбаев К.Н. Луговицкая Т.Н. Поверхностно-активные вещества в автоклавной гидрометаллургии цинка. Сборник трудов международной конференции «Химическая технология» ХТ-12. Под ред.Ю.А.Заходяевой. М.: Тип-Топ, 2012.-с.220-222.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАДИЕНТНОГО МАТЕРИАЛА

Матвеева М.А.

Россия, ФГБОУ ВПО ЮУрГУ филиал в г.Златоусте, 26mist26@mail.ru

Электрошлаковый переплав уже давно зарекомендовал себя как способ глубокого рафинирования металла. Но помимо возможности применения переплава для глубокой очистки металла, так же можно использовать его и для получения градиентного материала с чередованием слоёв разного химического состава. В ЮУрГУ в г. Златоусте на кафедре Общей металлургии был разработан метод электрошлакового переплава с присадкой по ходу процесса легирующего компонента [1]. Результатом переплава является слиток с ярко выраженной слоистой структурой, где один слой соответствует переплавляемому материалу, а второй – легирующей присадке. При том, благодаря жидкофазному способу получения слитка, зона соединения слоёв надёжно сплавлена.

Описанная технология позволяет получать слоистый градиентный материал с заданными характеристиками слоёв. Во-первых, переплав даёт возможность сочетать слои металла разного химического состава. Во-вторых, изменяя частоту и количество присадки, задаётся количество и толщина слоёв. В-третьих, рафинирующий переплав обладает рядом преимуществ, которые позволяют получить металл высокого качества с плотной структурой слитка, отсутствием усадочной раковины и пористости, высоким качеством поверхности, возможностью управления направлением и скорость кристаллизации, возможностью введения добавок по ходу процесса с высокой степенью их усвоения. Так же с помощью последующей деформации (ковки, прокатки, торсировки) возможно изменять расположение слоёв в материале.

Сочетая слои различного химического состава можно придать материалу различные характеристики. Используя низкоуглеродистую сталь для основы композиции и высокоуглеродистую присадку, на выходе получаем слиток низкоуглеродистой стали с армирующими высокоуглеродистыми слоями. Если же в исходных материалах будет высокое содержание углерода (1%) и карбидообразующий элемент (Cr или Mn), то в композиции получим дисперсионное упрочнение за счёт выделившейся карбидной фазы. Эффекты армирования и дисперсионного упрочнения приведены из исследований авторов посвященных изучению опытных образцов, полученных в результате электрошлакового переплава электрода стали марки 30Х13 с введение по ходу плавки чугунной стружки в качестве науглероживателя [2,3].

Использование электрошлаковой технологии для получения слоистой металлической композиции открывает широкий спектр возможностей для влияния на свойства получаемого материала. Изменяя исходные параметры переплава – химический состав компонентов, частота и количество присадок – можно воздействовать на свойства получаемой композиции и, в конечном итоге, получать материал с задаваемыми свойствами.

Выражаю благодарность моему научному руководителю профессору, д.т.н. Чуманову Илье Валерьевичу.

Литература

1. Пат. №2163269 Российская Федерации, «Способ получения многослойного слитка электрошлаковым способом» /В.И.Чуманов, В.Е. Рощин, И.В.Чуманов, Ю.Г.Кадочников.– 2001. Бюл.5.

2. Чуманов, И.В. Исследование композиционного материала с многослойной структурой полученного методом электрошлакового переплава / И.В. Чуманов, В.И.Чуманов, М.А. Матвеева //Электрометаллургия. –2011. – №9.– С.35–38.

3. Чуманов, И. В. Особенности жидкофазного получения слоистого материала / И.В. Чуманов, В.И. Чуманов, М.А. Матвеева // Металлургия машиностроения. – 2012. – №2. – С.11–14.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Перехода С.П.

Россия, Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, perekhoda@yahoo.com

Красные и белитовые шламы являются основным отходом глиноземного производства: на каждую тонну производимого глинозема приходится более 1 т красного шлама в способе Байера и 2,5 т белитового шлама в способе спекания. Учитывая, что глиноземное производство является самым масштабным в цветной металлургии проблема утилизации красных шламов стоит весьма остро, ежегодно в мире на шламохранилища складируются десятки миллионов тонн красных шламов и только незначительная часть из них находит применение. Шламохранилища удорожают стоимость глинозема и негативно влияют на экологию. Между тем, красные шламы содержат в своем составе такие ценные компоненты как Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, Sc, Y, Zr, Ga и др. Поэтому утилизация красных шламов с извлечением полезных компонентов весьма актуальна. Одним из перспективных направлений переработки красных шламов является получение коагулянтов.

В настоящее время потребность в коагулянтах для очистки природных и сточных вод удовлетворяется лишь частично. Причиной этого служит значительный дефицит гидроксида алюминия, являющегося исходным продуктом для получения основного вида коагулянта – очищенного сульфата алюминия. В связи с этим остро стоит вопрос о получении новых эффективных коагулянтов из отходов производства и недефицитного природного сырья – глин, каолинов, некондиционных бокситов, металлургических шлаков.

Нами проведены исследования физико-химических основ и предложен способ получения сульфата алюминия из красного шлама. При непосредственной обработке красного шлама минеральными кислотами образуются растворы сложного состава с высоким содержанием железа, разделение компонентов которых является сложным. Предлагаемый сернокислотный способ переработки красного шлама с предварительной восстановительной электроплавкой позволяет получить металлопродукт и геленитовые шлаки, содержащие незначительное количество оксидов железа и повышенное – редких металлов. Шлаки легко разлагаются серной кислотой и могут быть использованы для комплексной переработки на коагулянт, глинозем, скандиевый и ниобий-циркониевый концентраты, строительные материалы.

Исследования проводились с красным шламом состава, % масс.: 19,46 Al_2O_3; 9,86 SiO_2; 38,90 Fe_2O_3; 3,39 CaO; 3,17 TiO_2; 4,77 Na_2O. По данным рентгенофазового анализа красный шлам представлен гематитом, гетитом, рутилом, гидроалюмосиликатом натрия. В качестве восстановителя использовали доменный кокс крупностью 0,2 мм с содержанием углерода 86 %. Флюсующей добавкой для получения шлака необходимого состава являлась известь с содержанием CaO 65 %. При проведении плавки наблюдается постепенное восстановление оксида железа от исходного в красном шламе до 5,4 % в шлаковой фазе через 15 мин. с начала плавления, и до 1,0-0,8 % в конечном продукте после 60 мин. плавления.

Химический состав шлаков, % масс.: 27-30 Al_2O_3; 25-27 CaO; 25-28 SiO_2; 8-10 TiO_2; 0,8-1,0 $Fe_{общ.}$; 0,33-0,46 ZrO_2; 0,2-0,4 Nb_2O_5; 0,03-0,04 Sc_2O_3; 0,01-0,03 Na_2O. В составе шлаков присутствуют геленит и анортит, с преобладанием геленита, а также вкрапления графита и мельчайшие выделения металла. Шлаковая матрица хорошо окристаллизована, ее основу составляют оксиды алюминия, кальция, кремния.

В результате выщелачивания геленитовых шлаков, а также дальнейшего предварительного упаривания растворов и кристаллизации солей нами были получены лабораторные образцы коагулянта, которые представляли собой мелкокристаллический твердый продукт светло-серого цвета. Содержание Al_2O_3 в коагулянте составило 15,88 %, содержание Fe_2O_3 – 0,7 %, нерастворимого остатка – не более 1 %, отношение нерастворимого остатка к Al_2O_3 – 0,07 %, CaO – 0,2 %. Исследованные образцы показали хорошую растворимость в воде. Содержание остаточного алюминия в воде после обработки максимальной дозой коагулянта (5,952 мг/л) не превышало 0,036 мг/л, остаточного железа – не более 0,14 мг/л. Эксперименты проводили на устройстве пробного коагулирования воды с механическим перемешиванием. В шесть стаканов вместимостью 1 л при быстром перемешивании одновременно вводили раствор коагулянта, через 2 мин уменьшали частоту вращения мешалок и производили медленное перемешивание в течение 10-20 мин. В течение 30 мин через равные промежутки времени из стаканов отбирали средние пробы. Объем пробы составлял 15 мл. Оценку эффекта осветления воды проводили измерением оптической плотности на фотоэлектроколориметре при λ=400 нм. Оптическая плотность проб с разрушенными хлопьями пропорциональна весовой концентрации взвешенных частиц. Идентичность весового и оптического методов определения концентрации суспензии обусловлена постоянством размеров первичных агрегатов, получающихся при разрушении хлопьев во время отбора проб и встряхивания перед измерением. После окончания периода отстаивания определяли значение pH осветленной воды, затем воду фильтровали через промытые горячей дистиллированной водой бумажные фильтры. Определяли pH в нефильтрованной пробе воды, что позволило более точно характеризовать условия, при которых в данном опыте происходил гидролиз коагулянта и образование твердой фазы. В фильтрате определяли цветность и концентрацию алюминия, а также щелочность. Содержание остаточной органики в очищенной воде определяли путем снятия спектров поглощения образцов воды непосредственно после обработки различными дозами коагулянта в диапазоне длин волн 200-350 нм. Измерения проводили на спектрометре HITACHI 150-20 в кювете толщиной поглощающего слоя 1 см. Характер спектров проб, обработанных различной дозой коагулянта, практически одинаков и общий ход кривых повторяет кривые, полученные при использовании раствора сравнения.

Выводы. Разработаны физико-химические основы и технология комплексной переработки красных шламов с получением коагулянта – сульфата алюминия. По физическим свойствам, химическому составу, количеству нормируемых примесей, показателям коагулирующей способности получаемый из растворов выщелачивания геленитовых шлаков сульфат алюминия практически идентичен сульфату алюминия (коагулянту), полученному из гидрата алюминия традиционным способом. Получаемый продукт может быть использован в качестве коагулянта для очистки питьевых и сточных вод.

Автор выражает благодарность проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. и к.т.н. Милькову Г.А.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ВЫПЛАВКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В ПЕЧАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Румянцев Б.А.

Россия, ИМЕТ РАН, rumin_@mail.ru

При производстве нержавеющих сталей одной из основных проблем является удаление из расплава углерода при сохранении хрома.

В настоящее время концепция окисления углерода до окисления хрома достигается путем повышения температуры и снижения парциального давления CO в агрегатах типа AOD

Однако, в свете современных тенденций развития металлургической технологии широкие перспективы имеет плазменная плавка. Для многих машиностроительных заводов, выплавляющих высококачественные малыми партиями в печах постоянного тока небольшой емкости, сооружения агрегата типа AOD экономически нецелесообразно. С этой точки зрения плазменная печь представляет собой идеальный плавильный агрегат, поскольку создает термодинамически благоприятные условия для селективного окисления углерода.

Термодинамически были рассчитаны наиболее рациональные условия продувки металла смесью аргона и кислорода.

Для определения кинетики процессов была проведена серия экспериментов в лабораторной плазменно-дуговой печи.

Исследование кинетики глубокого обезуглероживания высокохромистых сплавов железа кислородосодержащей плазмой с низким окислительным потенциалом показало, что при интенсивном удалении углерода процесс проходит в несколько стадий

Была проведена серия экспериментов в дуговой печи постоянного тока. Результаты показали принципиальную возможность получения низких концентраций углерода без потерь ценных легирующих элементов.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА СЕЛЕНИДА ОЛОВА

Третьякова Н.А.

Россия, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», n-tretyakova@mail.ru

В работе было проведено исследование влияния температуры на процесс образования селенида олова (SnSe) при гидрохимическом синтезе.

Для синтеза селенида олова использовались реакционные смеси, включающие хлорид олова (II), цитрат натрия, гидроксид аммония, селеномочевины, сульфит натрия (используемый в качестве антиоксиданта для селеномочевины).

Выявление температурной зависимости процесса образования SnSe проводилось с использованием метода избыточных концентраций. Были проведены серии опытов, в которых при постоянстве значений концентрации компонентов реакционной смеси варьировалась температура в диапазоне 336–368 K.

Процесс образования селенида во времени контролировали по изменению концентрации олова путем отбора проб через определенные промежутки времени. Определение концентрации олова (II) в реакционной смеси при проведении кинетических исследований проводилось методом обратного трилонометрического титрования. Для этого пробы, отбираемые из реакционной смеси через определенные промежутки времени, вводились в раствор трилона Б, взятый в избытке. Полученная смесь нагревалась до кипения. Затем для создания среды добавлялся ацетатный буфер (CH_3COOH + NaAc) с pH = 5. После охлаждения раствора избыток трилона Б оттитровывался раствором сульфата меди в присутствии 1-(2-пиридилазо)нафтола-2 (ПАН, $C_{15}H_{11}N_3O$).

Полученные кинетические кривые имеют S-образный вид, характерный для автокаталитических реакций.

Обработка кинетических кривых проводилась с использованием уравнения первого порядка:

$$k = 2{,}3/\tau \cdot \lg[x_\infty/(x_\infty - x_\tau)],$$

где: x_∞ – количество комплексной соли олова, превратившейся в селенид ко времени достижения равновесия; x_τ – количество комплексной соли олова, превратившейся в селенид ко времени τ.

Для определения предэкспоненциального множителя и энергии активации использовалось уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT.$$

Тангенс угла наклона прямой в координатах $\ln k - 1/T$ равен величине E/R, а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, соответствует значению $\ln k_0$. Найденные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации составили: $k_0 = 1{,}2 \cdot 10^{10}$ (моль/л)$^{-5} \cdot$с$^{-1}$, E = 57,5 кДж/моль. Таким образом, температурная зависимость процесса осаждения селенида олова будет определяться уравнением:

$$k = 1{,}2 \cdot 10^{10} \exp(-57500 / 8{,}314\, T).$$

Исследование температурной зависимости процесса осаждения селенида олова является необходимым этапом определения полного кинетического уравнения реакции гидрохимического синтеза SnSe, которое может быть использовано для прогнозирования осаждения пленок различной морфологии.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Маркову Вячеславу Филипповичу.

СИНТЕЗ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН СУВОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И СЕВЕРООНЕЖСКИХ БОКСИТОВ

Усманов Р.С.

Россия, г. Москва, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. АА. Байкова Российской академии наук, Renat_Usm@mail.ru.

В современных условиях одной из важнейших проблем является защита окружающей среды, и в частности водного бассейна, отзагрязнений вредными веществами и рациональное использование водных и минеральных ресурсов.

В настоящее время коагулянты в России получают в основном из гидроксида алюминия. Поэтому поиск новой сырьевой базы для получения коагулянтов является чрезвычайно актуальным. В качестве природного вида сырья предлагается использовать каолиновую глину Суворовского (Тульская область) и бокситы Североонежского (Архангельская область) месторождений.

Исследованы химический и минералогический составы каолиновой глины Суворовского месторождения Тульской области и Североонежских бокситов. По своему химическому составу каолиновая глина содержит, %: 30,7-34,2 Al_2O_3, 1,5-4,5 Fe_2O_3, 47,5-50,8 SiO_2, 0,1-2,0 CaO и 7-17 П.П.П. %. В глине практически нет таких вредных примесей как Sr, Cr, Cu, Be, Pb и др., которые могут оказать отрицательное влияние на состав полученных коагулянтов и загрязнять воду.

По своему химическому составу североонежский боксит содержит, %: 52,98 Al_2O_3; 9,42 Fe_2O_3; 17,99 SiO_2; 1,76 CaO; 2,03 TiO_2; 0,34 MgO и 15,48 П.П.П. Основным породообразующим минералом каолиновой глины Суворовского месторождения Тульской области и Североонежских бокситов является каолинит. В Североонежских бокситах наблюдается значительное присутствие бемита.

Минералы бемит и каолинит инертны по отношению к кислотам без предварительного термического разложения. Поэтому исходный боксит и каолиновую глину подвергают термической обработке. При этом в процессе нагревания бемита образуется химически активная разновидность оксида алюминия (γ-$Al_2O_{3)}$, а каолинит теряя воду переходит в химически активную фазу, метакаолинит ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Предварительный обжиг каолиновой глины свыше 500°С способствует повышению степени разложения каолинита кислотами за счет удаления связанной воды и разрушения его структуры с переходом в химически активное состояние - метакаолинит. Метакаолинит – это химически не до конца оформленное соединение, представляющее собой конгломерат из химически связанного кислородного соединения алюминия и кремния. При дальнейшем повышении температуры обжига до 850^{o}С и выше приводит к кристаллизации аморфных структур и образованию химически устойчивых соединений.

В наших исследованиях первоначально образцы глины прокаливали в муфельной печи, а затем прокаленные образцы разлагали серной или соляной кислотами с целью определения степени извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 в раствор. Оптимальными условиями прокаливания при разложении соляной кислотой следует считать температуру 650-700°С, продолжительность – 60-90 мин. Степень извлечения в растворы соляной кислоты Al_2O_3 в этих условиях составляет 76-78%, а степень извлечения Fe_2O_3 – 73-75%.

Североонежские бокситы отличается низким кремниевым модулем (3,7) и не пригодны для передела наиболее простым и широко используемым способом Байера. В качестве альтернативы для переработки таких бокситов предлагается применять кислотный способ с использованием соляной, серной или азотной кислот. Кислотная переработка бокситов предполагает получение готового продукта – алюминия в виде солей соответствующих кислот. Одним из основных потребителей сернокислых и хлоридных соединений алюминия является производство коагулянтов, используемых для очистки питьевых и сточных вод.

Образцы боксита подвергали термической обработке в открытых корундовых тиглях в муфельной электрической печи, а затем прокаленные образцы разлагали серной или соляной кислотами с целью определения степени извлечения Al_2O_3 в раствор. Оптимальными условиями прокаливания при разложении серной кислотой следует считать температуру 550-600°С, продолжительность – 3 часа. Степень извлечения в растворы серной кислоты Al_2O_3 в этих условиях составляет 71%. Наряду с полезным компонентом в раствор сульфата алюминия перешли

нежелательные примеси, такие как оксид хрома. Были проведены исследования по уменьшению количества оксида хрома в коагулянте, использую полиградиентный магнитный сепаратор СЭ-208. Образец боксита при этом предварительно измельчили до 0,1 мм. В магнитную фракцию, выход которой 36,1%, извлекается 56,48% Cr_2O_3 при содержании 0,85%. Немагнитная фракция содержит 56,3% Al_2O_3 и 0,37% Cr_2O_3. Положительного результата по извлечению алюминия в раствор при солянокислотном способе разложения североонежского боксита достичь пока не удалось.

Для повышения извлечения глинозема в раствор также были проведены опыты по вскрытию боксита методом сульфатизации с последующим водным выщелачиванием. Методика проведения опытов предусматривала смешивание навески боксита с концентрированной серной кислотой (93%) и нагрев (варку) при температуре 130-140 ^{0}C на электроплитке до образования густой массы. Затем сульфатную массу помещали в муфельную печь, где при заданной температуре ее обжигали. После прокалки сульфатную массу выщелачивали водой, перемешивая при температуре 80-90 ^{0}C. Выщелачивание сульфатной массы водой должно осуществляться при отношении Т:Ж не менее 1:6 из-за угрозы кристаллизации солей во время фильтрации пульпы. Полученный алюминийсодержащий раствор, с концентрацией серной кислоты (20-25 г/л) перед упариванием желательно нейтрализовать гидроксидом алюминия. Выпаривание следует проводить в каскаде емкостных кристаллизаторов с перетоком маточного раствора. Промывку кристаллов сульфата алюминия от остатков маточного раствора предлагается осуществлять насыщенным раствором сульфата натрия. При этом важно, что из процесса получения коагулянта будет постоянно при промывках методом сорбции удаляться хром, что позволит использовать в обороте не только промывной раствор, но и маточный раствор, направляя его в голову процесса на упаривание, что позволит добиться значительного уменьшения потерь алюминия.

После сульфатизации боксита извлечение оксида алюминия достигло 88-96%. Содержание хрома в конечном продукте составило 0,034% (ПДК для питьевой воды 0,05%). Указанный технологический режим переработки североонежских бокситов сернокислотным способом позволит получить товарный продукт солей сульфата алюминия, пригодных к использованию в виде коагулянтов, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемым потребителями данной продукции.

Автор выражает благодарность зав. лаб. №21 проф., д.т.н. Лайнеру Ю.А. за научное руководство и оказанную консультативную помощь при выполнении данной работы.

Список литературы:

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Ленинград, Химия, 1987, с. 204.

2. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. Москва, 1982, с. 208.

3. Лайнер Ю.А., Тужилин А.С., Усманов Р.С., Мильков Г.А., Киприянов Н.А. Получение коагулянотов из каолиновых глин Суворовского месторождения // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Тезисы докладов. Москва, 2010, с.40-41.

4. Усманов Р.С. Получение коагулянов из бедного алюминийсодержащего сырья //VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник материалов. Москва, 2010, с.437-439.

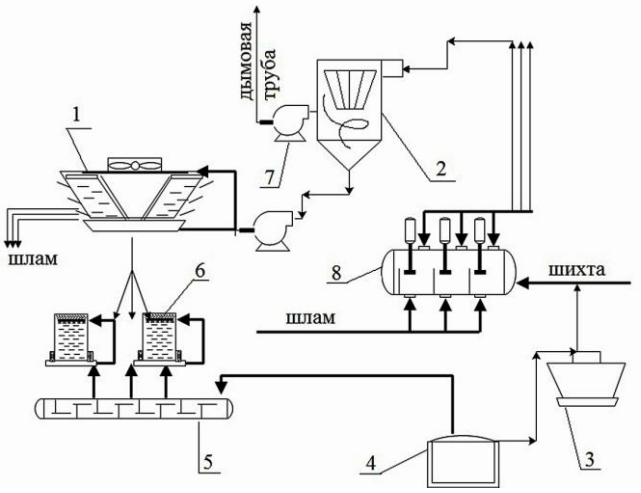
ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ ШАХТНОЙ ПЛАВКИ ВТОРИЧНОГО СВИНЦОВОГО СЫРЬЯ

Усманова Р.Р.

Государственное автономное научное учреждение «Институт прикладных исследований» Академии наук Республики Башкортостан, Стерлитамак, Россия, usmanovarr@mail.ru

Известный опыт шахтной плавки вторичного свинцового сырья, показывает, что переработка образующейся при плавке пыли в шахтной печи приводит к повышению циркуляционной пылевой нагрузки, что снижает содержание свинца в шихте и повышает концентрацию в ней хлора и серы, ухудшает технико-экономические показатели плавки, прежде всего производительность по выпуску чернового свинца и извлечению в него цветных металлов. Отмеченные недостатки, а также увеличение сброса вредных веществ в атмосферу при возврате пыли в шахтные печи, обусловили вывод пыли из процесса плавки и применение технологических схем отдельной ее переработки на современных свинцовых заводах [1,2].

Шламы установок мокрого пылеулавливания закачивают в отсек, куда загружают также известняк, пиритный огарок, гранулированные шлак шахтной плавки и свинцовый штейн. Материалы смешивают грейферным краном и загружают в бункер, из которого шихта поступает на ленточный конвейер, а затем - в трубчатую вращающуюся печь, оборудованную прямоточной горелкой производительностью 150 м^3 природного газа в час. Горячий огарок из печи разгружается в лоток и гранулируется струей воды. Клинкер осаждается в отстойнике, затем перегружается грейферным краном в бункер промежуточного хранения, а далее перевозится в отделение шахтной плавки [3].



1-бункер шихты;
2-динамический газопромыватель;
3-бункер клинкера;
4-отстойник;
5-трубчатая вращающаяся печь;
6-осадительные камеры;
7-дымосос;
8-шахтная печь.

Рис. 1 Технологическая схема переработки пыли шахтной плавки вторичного свинцового сырья

Отходящие из печи газы поступают на мокрую очистку в динамический газопромыватель[4]. Благодаря действию центробежных сил, интенсивному перемешиванию газа и жидкости и наличию большой межфазовой поверхности контакта, происходит эффективная очистка газа в пенном слое. Динамический газопромыватель способен длительное время работать без ввода свежей и непрерывного вывода загрязненной жидкости. Работа этого аппарата на загрязненной жидкости может продолжаться до тех пор, пока шлам, образовавшийся в бункере, не потеряет способности разбрызгиваться и стекать.

Очищенные газы отсасывают центробежными вентиляторами и сбрасывают в дымовую трубу. Орошающую воду направляют в фильтровально - сгустительное отделение мокрой очистки газов шахтной печи. Все оборудование установок мокрого пылеулавливания выполнено из кислотостойкой стали. При расчетах энергетических затрат на очистку газов в динамическом газопромывателе следует учитывать дополнительный расход энергии на вращение сепаратора.

Система очистки газов трубчатой вращающейся печи обеспечивает улавливание не менее 98 % пыли, показатели ее работы приведены в таблице 1. Циркуляционные растворы систем мокрого пылеулавливания шахтной и вращающейся трубчатой печей, слив грануляционного бассейна и фильтрат в объеме около 240 м^3 в час подают в сгуститель, содержание твердой фракции в смеси растворов составляет 10 г/л. Верхний слив сгустителя (0,3 г/л твердой фразой) направляют на орошение в системы очистки газов, а осажденный шлам (60 % воды) подвергают фильтрации.

Таблица.1

Показатели системы очистки газа

показатель	количество
объем отходящих газов, нм^3/ч	10-15
состав отходящих газов, г/нм^3	
пыль	4-16
SO_2	10-18
состав очищенных газов, мг/нм	
пыль	20-45
SO_2	1-5
КПД газоочистки, %	98
содержание свинца в пыли, %	10-12
удельный расход электроэнергии, кВт ч/нм^3	5-8

Работа выполняется в рамках гранта по программе «Разработка физико-математических и технических методов исследования систем и процессов в аппаратах нефтехимических производств» Государственного автономного научного учреждения «Институт прикладных исследований», г. Стерлитамак. Автор выражает благодарность научному руководителю, зав. кафедрой сопротивления материалов УГАТУ, члену-корреспонденту АН РБ, доктору техн. наук, проф, заслуженному деятелю науки и техники РБ и РФ Жернакову В.С. за ряд ценных указаний и критических замечаний, сделанных им при просмотре рукописи.

Литература

1.Купряков Ю.П., Радэиховский В.А. Сбор и заготовка лома и отходов цветных металлов. – М.: Металлургия, 1988. — 157С.

2.Худяков И.Ф., Дорошкевич А.П., Карелов С.В. Металлургия вторичных тяжелых цветных металлов. – М.: Металлургия, 1987. —528С.

3. Семенов Г.А., Ефремов Н.Л., Баранов М.И. Организация заготовки и переработки лома и отходов цветных металлов. − М.: Металлургия, 1981. —360С.

4.Патент 2339435 РФ, МПК, кл. В01 Д47/06 Динамический газопромыватель.//Р.Р. Усманова.- Опубл.27.11.2008. Бюл.№33.

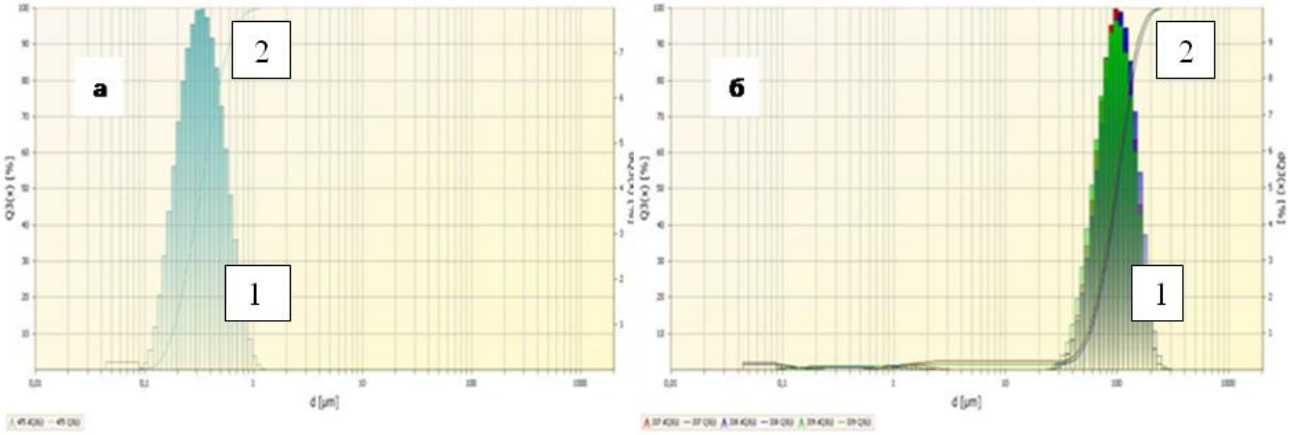
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЫЛИ ДСП (ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ)

Хилько А.А.

Российская Федерация, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, aakhilko01@mail.ru

Пыль электросталеплавильного производства представляет собой магнитный порошок черного или темно-бурого цвета. В ней содержатся как частицы, образующиеся в результате конденсации паров металлов или их оксидов, так и частицы диспергированных сыпучих материалов. Как дисперсный, так и химический состав частиц может быть самым разнообразным; он определяется как исходными материалами, так и способами образования этих частиц.

На рисунке приведено дифференциальная и интегральная кривые распределения частиц пыли ДСП по размерам, полученные методом лазерной дифракции на анализаторе частиц ANALYSETTE 22 Micro Tec plus. Измерения выполнены в диапазоне от 0,08 до 2000 мкм с высоким разрешением в лаборатории ЗСИЦ, г. Новокузнецк.



Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые распределения частиц пыли по размерам: а – отдельных частиц, б – агрегатов

Из рисунка видно, что частицы отдельные частицы имеют размеры в интервале 0,1-1 мкм (ср. 0,3 мкм), а размеры частиц в агрегатах составляют 20-200 мкм (ср. 100 мкм).

Элементный и фазовый составы пыли определяли с помощью рентгеновского спектрометра ARL9900 (кафедра СиАК). Получено (% масс.): Fe - 25,63 (Fe_2O_3-36,65), Zn - 13,88, (ZnO-17,27), Pb - 2,20 (PbO-2,37), Ca - 5,82 (CaO-8,14), Si - 2,74 (SiO_2-5,86), Mg - 2,12 (MgO - 3,52), Mn - 2,52 (MnO - 3,25), Na - 2,31 (Na_2O - 3,11) и др.

Наличие цветных компонентов делает пыль ДСП ценным компонентом. В дальнейшем, будут продолжаться исследования по извлечению цинка и свинца из пыли. А возможность дезинтеграции

агрегированных частиц позволит найти другие сферы использования магнитной мелкодисперсной пыли.

Работа выполнена под руководством проф., д.т.н. Л.М. Симонян в рамках программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья».

СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Буслаев С.С.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, atomicpc@mail.ru

Получение наноструктурированных пленок оксида алюминия – это многофакторный взаимосвязанный процесс влияния среды, плотности тока (разности потенциалов), температуры, состояния поверхности подложки и длительности оксидирования. В основе этого процесса лежат два вида взаимодействия - растравливание оксидной подложки и ее формирование.

Исследование данных видов взаимодействия, позволяет создавать в условиях электрохимического управляемого синтеза пленки с различной структурой. В большинстве работ все пленки условно делятся на два типа: барьерные (полученные из растворов кислот с не сильным растравливающим действием), а также пористые (из растворов кислот с сильным растравливающим действием). При более глубоком рассмотрении вопроса возможно подразделение таких пленок на более широкое количество классов. Таким образом, кроме барьерных пленок нами были получены пористые пленки с различным диаметром и упаковкой пор, пленки с высокоразвитой наноструктурой. Исследование морфологии данных пленок проводили с помощью растровой электронной микроскопии на РЭМ Hitachi SU8000 Type I с холодным автоэмиссионным катодом (Рис.1).

Пористые пленки получали из раствора 0,3М серной кислоты в гальваностатическом режиме при j = 1,5 А/дм^2 со строгой выдержкой по времени (до 100 минут) при температуре (20^{o}C). Полученные массивы пор представляли собой цилиндрические каналы с размером каждой полости 18-28 нм (рис 1 (а)). Наиболее часто говорится об использовании таких пленок в качестве устройств хранения информации с высокой плотностью записи, высокочувствительных химических сенсоров, электронных устройств, наноразмерные мембранных реакторов, элементов солнечных батарей [2,3], а также наноразмерных биохимических мембранах. В последнее время говорится об их использовании и как наноразмерных мембран для посевов микроорганизмов [3], а так же в качестве эффективной калибровочной структуры для точного определения радиуса кривизны большинства используемых в сканирующей зондовой микроскопии кантилеверов [4].

Пленки с высокоразвитой ветвисто-переплетенной структурой (Рис.1 б)) получали из смеси 1,9М раствора серной кислоты и 0,16М раствора щавелевой кислоты при плотности тока 2 А/дм^2 при общей продолжительности анодирования 80 минут при t=20^{o}C. Упоминания в литературе о применении таких пленок в промышленных масштабах отсутствуют. Предположительно они могут использоваться в качестве нанофильтров и наномембран и материалов для специальных целей.

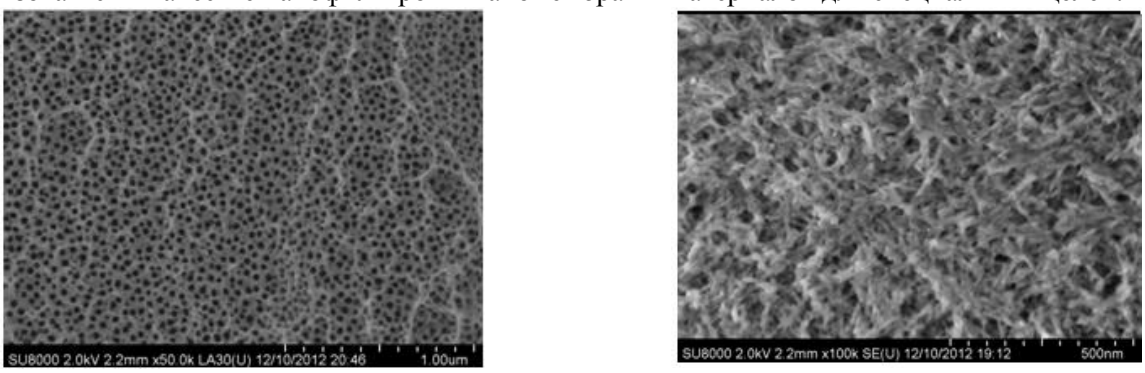


Рис. 1. Снимки РЭМ а) пористые пленки оксида алюминия, б) пленка с ветвисто-переплетенной структурой.

Таким образом, показана возможность получения и управления формированием наноструктурой пленок в условиях комнатных температур при относительно коротком периоде анодного окисления.

1.*Белов С. Н.* Формирование и исследование свойств нитевидных нанокристалов в матрице пористого анодного оксида алюминия: Дис. канд. техн. наук. – Москва, 2005. — 147 с.

2.S. Shingubara. // J. Nanoparticle Res. 2003. V. 5. P. 17.

3. Poinern, J// Biocompatibility of Synthesised Nano-Porous Anodic Aluminium Oxide Membranes for Use as a Cell Culture Substrate for Madin-Darby Canine Kidneys Cells: A Preliminary Study// Tissue. Sci Eng 2012, Vol. 3 Issue 3, P.1.

4.S. Tajima // Electrochim Acta. 1977. V. 22. P. 995.

Выражаю благодарность научному руководителю работы д.х.н., профессору В.И. Парфенюку.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ

Внуков В.С.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, vadim2005.84@mail.ru

Рабочие органы почвообрабатывающей машины при обработке почвы подвержены интенсивному абразивному износу, приводящему к быстрому выходу оборудования из строя. Это происходит из-за наличия в почве частиц кварца, твёрдость которых значительно превышает твёрдость рабочего инструмента.

В настоящее время специалистами разработаны различные способы получения износостойких покрытий, которые позволяют существенно улучшить эксплуатационные свойства рабочих органов почвообрабатывающих машин [1]. Одним из перспективных методов нанесения износостойких покрытий является плазменное напыление. К основным преимуществам данного метода относятся:

- обработка крупногабаритных заготовок,
- обработка изделий сложной формы,
- широкий спектр напыляемых материалов, в том числе тугоплавких,
- возможность получения покрытий различной толщины,
- отсутствие термического влияния на поверхность детали при нанесении покрытия.

В процессе плазменного напыления между анодом и катодом под действием электрического тока возникает сильноточная дуга. Величина тока регулируется в диапазоне от 80 до 600 А. В дуговую зону подаётся плазмообразующий газ (аргон, азот, смесь Ar-N_2, воздух и т.д.). При контакте с дугой газ нагревается, ускоряется и выходит из плазмотрона в виде струи низкотемпературной плазмы. Температура струи регулируется от 2000 до 15000 К, скорость струи от 200 до 3000 м/с. В струю по специальному каналу подаётся напыляемый материал, который ускоряется, нагревается и оседает на подложке образуя покрытие [2].

Цель данной работы заключалась в исследовании свойств износостойких покрытий, полученных методом плазменного напыления. Напыляемым материалом был порошок М28 с химическим составом 97 %-TiO_2 и 3 %-Al_2O_3. Для улучшения адгезии на основной метал сталь 10, наносился слой подложки, состоящий из 3 % алюминия и 97 % никеля. Плазменное напыление проводилось в лаборатории «Плазменные технологии» Новосибирского государственного технического университета. Технологические параметры обработки выбирались на основании предыдущих экспериментов [3,4].

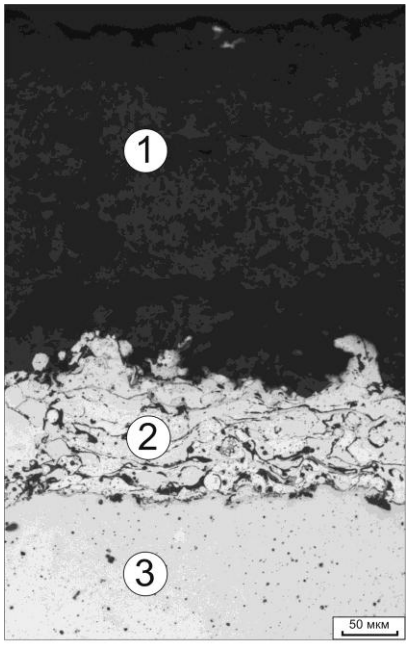


Рисунок - Структура материала
1 - покрытие; 2 - подложка; 3 - сталь 10.

Первичный визуальный осмотр исследуемого образца не выявил отслоения покрытия. Полученное покрытие имеет низкую пористость. На рисунке представлена микрофотография полученного материала (без химического травления). Толщина покрытия и подложки составляет 0,32 мм и 0,15 мм, соответственно.

Микротвердость оценивалась по методу Виккерса под нагрузкой 0,98 Н. Твердость полученного покрытия (2023 HV) в 4,5 раза выше твердости стали 65Г, применяемой для изготовления серийных лап культиваторов [5-6].

Одним из наиболее распространенных материалов, используемых для упрочнения лап культиваторов методом плазменного напыления является порошок ПС-10Н-01. В исследованиях выполненых ранне проводились экперименты по определению износостойкости покрытий в условиях трения скольжения по методу врезающегося индентора [7]. Было показано, что износостойкость образца, полученного при напылении порошка ПС-10Н-01 в 4 раза ниже износостойкости образца, полученного при напылении порошка М28. Полученные значения хорошо коррелируют с данными микротвердости покрытий.

Результаты проведенных исследований показали, что покрытия полученные методом плазменного напыления отличается высокой твёрдостью, износостойкостью, хорошей адгезией и малой пористостью. Использование технологии плазменного напыления порошка М28 на основе керамики для упрочнения рабочих органов почвообрабатывающих машин позволит значительно увеличить срок службы оборудования, повысить качество пахоты, увеличить скорость обработки почвы, сократить затраты на горюче-смазочные материалы и повысить урожайность.

Выражаю благодарность научному руководителю к.т.н. Чёсову Ю.С. и заведующей лабораторией «Плазменные технологии» Антохиной Н.В. за оказанную помощь в проведении экспериментов.

Список используемой литературы

1.Износ деталей сельскохозяйственных машин. М. М. Севернев и др. Л., «Колос», 1972. 288с.

2.Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. Учеб.пособие по курсу «Технология конструкций из металлокомпозитов». 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.- 306с.

3.Птицын С.В., Чёсов Ю.С., Зверев Е.А. Установка для плазменного нанесения покрытий //Сб.науч. тр.НГТУ.-2006.-№4(46).-С.67-72.

4.Зверев Е.А., Прокопьев Н.Л., Антохина Н.В. Современные производственные методы нанесения плазменных покрытий // Обогащение минерального сырья. Процессы и оборудование: Матлы V Междунар. Науч.-практ. Конф.- Новосибирск: ООО «Издательство ”Сибпринт”»,2007.- С.190-193.

5.ГОСТ 1577-93 Прокат толстолистовой и широкополосный из конструкционной качественной стали.

6.Анурьев В.И. Справочник конструктора- машиностроителя: В 3-х т. Т. 1. – 5-е изд., перераб. И доп. –М.: Машиностроение, 1980.-728с., ил.

7.Исследование износостойкости плазменно-напылённых покрытий / В.С. Внуков // Новые материалы. Создание, структура, свойства-2012: Сборник трудов XII Всероссийской школы-семинара (6-8 июня 2012) – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 108-111

ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

Вольхин А.М.

Россия, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, volkhinam@yandex.ru

В настоящее время наиболее перспективной технологией формирования покрытий с универсальными свойствами поверхностного слоя, сочетающими высокую износостойкость, коррозионностойкость, тепло- и эрозионностойкость, является микродуговое оксидирование (МДО). Однако усовершенствование данной технологии в направлении повышения триботехнических характеристик МДО-покрытий способно не только усилить экономический эффект, но и расширить сферу ее применения.

Сегодня большое влияние уделяется изучению пористости МДО-покрытий. Известно, что величина пористости существенно влияет как на физико-механические, так и на триботехнические характеристики покрытий. При высоком содержании пор, основные физико-механические свойства покрытия - HV, HV_h, E и др. снижаются. Пористость также влияет на величину допустимой удельной нагрузки.

Таким образом, актуальной становится задача достижения минимальной пористости покрытия, путем выбора оптимальных режимов формирования, а также применением специальной дополнительной обработки.

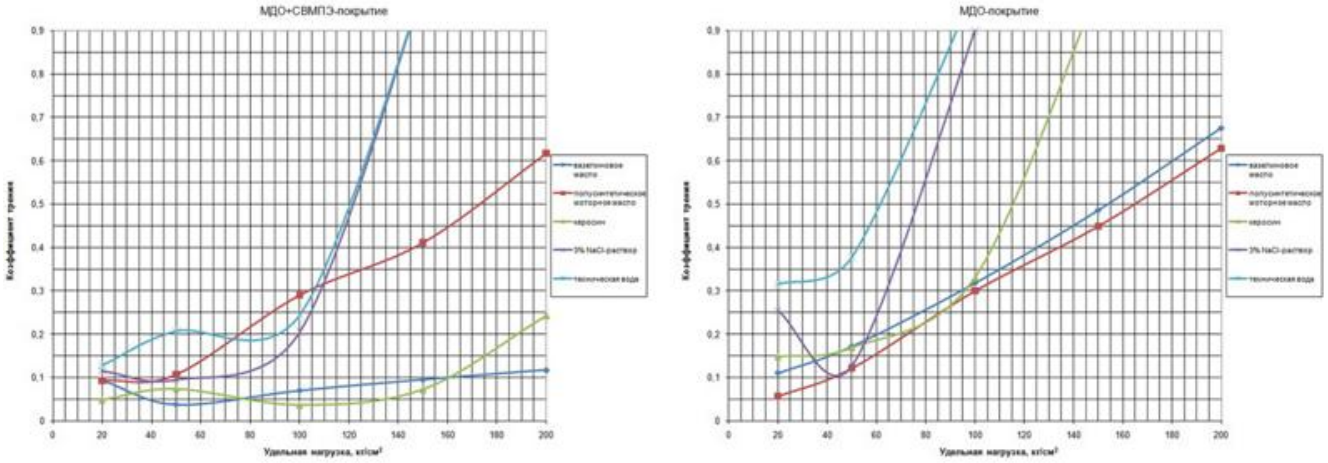
В работе исследована возможность повышения триботехнических характеристик путем изменения показателей влияющих на свойства покрытий, а также путем пропитки их с помощью широкого спектра компонентов, включающих в себя гели и полимеры.

Для создания МДО-покрытий в анодно-катодном режиме с возможностью их формирования на крупных деталях нефтегазовой промышленности, таких, как замки труб, поршни двигателей внутреннего сгорания, торцевые уплотнения и рабочие колеса насосов (выполненных из алюминиевых сплавов) и др. разработана установка большой мощности (до 150 кВт).

Приведен разработанный способ повышения триботехнических характеристик покрытий, сформированных микродуговым методом, путем применения специальной дополнительной обработки, в частности нанесения дополнительного слоя из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который выступает в качестве защитного слоя основного покрытия. Использование данного способа нанесения позволило избежать трудоемких операций подготовки поверхности под покрытие: пескоструйной, дробеструйной, а также других методов механической очистки поверхности изделий для обеспечения адгезии полимера к МДО-покрытию.

Такие композиционные покрытия демонстрируют повышенную, по сравнению с традиционными МДО-покрытиями, коррозионную стойкость и износостойкость, а также эффект «самосмазывания», в условиях работы узла трения без смазочного материала.

Результаты испытаний (Рис. 1,2) свидетельствуют о том, что применение дополнительной обработки (наполнение слоем СВМПЭ) приводит к повышению износостойкости МДО-покрытия и улучшению его антифрикционных свойств.



а) б)

Рис. 1. Зависимость коэффициента трения от нагрузки в различных смазочных средах:
а) для МДО+СВМПЭ-покрытия; б) для МДО-покрытия

Таким образом, импрегнирование МДО-покрытий слоем СВМПЭ позволяет существенно расширить область применения новых покрытий при повышенных удельных нагрузках.

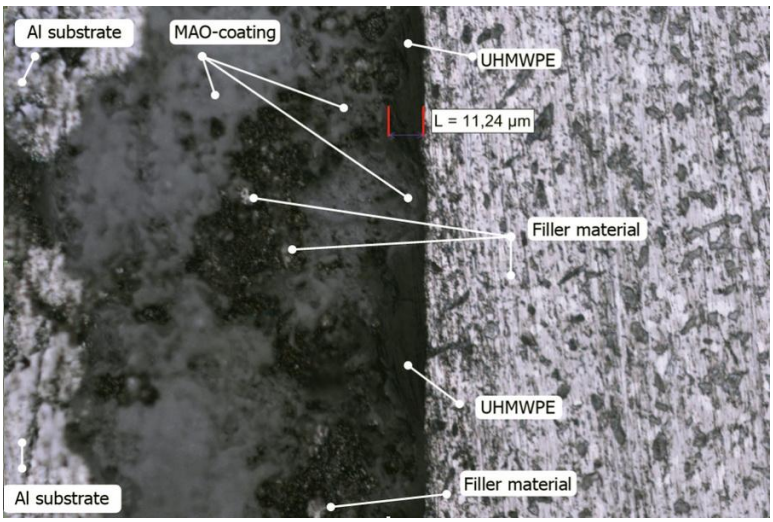


Рис. 2. Шлиф поперечного сечения образца с МДО+СВМПЭ-покрытием после трения.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. Малышеву В. Н., а также к.т.н., доц. Гантимирову Б. М. за помощь в проведении работы.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ В МИКРОСЕКУНДНОМ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Вялый И.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория нестационарных поверхностных процессов, igorvyaly@hotmail.com

1. Введение. Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) – один из наиболее эффективных методов модификации поверхности, который позволяет формировать многофункциональные защитные и декоративные покрытия. ПЭО-слои являются результатом протекания короткоживущих микроразрядов на поверхности металла и состоят из оксидов обрабатываемого металла и компонентов электролита. Обзор научных статей, уделяющих внимание методу плазменного электролитического оксидирования, показал, что значительная часть работ посвящена не только изучению физико-химических свойств формируемых слоев, но и изучению взаимосвязи между формой импульсов тока и структурой, морфологией и свойствами ПЭО- покрытий [1-3].

Анализ опубликованных данных указывает на существенное влияние длительности поляризующего сигнала на качество формируемого покрытия. Было отмечено, что сокращение длительности импульса значительно снижает пористость покрытий, и, соответственно, улучшает их защитные, в том числе антикоррозионные свойства.

Дополнительным преимуществом использования высокочастотного источника питания является возможность увеличения мощности микроразряда при сокращении длительности его воздействия. Это позволяет формировать высокотемпературные фазы оксидов, что обычно приводит к повышению защитных свойств покрытия.

Целью данной работы являлось проведение исследований влияния частоты поляризующего импульсного сигнала на морфологию и защитные свойства ПЭО-покрытий, формируемых на технически чистом титане ВТ1-0.

2. Экспериментальная часть. Для проведения процесса ПЭО были использованы образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0. Предварительная обработка образцов заключалась в шлифовке наждачной бумагой различной зернистости (600, 800, 1200) и промывке в бидистиллированной воде. Для формирования покрытий были использованы два разных источника питания. Первый из них – транзисторный источник тока, который использовали для проведения гальваностатических режимов (образец 1) и потенциодинамических режимов (образец 2) с длительностью импульсов 5 микросекунд. Второй – тиристорный источник питания [4], с помощью которого формировали ПЭО-покрытия в гальваностатическом режиме (образец 3) и потенциодинамическом режиме (образец 4) при длительности импульса 3300 мкс.

Запись амплитудных значений тока и напряжения на электролитической ячейке и определение параметров отдельных импульсов осуществляли с интервалом 0,5 мкс с помощью программного обеспечения автоматизированной системы управления и контроля ПЭО. В качестве электролита использовался водный раствор $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ с концентрацией 10 г/л при pH 11,8-12.

3. Результаты и обсуждение. Оксидирование образцов в гальваностатическом режиме проводили при плотности тока 1 А/см^2. При этом напряжение плавно поднималось до 180 В с ростом толщины оксидной пленки до 2±1 мкм. Продолжение процесса с переходом в режим искрения и пробоя, приводило к дальнейшему росту напряжения до 300 В, по достижении которого процесс завершали. Толщину формируемых покрытий оценивали по СЭМ-изображениям поперечных шлифов. За время оксидирования величина энергии, затраченная на осуществление процесса оксидирования, составляла 52±3 Дж и 25±2 Дж для тиристорного и транзисторного источников тока соответственно. Сформированные покрытия имели толщину 9±2 мкм для тиристорного источника и 12±2 мкм для транзисторного источника. Потенциодинамический режим при увеличении амплитудного напряжения от 0 до 300 В с постоянной скоростью 0,5 В/с проводили в течение 600 с для обоих источников тока. При затраченной энергии 65±3 Дж тиристорного источника тока полученные ПЭО-покрытия обладали толщиной 14±3 мкм. ПЭО-слои с толщиной 17±3 мкм формировались на транзисторном источнике тока при затраченной на оксидирование энергии 33±2 Дж.Морфология ПЭО-покрытий была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1-2).

Анализ СЭМ-изображений (рис. 1, образцы 1, 3), полученных при 300 кратном увеличении, поверхности ПЭО-покрытий показывает, что защитные слои, формируемые в гальваностатическом режиме, имеют поры с преобладающим диаметром менее одного микрометра. Поверхность покрытий, образованных в потенциодинамическом режиме, формируется преимущественно с диаметром пор 3-10 мкм. Для оценки покрытий при 5000 кратном увеличении (рис. 2) были выбраны области с равномерными порами небольшого диаметра. Анализ показывает, что полученные покрытия как в гальваностатическом, так и потенциодинамическом режимах на транзисторном источнике тока (рис.2, образцы 1,2), имеют меньшую пористость (поры диаметром от 100 нм до 2 мкм), по сравнению с покрытиями (рис.2, образцы 3,4), полученными на тиристорном источнике тока (диаметр пор от 100 нм до 5 мкм).

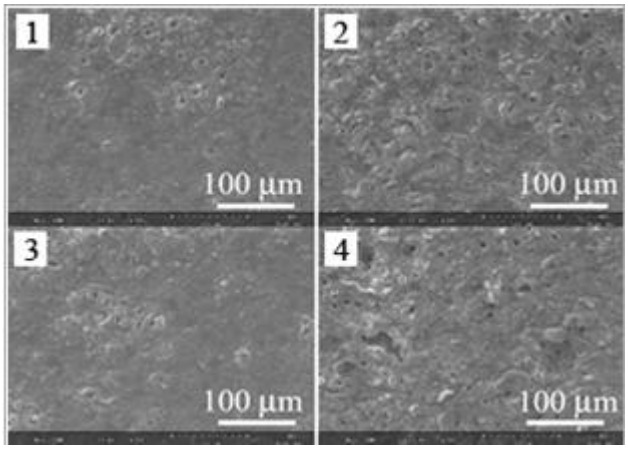


Рис. 1. СЭМ-изображения ПЭО-покрытий (номера образцов соответствуют обозначениям в экспериментальной части)

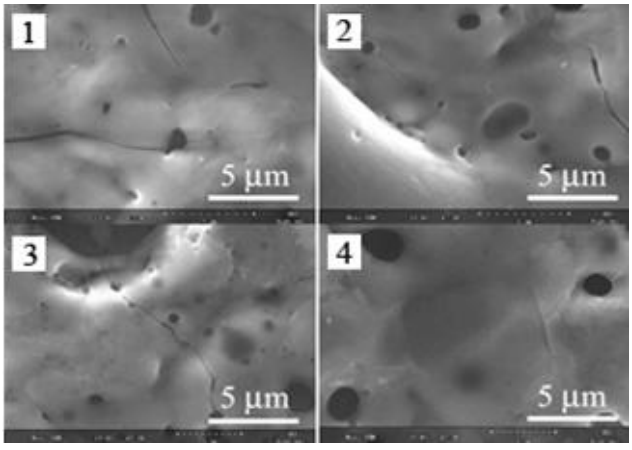


Рис. 2. СЭМ-изображения ПЭО-покрытий (номера образцов соответствуют обозначениям в экспериментальной части)

Микрофотографии поверхности отражают отличительные особенности существующих дефектов в покрытиях, полученных при различных условиях: в гальваностатическом режиме число дефектов в покрытии меньше, чем в потенциодинамическом режиме поляризации. Покрытия, полученные на транзисторном источнике питания, обладают порами, имеющими диаметр менее 100-200 нм. В то же время покрытия, полученные на тиристорном источнике питания, имеют поры диаметром до 2 мкм (в потенциодинамическом режиме). Электрохимические исследования были проведены с целью установления коррозионной стойкости ПЭО-покрытий. Рассчитанные значения токов свободной коррозии покрытий, сформированных на транзисторном источнике питания, составляют $6{,}7 \cdot 10^{-11}$ А/см^2 для образца 1 и $8{,}4 \cdot 10^{-11}$ А/см^2 для образца 2, а для покрытий образца 3 и образца 4, полученных на тиристорным источнике, равны $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ А/см^2 и $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ А/см^2. Анализ потенциодинамических кривых и рассчитанные значения коррозионных параметров показывают, что защитные свойства ПЭО-покрытий, сформированных с использованием импульсов длительностью 5 мкс существенно выше, чем покрытий, полученных при длительности импульса 3300 мкс.

4. Заключение. Проведено исследование процесса плазменного электролитического оксидирования технически чистого титана ВТ1-0 транзисторного источника тока при длительности импульсов 5 мкс и тиристорного источника тока с длительностью импульсов 3300 микросекунд. Анализ электрохимических данных показал увеличение значений поляризационного сопротивления в 2-2,5 раза и уменьшение в 14-14,5 раз токов свободной коррозии для ПЭО-покрытий, сформированных микросекундными импульсами тока, в сравнении с ПЭО-покрытиями, полученными миллисекундными импульсами на тиристорном агрегате.

Установлено, что проведение процесса ПЭО с использованием микросекундных импульсов тока приводит к уменьшению дефектности и снижению пористости покрытий.

Литература

[1] X. Zhang, Z. Yao, Z. Jiang, Y. Zhang, X. Liu. Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply // Corrosion Science. – 2011 – Vol. 53. – P. 2253-2262.

[2] S.P. Sah, E. Tsuji, Y. Aoki, H. Habazaki. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation // Corrosion Science. – 2012 – Vol. 55. – P. 90-96.

[3] W. Mu, Y. Han. Characterization and properties of the MgF_2/ZrO_2 composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation // Surface & Coatings Technology. – 2008 – Vol. 202. – №17. – P. 4278–4284.

[4] S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, A.G. Zavidnaya, S.L. Sinebryukhov, V.S. Egorkin, V. Nistratova, A. Yerokhin, A. Matthews. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. – 2010 - Vol. 204. – №14. – P. 2316–2322.

Автор выражает свою благодарность и признательность за оказанную помощь в проведении исследований и подготовке данной работы д.х.н. проф. С.В. Гнеденкову, д.х.н. с.н.с. С.Л. Синебрюхову, к.х.н. с.н.с. В.С. Егоркину, м.н.с. А.В. Пузю, ведущему инженеру Р.Г. Чижикову.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni–P–SiO_2 НА СТАЛИ

Гончарова А.С.

Беларусь, Белорусский государственный университет, goncharoAS@gmail.com

Цель данного исследования заключалась в изучении возможности и определении условий осаждения Ni–P и Ni–P–SiO_2 покрытий на сталь из гипофосфитного электролита (pH 5,25, $T_{раб}$ 85 ± 2 ºС), содержащего в качестве дисперсной фазы оксид кремния(IV) (от 0.01 до 0.05 моль·дм$^{-3}$)и изучении коррозионной устойчивости стали с композиционным покрытием Ni–P–SiO_2. В качестве подложек использовали сталь (марки 08 ПС), которую перед осаждением обезжиривали ацетоном и обрабатывали в смеси кислот.

На рисунке 1 приведены зависимости изменения массы композиционных пленок Ni–P–SiO_2 на стали от длительности осаждения и концентрации в SiO_2 электролите. Введение в электролит SiO_2 в количестве 0.01 и 0.05 моль·дм$^{-3}$ приводит к уменьшению скорости роста пленок в 1,4 и 1,1 раза в сравнении со скоростью осаждения из гипофосфитного электролита без дисперсной фазы. Такая зависимость, вероятно, связана с адсорбцией частиц SiO_2 на поверхности стали, что лимитирует на начальном этапе (когда роль контактного вытеснения (КВ) существенна: $Ni^{2+} + Fe^0$ ($Ni^0 + Fe^{2+}$) процесс контактного вытеснения железа никелем(II). Увеличение концентрации SiO_2 от 0,01 и 0,05 моль·дм$^{-3}$ (т.е. в 5 раз) приводит к тому, что после 10−15 минут осаждения, когда больший вклад в суммарный процесс вносит химическое восстановление никеля (II) гипофосфит-ионами, а роль КВ становится менее существенной, сами частицы становятся центрами зародышеобразования, благодаря чему возрастает скорость роста покрытий.

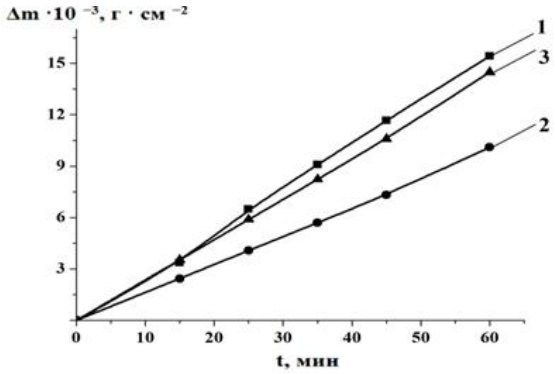


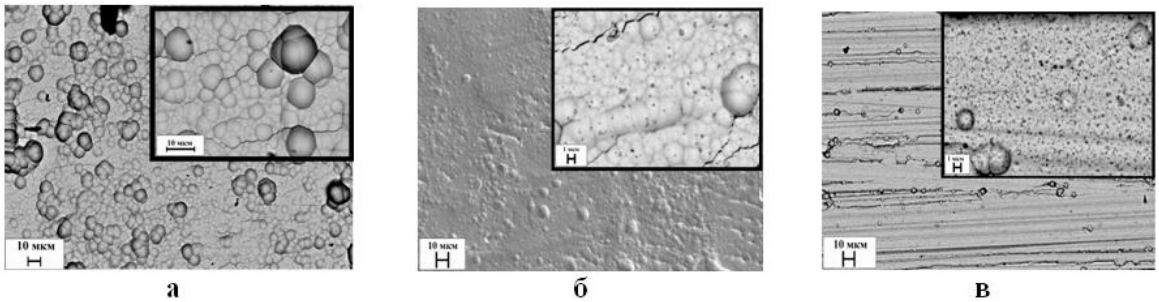
Рис. 1. Зависимость массы пленок Ni–P и Ni–P–SiO_2 от длительности обработки стальных подложек в электролите: 1 – без SiO_2, 2 и 3 – $C(SiO_2)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$ и $C(SiO_2)$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$ соответственно

Подложка	Концентрация SiO_2 в растворе, моль·дм$^{-3}$	*масс. %				*масс. %
		Ni	P	Si	O	SiO_2
сталь	0	96.50±0.2	3.50±0.5	0	0	0
	0,01	94.90±0.5	3.42±0.5	0.79±0.2	0.89±0.1	1,69
	0,05	94.3±0.3	3.68±0.7	1.03±0.3	0.99±0.2	1,92

Таблица 1. Элементный состав покрытий Ni–P и Ni–P–SiO_2, содержание SiO_2 в покрытии

Методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью приставки ROENTEX к сканирующему электронному микроскопу LEO 1420 установлено, что количество SiO_2, соосажденного в никелевое покрытие зависит от концентрации дисперсной фазы в электролите. В электролите с $C(SiO_2)$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$ формируются покрытия с содержанием кремния 0.79 масс.%, что соответствует 1.69 масс. % оксида кремния (IV), в то время как при $C(SiO_2)$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$ получаются покрытия с содержанием кремния 1.03 масс. % или 1.92 масс. % SiO_2.

На рисунке 2 приведены микрофотографии поверхности пленок, полученные на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Морфология поверхности композиционных пленок зависит от концентрации SiO_2 в электролите. В отсутствие SiO_2 формируются покрытия Ni–P с плотной упаковкой зерен округлой формы с размерами 0.87–14.3 мкм. В присутствии SiO_2 в концентрации 0.05 моль·дм$^{-3}$ в электролите формируются покрытия, поверхность которых представлена наиболее мелкими зернами, размеры которых лежат в пределах от 0.80 до 4.4 мкм и единичными агломератами SiO_2 с размерами 0.12–4.4 мкм. В то время как в электролите с концентрацией дисперсной фазы 0.01 моль·дм$^{-3}$ формируются покрытия, поверхность которых представлена зернами со средним диаметром 0.80–5.80 мкм, а также характеризующихся наличием агломератов SiO_2 с размерами 0,19 – 2,31 мкм.



а б в

Рис. 2. ЭМ фотографии поверхности пленок никеля толщиной 10 мкм, осажденных на сталь из электролита без дисперсной фазы (а), при концентрации дисперсной фазы SiO_2 0.01 моль·дм$^{-3}$ (б) и 0.05 моль·дм$^{-3}$ (в)

Из результатов рентгенофазового анализа пленок Ni–P и Ni–P–SiO_2, проведенного на дифрактометре ДРОН-30 с использованием CuKα излучения, установлено, что формирующиеся покрытия рентгеноаморфны. Термообработка покрытий при 400 ºС приводит к формированию кристаллических фаз никеля, фосфида никеля Ni_3P и оксида никеля. Фаза рентгеноаморфного SiO_2 в пленках Ni–P–SiO_2 не обнаружена.

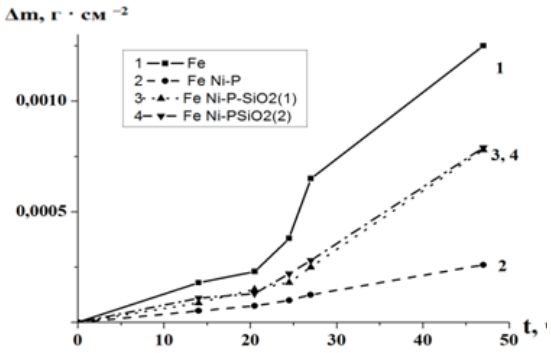


Рис. 3. Зависимость уноса подложек из стали (1) и стали с покрытиями Ni–P (2) и Ni–P–SiO_2 (3 – $CSiO_2$ = 0.01 моль·дм$^{-3}$, 4 $CSiO_2$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$) от длительности обработки в 3% растворе хлорида натрия.

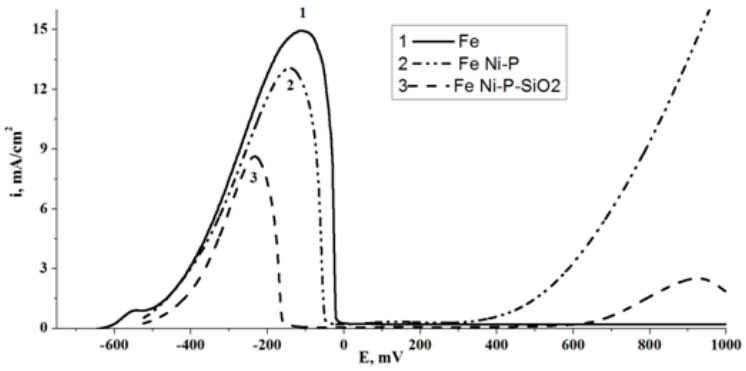


Рис. 4. Анодные ветви вольтамперных кривых, полученные в ацетатном буфере в трехэлектродной включающей вспомогательного – платиновый электрод и х.с.э. сравнения ячейке с рабочими электродами: 1 – сталь, 2 – сталь с покрытием Ni–P, 3 – сталь с покрытием Ni–P–SiO_2 ($CSiO_2$ = 0.05 моль·дм$^{-3}$)

Результаты ускоренных коррозионных испытаний стальных подложек с покрытиями и без показали, что сталь сильно корродирует в 3% растворе NaCl, а покрытия Ni-P и Ni-P-SiO_2 защищают сталь от коррозии. Коррозионная защита стали эффективнее в случае покрытия Ni-P. Результаты электрохимического исследования коррозии в ацетатном буфере свидетельствуют о том, что для стали, покрытой пленками Ni-P и Ni-P-SiO_2, максимальный ток коррозии меньше, чем для стали в 1.1 и 1.7 раз соответсвенно.

Выводы. Установлено, что введение в гипофосфитный электролит никелирования дисперсной фазы SiO_2 позволяет получать практически беспористые покрытия Ni–P–SiO_2 с массовой долей SiO_2 1.69–1.92 масс.%, формирующиеся покрытия являются рентгеноаморфными. Показана возможность использования покрытий Ni-P и Ni-P-SiO_2,осаждаемых химически, для коррозионной защиты стали. Автор выражает благодарность в помощи подготовки экспериментов и обсуждении полученных результатов к.х.н., доц. Врублевской О.Н., к.х.н. Рабчинскому С.М. химического факультета БГУ, проф. кафедры электрохимии МГУ, д.х.н., проф. Цирлиной Г.А.

СОЗДАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ НАНОРАЗМЕРНОГО МАСШТАБА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЩНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Демин А.С.

Россия, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, casha@bk.ru

В настоящее время, в связи с интенсивным развитием нанотехнологий, большой интерес приобретает вопрос о создании модифицированных слоев и синтезе покрытий наноразмерного масштаба [1, 2]. В данной работе представлены результаты по созданию металлических модифицированных поверхностных слоев наноразмерного масштаба, полученные с использованием мощных импульсных потоков ионов дейтерия (с плотностью мощности излучения $q \approx 10^{10} - 10^{11}$ Вт/см^2) и высокотемпературной дейтериевой плазмы (при $q \approx 10^9$ Вт/см^2), генерируемых в установке Плазменный фокус (ПФ) PF-1000. Изучены механические характеристики наружного и внутреннего поверхностного нанослоя (~ 100 нм) полой металлической трубы из хромомарганцевой аустенитной стали. Одновременно исследована возможность использования указанной металлической трубы в качестве функционального образца-мишени для испарения с ее поверхности в процессе облучения элементов стали и последующего их осаждения на медную подложку с целью создания на ней покрытия наноразмерного масштаба.

В процессе экспериментов труба состава 25Х12Г20В была расположена вдоль оси рабочей камеры установки ПФ. На противоположном, наиболее удаленном от анода ПФ «холодном» срезе трубы, была закреплена медная дуга, используемая как модельный материал-подложка (рис. 1).

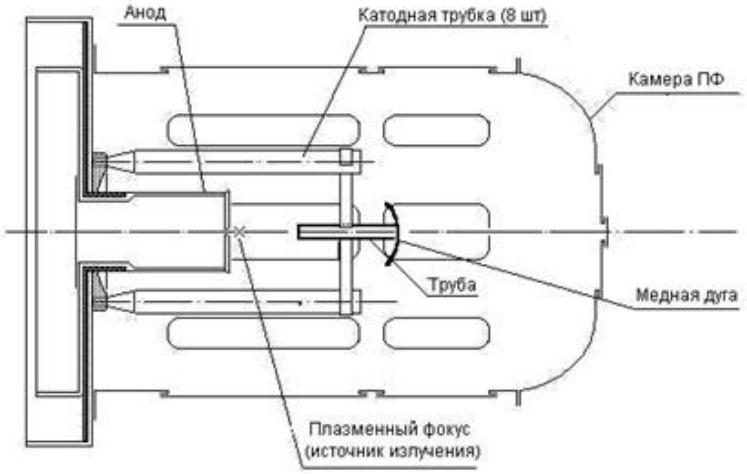


Рис. 1 Схема эксперимента по облучению стальной трубы в установке PF-1000

Показано, что в реализованном режиме облучения импульсная радиационно-термическая обработка материала дополнительно упрочняет поверхностный нанослой шестигранной трубы по сравнению с уровнем его упрочнения до облучения (рис. 2). Доминирующим механизмом упрочнения является структурно-фазовое $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение с образованием мартенситной структуры. Кроме него, на рассматриваемый процесс влияет имплантация в материал высокоэнергичных ионов рабочего газа (с энергией $E_i \geq 100$ кэВ) и плазмы (со средней температурой до 1 кэВ), а также изменение состава облученной поверхности за счет осаждения элементов функциональных материалов, размещенных в камере ПФ.

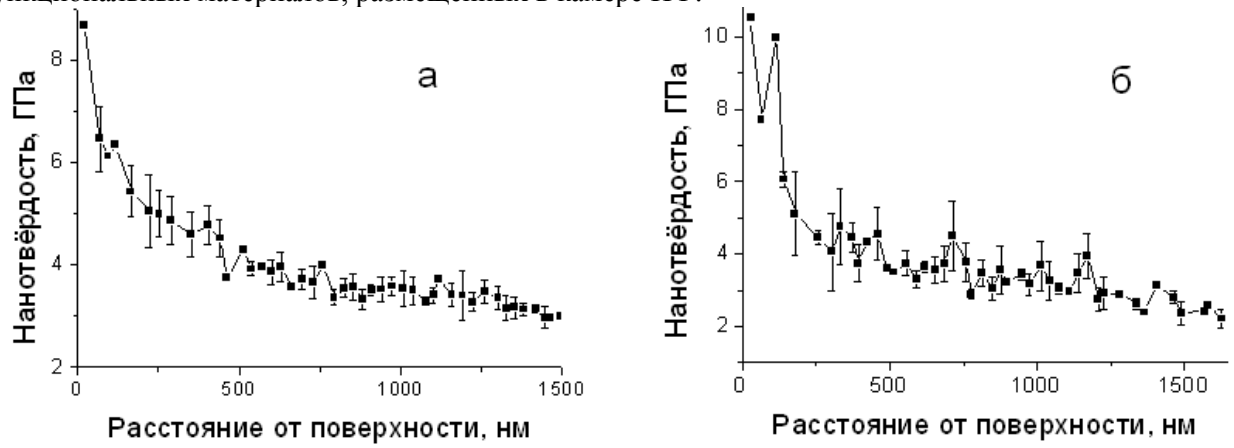


Рис. 2 Изменение нанотвердости с глубиной вблизи наружной (а) и внутренней (б) поверхности трубы 25Х12Г20В после четырех импульсных воздействий

Установлено, что при использовании исследуемой трубы в качестве образца-мишени можно, при ее облучении мощными потоками ионов и плазмы в нано- и микросекундном диапазоне длительности импульса, создавать однородные покрытия наноразмерной толщины посредством испарения и последующего осаждения элементов материала мишени на поверхность медной дуги, закрепленной на холодном участке трубы нормально к падающему потоку энергии (рис.1). Элементный состав покрытия, осажденного на Cu-дугу, является однородным и состоит из Fe, Cr, Mn, Si, V – элементов, входящих в состав облученной стальной трубы. Осажденное на медную подложку покрытие модифицирует поверхностный слой и способствует его упрочнению более чем в два раза (рис. 3). При этом наиболее резкое изменение нанотвердости и модуля Юнга наблюдается в нанослое толщиной $\leq$ 100 нм.

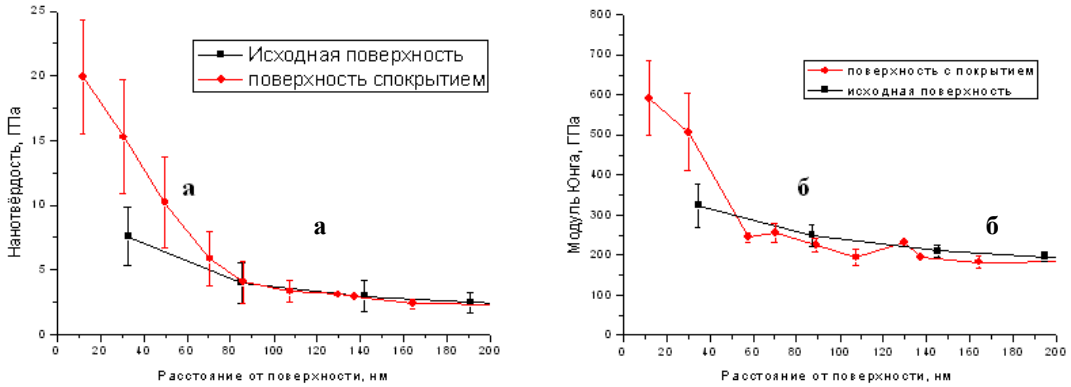


Рис.3 Изменение нанотвердости (**а**) и модуля Юнга (**б**) по глубине нанослоя на облученной поверхности Cu-дуги, закрепленной на стальной трубе состава 25Х12Г20В, после четырех импульсных воздействий потоков ионов дейтерия и *ДП* в установке ПФ

Данный метод создания покрытий является альтернативным по отношению к распространенному способу осаждения покрытий с использованием установок ПФ посредством испарения электронным пучком материала анода и последующего осаждения испаренного вещества на мишень, расположенную в катодной зоне [3].

В целом, показано, что установка ПФ является эффективным устройством для модифицирования поверхностных слоев наноразмерной толщины мощными ионно-плазменными пучками, а также для синтеза однородных многокомпонентных нанослоев-покрытий посредством осаждения на подложку элементов, испаряемых плазмой при облучении образца-мишени.

Работа поддержана Международным Агентством по Атомной Энергии (гранты IAEA CRP №№:14526, 14540, 16532) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант №.10-08-00333-а).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф. В.А. Грибкову, а также д.ф.-м.н. В.Н. Пименову и к.ф.-м.н. С.А Масляеву за консультации при выполнении данной работы.

Литература

1. Иванов Л.И., Пименов В.Н., Грибков В.А. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с материалами. Физика и химия обработки материалов, 2009, №1, 23 – 37.

2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.

3. Zhang T., Lin J., Patran A., Wong D. et al. Optimization of a plasma focus device as an electron beam source for thin film deposition. Plasma Sources Sci. Technol., 2007, **16**, 250 – 256.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ γ-Al_2O_3, ПОЛУЧЕННЫЕ СУСПЕНЗИОННЫМ СПОСОБОМ НА ТИТАНЕ

Дробаха Г.С.

Россия, ИМЕТ РАН, drgr81@mail.ru

В настоящей работе объектом исследований являлись покрытия из γ-Al_2O_3, полученных из водной суспензии бемита [1] на обезжиренных и прокаленных при 700 – 800 ^oC (рис. 1) титановых пластинах марки ВТ1-0 [2,3] размером 20 х 20 х 2 мм. Исследовали микротвердость покрытий методом Кнупа на аншлифах γ-Al_2O_3/TiO_2-Ti по нормали к плоскости шлифа, топографию поверхности методом СЭМ, толщины оксидных слоев металлографическим методом. Установлено, что покрытия, полученные по разработанной методике, обладают достаточной для целей имплантологии микротвердостью и адгезией (рис. 1), но не отличаются сплошностью (рис. 2). Однако структура растрескивания покрытий является регулярной с частотой, зависящей от состава суспензии, толщины слоя и параметров сушки. Лучшие образцы обладали микротвердостью от 60 до 20 НК на расстояниях соответственно от 10 до 60 мкм от наружной поверхности покрытия при толщине покрытия 70-100 мкм.

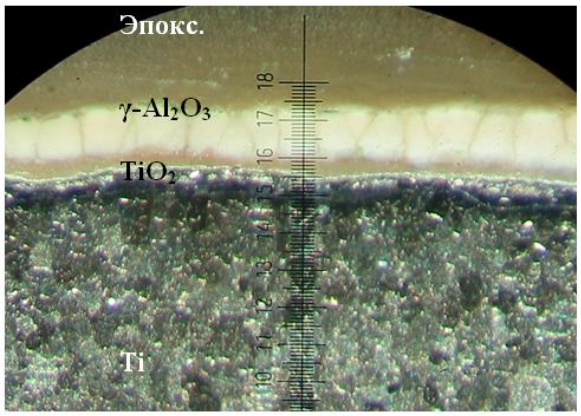


Рис. 1. Аншлиф образца γ-Al_2O_3/TiO_2-Ti

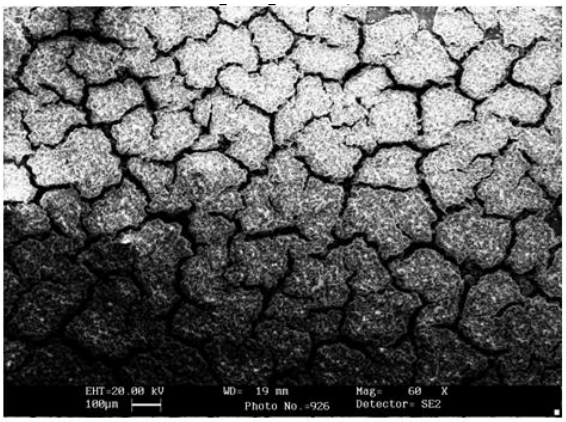


Рис. 2. СЭМ-фото поверхности образца γ-Al_2O_3/TiO_2-Ti

Полученные данные могут быть использованы при разработке высокопористых покрытий на инертных металлических носителях из титана и его сплавов применяемых в медицинских целях для замены костных дефектов при имплантации [4-7].

Работа была выполнена по планам НИР лаб. 27 ИМЕТ РАН.

Автор выражает благодарность адемику Солнцеву К.А, к.х.н. Дробаха Е.А., к.т.н. Федотову А.Ю., Воркачеву К. Г. и Рошаль Н.Т.

Литература

1. RU 2278281 C1. 04.12.2006.

2. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Закономерности формирования структуры С-слоя, образующегося при синтезе рутила в процессах высокотемпературного окислении массивных титановых преформ. /Перспективные материалы./ 2010. № 1. С. 5-9.

3. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.//Металлургия/ 1981.С.

4. US 6,210,807 B1, 03.04. 2001

5. RU 2385740 C1, 10.04.2010

6. RU2314787 C1, 20.01.2008

7. RU 2361623 C1, 20.07.2009

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ЕГО КАРБИДОВ

Душик В.В.

Россия, Москва, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, v.dushik@gmail.com

В настоящее время, в связи с совершенствованием производственного и промышленного оборудования химического и нефтегазового комплекса, возникает ряд проблем, которые связаны с защитой наиболее ответственных и дорогостоящих узлов от интенсивного абразивного и коррозионного износа. Данные проблемы могут быть решены посредством нанесения твердых и коррозионностойких композиционных покрытий на поверхность защищаемых изделий. Метод химического газофазного осаждения слоёв системы W-C позволяет формировать нанокомпозитные и наноструктурные твердые и сверхтвердые покрытия на основе вольфрама и его карбидов.

В докладе предложен низкотемпературный (T = 400…600 °C) метод химического газофазного осаждения вольфрама и его карбидов из фторсодержащей среды, который может быть описан брутто-реакцией (1):

$$WF_6 + H_2 + C_3H_8 \rightarrow W_xC_y + HF \qquad (1)$$

Обсуждается механизм химических превращений, имеющих место в системе $WF_6 + H_2 + C_3H_8$, который приводит к синтезу вольфрама и его карбидов, а также механизм образования наноструктурных состоянии в формируемых слоях.

Представлен широкий спектр покрытий, полученных методом химического газофазного осаждения, которые условно разделены на два типа (см. рис. 1): композитные слои на основе вольфрама с наноразмерными включениями карбидов вольфрама и слои индивидуальных карбидов

вольфрама и их комбинаций. Слои первого типа обладают регулируемой в интервале от 5 до 20 ГПа микротвердостью и высокой прочностью и трещиностойкостью. Слои второго типа обладают высокой твердостью (29…40 ГПа), и износостойкостью.

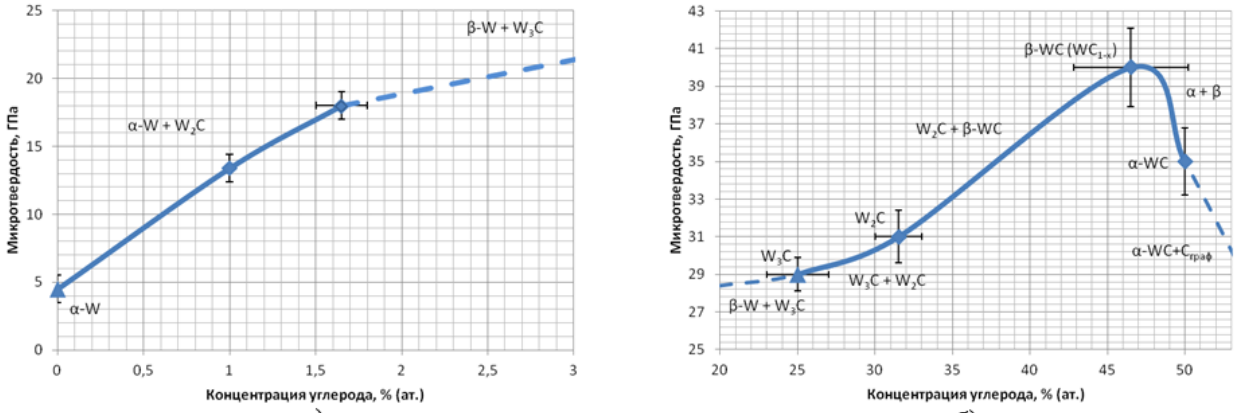


Рис. 1. Микротвердость слоев системы W-C в зависимости от содержания углерода: а) микротвердость композитных слоев на основе вольфрама, б) микротвердость карбидов вольфрама и их комбинаций.

Изучена структура слоев первого и второго типа. Слои первого типа представляют собой нанокомпозиты, состоящие из матрицы вольфрама с размером кристаллитов порядка 3-5 мкм и наноразмерных (2-3 нм) включений карбидов вольфрама (рис. 2а). Концентрация и размер этих включений определяют механические свойства покрытия. Слои второго типа обладают микро- (рис. 2б) или наноструктурой (рис. 2в), с размером зерен от 0,5 мкм до 3 нм, которые обусловливают повышенную микротвердость полученных карбидных слоев.

Представлены результаты испытаний полученных покрытий на абразивный износ и коррозионную стойкость в растворах минеральных кислот.

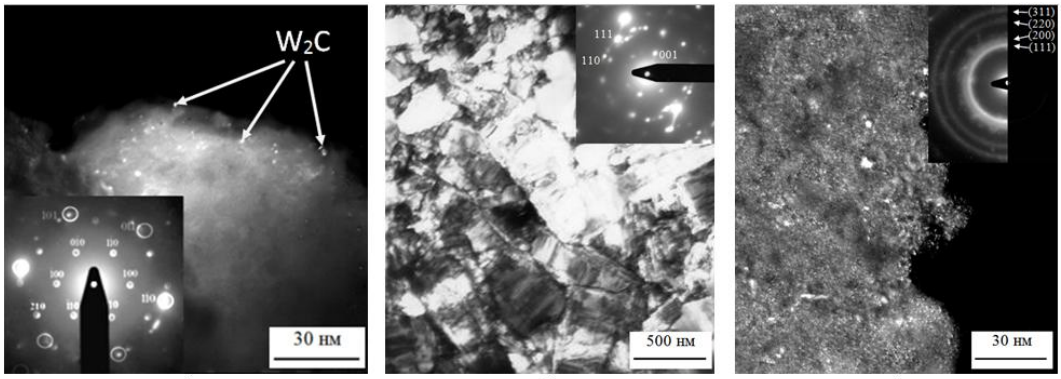


Рис. 2. ПЭМ изображения структур твердых слоев системы W-C: а) твердый нанокомпозит на основе вольфрама; б) полукарбид вольфрама W_2C; в) кубический монокарбид вольфрама WC_{1-x}.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Лахоткину Ю. В. и к.ф-м.н. Рожанскому Н. В. за помощь в проведении данного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-08 00529а.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК ZnO:(Li, Mn), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Журавлёва А.С.

Россия, НИ ИрГТУ, zhuravlyova-alina@yandex.ru

Разработка и исследование новых тонкопленочных материалов диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых пленок на основе оксида цинка вызван тем, что этот материал

обладает рядом существенных достоинств [1]. Вследствие своей уникальности тонкие пленки оксида цинка представляют собой чрезвычайный интерес, как для фундаментальной науки, так и для прикладной – на их основе возможно создание нового поколения устройств спинтроники, использующих спиновую степень свободы наряду с зарядовой.

Актуальность представленной работы также определяется важностью вопросов, касающихся природы и причин возникновения ферромагнетизма при комнатной температуре в полупроводниковых пленках оксида цинка. Как отмечается в обзорах [2, 3], наличие или отсутствие высокотемпературного ферромагнетизма у оксида цинка контролируется дефектами кристаллической структуры и его причины остаются во многом непонятными.

Отметим, что для получения пленок оксида цинка используются различные методы. Импульсное лазерное напыление имеет ряд преимуществ, а именно напыление происходит при более высоком парциальном давлении кислорода, температура кристаллизации пленок оказывается ниже из-за высокой энергии частиц в лазерной плазме, существенно упрощается технология введения легирующих добавок [4].

Данная работа посвящена отработке технологии получения методом импульсного лазерного напыления тонких пленок оксида цинка n- и p- типа, легированных Li и Mn, и исследованию их кристаллических, электрических и магнитных свойств.

Для получения пленок высокого качества были подобраны оптимальные режимы напыления. Синтез пленок $Zn_{(1-x)}Li_xO$ (x=0÷6%), $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ (x=0÷8%) проводился на подложки оксида алюминия Al_2O_3 (c-plane, 330 μm) методом импульсного лазерного напыления (установка PLD-450A). Подложки были предварительно химически очищены по 5 минут в ацетоне (99,5%), этаноле (99,8%), дистиллированной воде, затем высушены и несколько секунд обработаны азотом. Камера откачивалась с помощью термомолекулярного насоса до давления $4.2*10^{-3}$ Па. Для напыления был использован эксимерный лазер (KrF-248нм.) с энергией 300 mJ и частотой 2 Гц. Расстояние мишень-подложка составляло 80 мм. Подложка располагалась на нагревателе, температура которого была 500^{o}C. В качестве буферного газа использовался кислород, давление которого менялось от 0 до 1 Па. После напыления некоторые пленки были отожжены 10 минут в атмосфере аргона при температурах 700^{o}C и 900^{o}C.

Для подтверждения качества полученных пленок были проведены количественный элементный анализ образцов и анализ распределения элементов в пленке, подложке и на их границе методами масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) (рис.1) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также рентгенодифракционный анализ их кристаллической структуры. На примере дифрактограмм нескольких пленок, легированных Li и Mn, представленных на рис. 2., показано образование единственной фазы ZnO с преимущественной ориентацией вдоль оси c (002), что подтверждает хорошо текстурированный рост методом импульсного лазерного напыления. Толщины пленок, измеренные анализатором поверхности TENCOR p-10, равны 200-250нм.. Исследовались морфология пленок с помощью атомно-силового микроскопа MultiMode с контроллером Nanoscope V , а также их фотолюминесценция. Для определения типа проводимости пленок были проведены измерения Холла. Магнитные и электрические характеристики были получены с помощью PPMS 9000 и Cryostat.

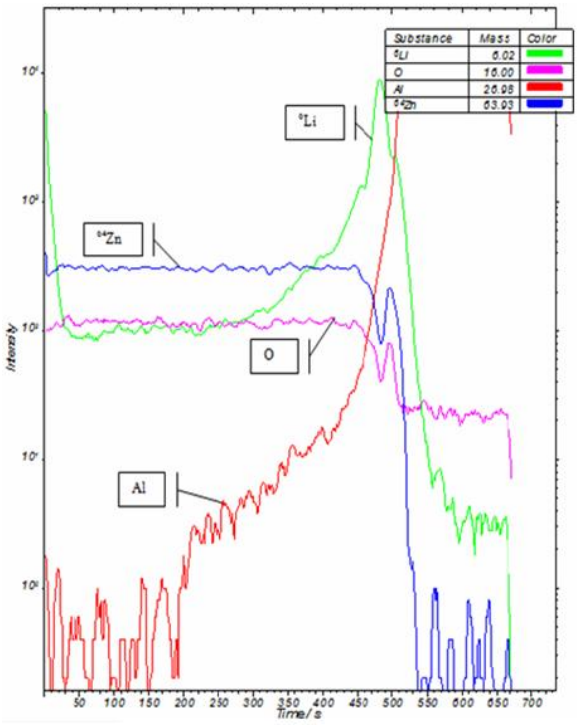


Рис.1 РФЭС $Zn_{0,94}Li_{0,06}O$, P_{02}=0Па

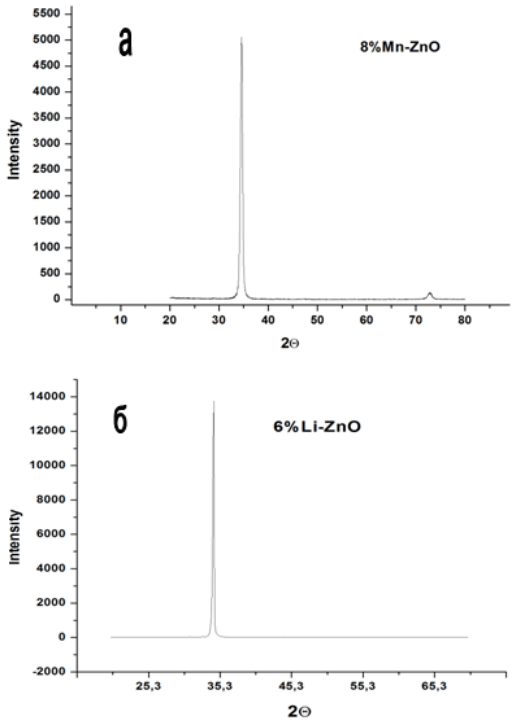


Рис.2 Дифрактограммы пленок а) $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$, б) $Zn_{0,94}Li_{0,06}O$

По данным экспериментов построены зависимости магнитного момента от величины приложенного магнитного поля, которые четко указывают на наличие ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре (T_R) в пленках ZnO, легированных Li и Mn. Основываясь на этих результатах, была выдвинута теория, объясняющая существование ферромагнетизма при T_R в системах $Zn_{(1-x)}Li_xO$ (x=0÷6%), $Zn_{(1-x)}Mn_xO$ (x=0÷8%). Кроме того, в работе было изучено влияние условий синтеза пленок (давление кислорода P_{02}, температура отжига T_{ann}) на магнитный момент тонких пленок.

Наиболее важным результатом работы стало обнаружение особенности на кривых сопротивления в диапазоне малых полей и сильного отрицательного магнетосопротивления (рис.3) при низких температурах в пленках ZnO, легированных Mn (до 8%), что представляется возможным объяснить в рамках теории двойного обменного взаимодействия [5].

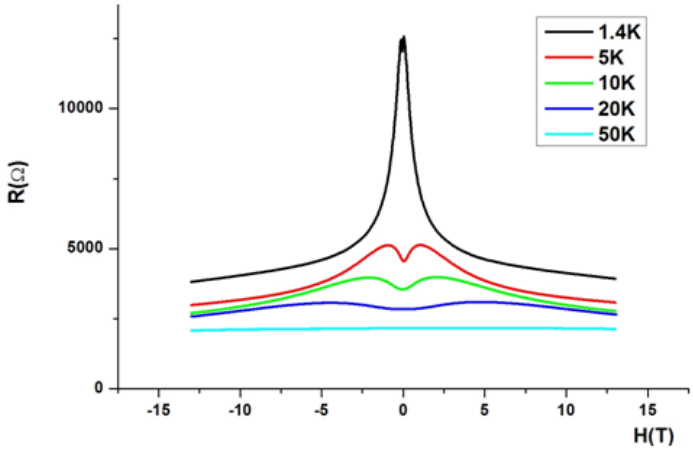


Рис.3 Магнетосопротивление $Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$ в перпендикулярном пленке магнитном поле

Автор выражает благодарность научному руководителю – Шнейдеру Александру Георгиевичу (к.ф.-м.н., начальник отдела синтеза наноструктур ФТИ ИрГТУ), а также профессорам Рольфу Уолтеру Лорц (HKUST, Hong Kong), Антонио Руотоло (City U, Hong Kong) и Френсису Линг (HKU, Hong Kong).

Список литературы:

1.Л.С. Паршина, автореферат диссертации, специальность ВАК РФ: 05.27.03, 2011

2.M. D. McCluskey, S. J. Jokela, J. Appl. Phys., № 106, 071101, 2009

3.T. Dietl , Nature Materials, №9, p. 965–974, 2010
4.А.Н. Жерихин , Квантовая электроника, т.33, №11, с. 975-980, 2003
5.Ю.А. Изюмов, Ю.Н. Скрябин, Успехи физических наук, т.171, №2, с. 121-148, 2001

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПАВ

Заскокина Л.О.
Россия, Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, olegovna.lyubov@mail.ru

Силикатные пленки находят применение в таких областях как фотоника, оптоэлектроника, микроэлектроника [1]. Они широко используются как противоизлучательные и противоотражающие покрытия с низким показателем преломления. Кроме того, они обладают многими важными техническими свойствами, такими как отличной теплоизоляцией, относительно низким значением диэлектрической постоянной, высоким порогом лазерного разрушения [2].

Объектами исследования служили силикатные матрицы на основе фенилтриэтоксисилана (PhTEOS) [3]. Жидкокристаллические системы получены на основе неионогенных поверхностно-активных веществ: монододециловый эфир декаэтиленгликоля - $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ($C_{12}EO_{10}$), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ($C_{12}EO_4$), поли (этилен гликоль) – блок – поли (пропилен гликоль) – блок – поли (этилен гликоль) (PEO_2 - PPO_{30} - PEO_2)в присутствии растворителей (этиловый спирт и вода) [4].

Синтез силикатной матрицы состоял из 2 стадий. На первой стадии происходил гидролиз силиката с образованием гидроксисиликата при взаимодействии молекулы силиката с водой. На второй стадии конденсацию, которая может проходить по 2 путям: 1) конденсация между 2 молекулами гидроксисиликата с выделением молекулы воды; 2) конденсация между молекулой силиката и гидроксисиликата, в результате образовывалась непрерывная сетка.

Лиотропная жидкокристаллическая фаза была получена на основе неионных ПАВ и воды. Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) – по наблюдаемым текстурам устанавливали тип мезофазы и температуры фазовых переходов. В системах на основе $C_{12}EO_{10}$ получена гексагональная мезофаза, в образцах, содержащих $C_{12}EO_4$, ламеллярная мезофаза (рис.1). Силикат вводился в жидкокристаллическую матрицу, где встраивался между мицеллярных агрегатов, при исследовании многокомпонентных систем в поляризованном свете наблюдалась текстура, как и в исходной жидкокристаллической фазе.

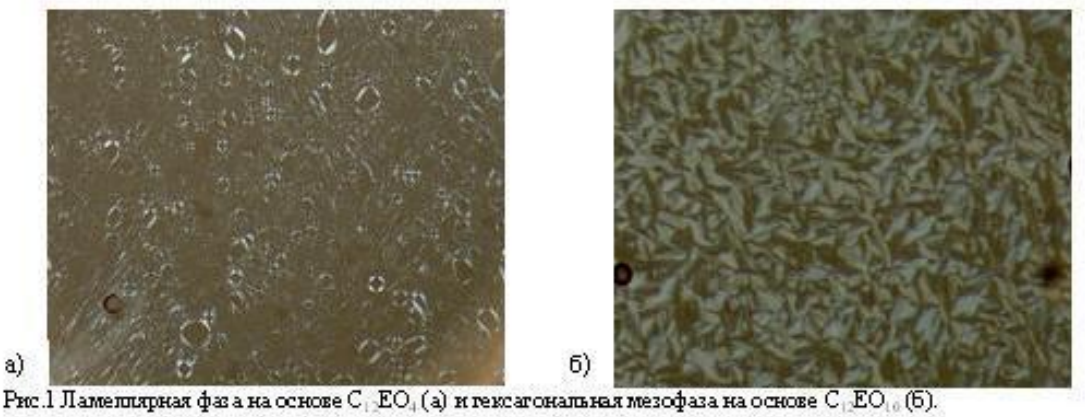


Рис.1 Ламеллярная фаза на основе $C_{12}EO_4$ (а) и гексагональная мезофаза на основе $C_{12}EO_{10}$ (б).

Нанокомпозитные пленки были получены методом spin coating. Данный метод позволяет контролировать толщину пленки, кроме этого происходит равномерное распределение образца на подложке. После термообработки пленки имеют следующий вид (рис.2), размер пор составил 2-3 мкм.

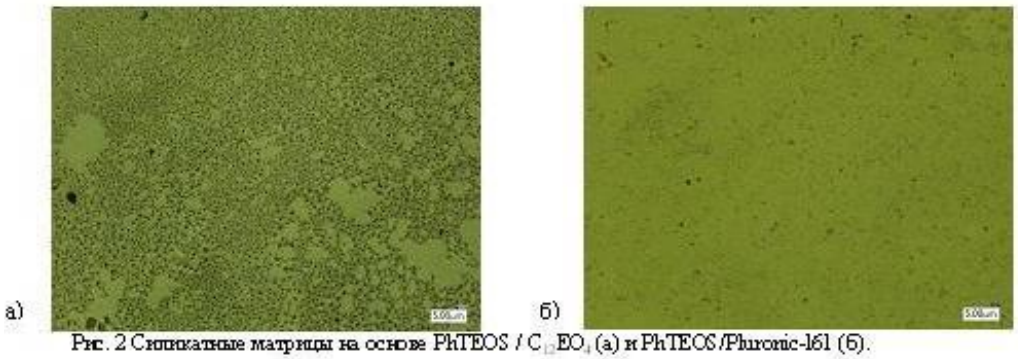


Рис. 2 Силикатные матрицы на основе PhTEOS / $C_{16}EO_{10}$ (а) и PhTEOS/Pluronic-l61 (б).

Варьируя тип мезофазы при введении в них силиката и последующего отжига возможно получение темплатов различной организации с регулируемыми характеристиками такими, как размер, упорядоченность пор, однородность распределения по размеру.

Соавторы работы - Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31405 мол_а.

Ссылки

[1] S. Nagarajan , M. Li , R. A. Pai , J. K. Bosworth , P. Busch , D.-M. Smilgies , C. K. Ober, T. P. Russell and J. J. Watkins, "An Efficient Route to Mesoporous Silica Films with Perpendicular Nanochannels" Adv. Mater., (2007), 29(2), 246-251.

[2] J. K. Kim, J. K. Park and H. K. Kim, Preparation of a nano-porous silica aerogel and its application to a bio-conversion process, Res. Proces.(2006),53, 3-5.

[3] *В.И. Марголин., В.А. Жарбеев., В.А. Тупик* Физические основы мик-роэлектроники из-во: Академия, 2008 – 400 с.

[4]*В.В. Осипова, Л.О. Заскокина, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов*, Вестник Казанского технологического университета, 15, 29-30, (2012).

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ СПЛАВА Ni-20%Cr

Иванников А. Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, ivannikov-a@mail.ru

В ходе плазменного напыления с насадком на подложке фиксируются частицы в виде дисков с толщиной 3-10 мкм, которые охлаждаются со скоростью до 10^8 K/c, что приводит к формированию неравновесной структуры с возможностью формирования нано – и аморфной структуры. Внутренний объем этих частиц имеет высокие механические свойства, определяемые микротвердостью при малых нагрузках. Наличие остаточной пористости и недостаточной когезионной прочности между частицами не позволяет реализовать эти механические свойства во всем объеме покрытия [1]. Для повышения плотности, увеличения когезионной прочности покрытий и сохранения преимуществ быстро закаленной структуры использование электромеханической обработки (ЭМО) наиболее рационально и позволяет фиксировать, развивать тонкую структуру, полученную в процессе плазменного напыления [2, 3].

В данной работе исследовали сплав Ni-20%Cr, имеющий высокий уровень пластических свойств, относительную деформацию до разрушения 50%, низкий предел текучести 80 МПа и относительно высокий предел прочности на растяжение, 700 МПа. Такие механические свойства благоприятны для электромеханической обработки, поскольку в покрытии возможна релаксация остаточных напряжений растяжения, что позволяет считать его модельным материалом для изучения процессов термопластического уплотнения и упрочнения плазменных покрытий.

Для определения сдвиговой прочности наносили покрытия толщиной 0,5 мм на цилиндрические образцы диаметром 19,4 мм. После напыления один образец упрочнялся ЭМО (плотность тока 400 А/мм^2, скорость обработки 3,4 м/мин, подача 0,2 мм/об, давление 1000 МПа), другой – оставался без упрочнения для сравнительного анализа. В покрытии выполнялись две кольцевые проточки на всю толщину покрытия так, чтобы образовался буртик (поясок) из покрытия шириной от 1 до 3 мм, ширину буртика определяли эмпирически. Этот размер зависел от величины сдвиговой прочности

покрытия. При оптимальной ширине буртика сдвиг происходил по границе подложка покрытие или около неё, параллельно ей. При ширине буртика большей оптимальной сдвиг покрытия начинался по границе раздела и потом под углом 45° выходил на свободную поверхность покрытия. Последний вариант сдвига затруднял точный подсчет сдвиговой прочности. Измерение ширины буртика проводили на инструментальном микроскопе. Далее проводили испытание на сдвиг, выполняли соответствующие расчеты и повторяли эксперимент на новом участке покрытия, предварительно сделав кольцевую проточку (на образце выполняли 10-12 измерений).

При определении прочности на растяжение учитывали большую контактную нагрузку от ролика на покрытие в ходе ЭМО, поэтому в ИМЕТ РАН разработали специальную конструкцию образца (рисунок 1), состоящую из двух цилиндрических частей 1, скрепленных до обработки ЭМО болтовой стяжкой 2. На собранный образец наносится покрытие 3. На части образцов провели ЭМО (в данном исследовании 2 образца с режимом ЭМО: плотность тока 400 А/мм^2, скорость обработки 3,4 м/мин, подача 0,2мм/об, 1000 МПа), другую – оставили не упрочненной для сравнительного анализа (один образец).

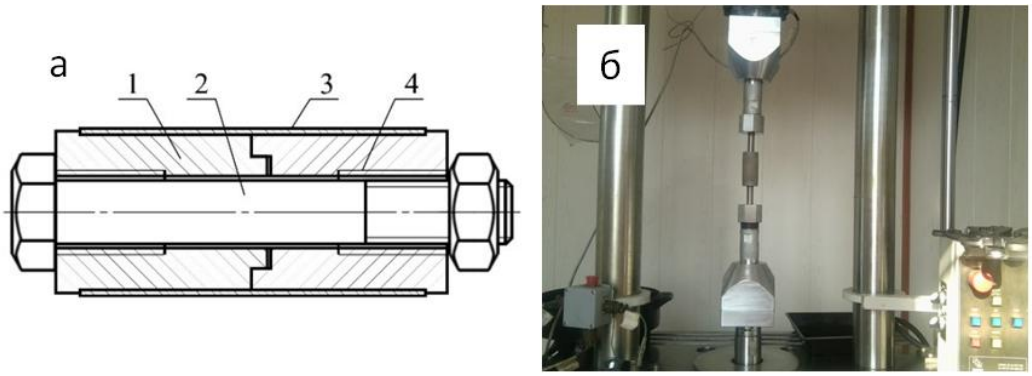


Рис. 1 Схема (а) и общий вид (б) образцов для испытания плазменных покрытий на растяжение

Таблица 1.

Микротвердость, прочность на растяжение и сдвиг покрытия после ЭМО

Вид покрытия	Прочность на растяжение, МПа	Прочность на сдвиг, МПа	Микротвердость, МПа (при 200 г) [4]
Исходное	85	40 – 70	1932 (±290)
После ЭМО*	300, 310	183 (±38)	2800 (±300)

*- плотность тока 400 А/мм^2, скорость 3,4 м/мин, подача 0,2 мм/об, давление 1000 МПа.

Результаты исследования (таблица 1) микротвердости, прочности на растяжение и сдвиг показали, что после ЭМО на режимах с плотностью тока 400 А/мм^2 происходит увеличение прочности на растяжение с 85 МПа у исходного плазменного покрытия до 300, 310 МПа у покрытия после ЭМО. Прочность на сдвиг повышается с 40-70 МПа до 183 (±38) МПа, а микротвердость с 1932 до 2800 МПа.

Трехкратное повышение прочности на растяжение связанно с прохождением процессов сварки в твердой фазе, а также, вероятно, оксинитридным упрочнением по границам частиц. Оценивая прочность покрытия по величине микротвердости можно воспользоваться эмпирической формулой из сопротивления материалов, прочность покрытия равна $\sigma = H200/3$. Тогда для покрытия после ЭМО с микротвердостью 2800 МПа имеем $\sigma=2800/3=933$ МПа, а экспериментально получено 300±10МПа, что в 3 раза меньше чем расчетная величина. Такая разница в прочности на растяжение связанна, по-видимому, с тем, что в покрытии после ЭМО наиболее слабым звеном на растяжение является оксидный слой по границам частиц, а также наличие остаточной пористости. Поэтому прочность покрытия на растяжение в 3 раза меньше чем у монолитного материала.

Рост прочности покрытия на сдвиг с подложкой с 40-70 до 183 (±38) МПа связан с выделением большого количества тепла на их границе в результате прохождения переменного тока низкого напряжения и большой плотности, а также под действием сжимающих напряжений от упрочняющего ролика. Поэтому по их границе происходит сваривание покрытия и поверхности подложки.

Полученные результаты о повышении механических свойств покрытия можно рассмотреть с более общих соображений, ЭМО это одна из разновидностей твердофазного соединения материалов. Наиболее важными параметрами такого процесса являются: температура, удельное давление в зоне соединения и время их действия. В проведенных экспериментах было достигнуто эффективное соотношение этих параметров, что привело к повышению прочности на растяжение и сдвиг в три раза.

Выражаю благодарность руководителю и коллегам по работе: зав. лаб. «Физикохимия и технология покрытий» ИМЕТ РАН, д.т.н. В. И. Калите, с.н.с., к.т.н. Д. И. Комлеву, сотрудникам кафедры «Сопротивление материалов» ВолгГТУ, проф., д.т.н. В. П. Багмотову, доц., к.т.н. И.Н. Захарову.

Работа выполнена при поддержке фонда ведущих научных школ РФ (грант НШ-854.2012.3) и гранта РФФИ № 11-08-00068, № 12-08-00001, № 12-08-31094-мол_а.

Библиографический список

1. Калита В.И., Комлев Д.И. «Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой» М. Издательский Дом Библиотека. 2008 г. – 400 с.

2. В.П. Багмутов, В.И. Калита, И.Н. Захаров, С.Н. Паршев. Исследование структуры и механических свойств плазменных покрытий после электромеханической обработки. Физхом. 2007, № 3, с. 22 - 28.

3. Structure and microhardness of plasma coatings hardened by nanoparticles after electrochemical treatment / В.П. Багмутов, В.И. Калита, И.Н. Захаров, А.Ю. Иванников, Е.Б. Захарова // Steel in Translation. - 2009. - Vol. 39, № 10. - С. 870-877.-Англ.

4. Иванников, А.Ю. Исследование микротвердости плазменного покрытия из сплава Ni-20%Cr после электромеханической обработки / А.Ю. Иванников // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. матер. VIII Российской ежегодной конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов (23-26 октября 2012.) / Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН [и др.]. - М., 2012. - С. 466-467.

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2 И SiO_2 В СОСТАВ ПЭО–ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 НА ЕГО ФУНЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Имшинецкий И.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, лаборатория нестационарных поверхностных процессов, igorimshin@gmail.com

1. Введение. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), активно изучаемый и эксплуатируемый в промышленной практике многих стран, позволяет значительно расширить область практического использования металлов и сплавов, модифицируя их поверхность. ПЭО-покрытия, обладая хорошей адгезией к подложке и развитой поверхностью, могут служить основой для создания композиционных слоев. Одним из современных способов модификации поверхности, развиваемых в последнее время, является введение наночастиц в состав электролита для плазменного электролитического оксидирования. Такой подход позволяет расширить комплекс практически значимых физико-химических свойств (антикоррозионных, антинакипных, износостойких, магнитных) [1] фомируемых ПЭО-слоёв.

2. Экспериментальная часть. Наночастицы оксидов циркония (ZrO2) и кремния (SiO2) являются продуктами синтетических работ, проводимых академиком Ю.В. Цветковым в Институте металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова. Частицы добавлялись в деионизированную воду и подвергались ультразвуковому диспергированию на приборе Bandelin HD 3200. Размер частиц в получившихся суспензиях измеряли на универсальном анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) методом динамического светорассеяния.

Для получения электролита, 100 мл суспензии наночастиц ZrO2 и SiO2 концентрацией 40 г/л вводили в 900 мл раствора Na2SiO3 и NaF [2,3]. Полученный электролит использовался для плазменного электролитического оксидирования образцов сплава магния МА8 в биполярном режиме, как описано в [2].

Образцы с покрытием подвергались комплексному исследованию: рентгенофазовому анализу на приборе D8 ADVANCE (Bruker),а также проводилось измерение коррозионной стойкости покрытий методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации с использованием VersaSTAT MC (Princeton applied research) [4]. Для электрохимических исследований использовался 3% раствор NaCl. Измерения проводились на площади 1 см2. Трибологические свойства исследовались на Tribometer TRB (CSM Instruments).

3. Результаты и обсуждение. При использовании наночастиц в процессе плазменного электролитического оксидирования необходимо уделять особое внимание методам приготовления суспензий. Агрегация наночастиц может приводить к образованию небольших по размеру

агломератов, которые седиментационно неустойчивы в электролитах. Также необходимо, чтобы частиц имели отрицательное значение электрокинетического потенциала, чтобы под действием электрического поля они двигались к аноду и встраивались в покрытие.

С помощью анализатора размера и заряда частиц было установлено, что добавление анионактивного ПАВ в водный электролит обеспечивает частицам суспензии отрицательное значение электрокинетического потенциала и уменьшает разброс показателей размера частиц и дзета-потенциала.

Из анализа рентгеновских дифрактограмм следует, что введение в состав электролита наноразмерных частиц ZrO2 приводит при плазменном электролитическом оксидировании сплава магния МА8 к внедрению в состав поверхностных слоев частиц в исходном состоянии. Методом рентгенофлуоресцентного анализа, было установлено, что покрытия являются негомогенными. Содержание в них циркония варьируется от 0,3 до 2 ат. %.

Морфология покрытий, формируемых с использованием наночастиц ZrO_2 и SiO_2, существенно отличается (рис. 1). В случае использования наночастиц оксида кремния поверхность более бугристая и развитая (рис. 1 а) по сравнению с поверхностью, покрытий, в состав которых входят наночастицы оксида циркония (рис. 1 б). Как показали трибологические испытания, покрытия полученные с использованием наночастиц, имеют более низкий коэффициент трения и разрушаются позднее покрытий полученных в базовом электролите.

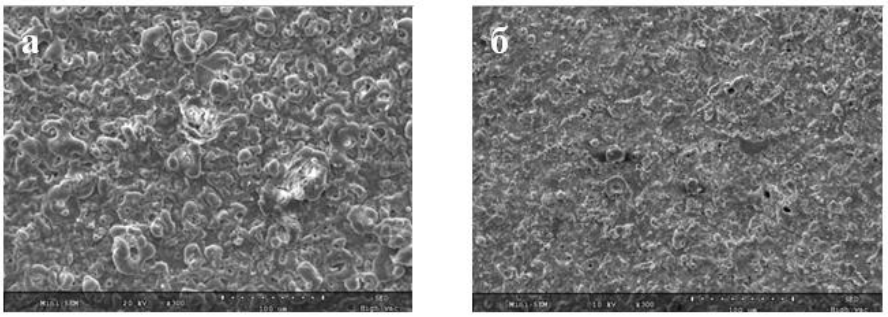


Рис. 1. СЭМ изображение поверхностных слоев на ма8, полученных методом ПЭО с использованием нанопорошков оксида кремния (а) и оксида циркония (б).

Вводимые в электролит для оксидирования наночастицы SiO_2 являются рентгеноаморфными. Кремний, кроме того, входит в состав базового электролита, следовательно, установить интенсивность внедрения наночастиц в состав покрытий, методами фазового и элементного анализа было сделать затруднительно.

Результаты исследования электрохимических свойств формируемых слоёв представлены в табл. 1. Полученные данные демонстрируют существенное положительное влияние наноразмерных материалов, внедряемых в покрытие, на антикоррозионные свойства магниевого сплава. Снижение токов свободной коррозии ($I_к$) составило для покрытия, в состав которого входят наночастицы оксида циркония, более чем в 45 раз (табл. 1) (I_K =1,9·10^{-8} А/см^2) в сравнении с исходным ПЭО-покрытием, сформированным без использования наночастиц (I_K = 8,7·10^{-7} А/см^2). Увеличение защитных свойств покрытий, полученных при использовании наночастиц, скорее всего, обусловлено запечатыванием пор покрытия внедряемыми частицами.

Таблица 1.

Основные коррозионные характеристики образцов из магниевого сплава МА8

Тип образца	$R_п$, Ом·см^2	$I_к$, А·см^2	$E_к$, В (х.с.э.)	$\|Z\|_{f=0,01\ Гц}$
С ПЭО-покрытием	4,3·10^4	8,7·10^{-7}	-1,54	8,0·10^4
С ПЭО-покрытием, содержащим наночастицы SiO_2	7,8·10^4	3,3·10^{-7}	-1,42	2,6·10^4
С ПЭО-покрытием, содержащим наночастицы ZrO_2	1,4·10^6	1,9·10^{-8}	-1,36	5,9·10^5

4. Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования были разработаны устойчивые электролитические системы сложного состава, содержащие нанопорошки оксидов циркония и кремния. Данные электролиты были использованы при плазменном электролитическом оксидировании магниевого сплава МА8 для создания защитных наноструктурных керамикоподобных композиционных покрытий с целью улучшения их функциональных характеристик. Показано, что покрытия, в состав которых входят наночастицы, имеют значительное преимущество по сравнению с

поверхностными слоями, полученные без их использования. Установлено, что наибольшей защитой обладают покрытия, сформированные в электролите, содержащем наночастицы оксида циркония.

Литература

[1] A.N. Minaev, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar, M.V. Sidorova, Yu.A. Tsvetkov, A.V. Samokhin. Composite Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2011. – Vol. 47, No. 7.

[2] Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A. and Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg-Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes // Surface & Coatings Technology. – 2010 – T. 204, № 14-15. – P. 2316–2322.

[3] Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloy // Composite Interfaces. 2009.– V 16. – P. 387–405.

[4] Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. PEO-coating/substrate interface investigation by localised electrochemical impedance spectroscopy // Surface & Coatings Technology. – 2010 – T. 205, № 6. – P. 1697–1701.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке работы д.х.н. проф. Гнеденкову С.В., д.х.н. с.н.с. Синебрюхову С.Л., к.т.н. с.н.с. Машталяру Д.В., а также за предоставленные наноразмерные материалы, академику Цветкову Ю.В. и к.т.н. Самохину А.В.

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ОГНЕУПОРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СВС-МАТЕРИАЛА ЛОКАЛЬНЫМ НАГРЕВОМ

Капустин Р.Д.

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

Разработаны ЗАО НПКФ «МаВР» защитные огнеупорные покрытия с применением перспективной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Такие покрытия, нанесенные на поверхность огнеупоров, расширяют область их температурного применения, приводят к значительному уменьшению физико-химической и механической эрозии их поверхности, заметно (до 200 °С) повышают температурные ресурсы в условиях статических и динамических воздействий агрессивных сред и высокотемпературных газовых и пылевых потоков.

Применение таких покрытий ограничено по причине недостаточной исследованности процессов, происходящих при СВС. Кроме того, современные технологии не позволяют применять их в тех теплоагрегатах, где нет необходимых для инициирования процесса синтеза температур.

Цель работы – на основании экспериментально - теоретических исследований процесса синтеза муллитовых структур и корунда в тонких покрытиях на основе алюмосиликатных СВС-материалов (АС-материалов) усовершенствовать технологии получения алюмосиликатных огнеупорных композиционных материалов и изделий из них для защиты тепловых агрегатов от воздействия высоких температур.

Для достижения цели были проведены:

- Расчёты адиабатической температуры по известным методикам расчётов, в том числе с использованием специализированной компьютерной программы ISMAN-THERMO.

- Эксперименты по проведению СВС в покрытиях различными методами с исследованием продуктов синтеза методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

На первом этапе методика проведённых экспериментов предусматривала обжиг образцов, представляющих собой композицию шамот ША+ОКП М-1 по различным ступенчатым тепловым режимам нагрева в лабораторной камерной электропечи.

Выяснилось, что, из-за значительного отвода тепла, для обеспечения синтеза муллитовых структур в тонком покрытии на основе АС-материала необходимо обеспечить его нагрев до температуры выше 1300 ºС, что не всегда технически возможно и экономически оправдано.

На втором этапе осуществлялся поверхностный нагрев термохимической лентой марки ЛТХ-100, которая обеспечивает при горении температуру 2000ºС.

Разработана технология изготовления композиционного материала шамот ША+М-1 с проведением поверхностного нагрева термохимической лентой марки ЛТХ-100 которая позволяет синтезировать в поверхностном слое муллитовые структуры и корунд, что позволяет повышать эксплуатационные характеристики композиции и значительно расширяет область её применения.

Автор выражает благодарность г.н.с. ИСМАН д.т.н. профессору Первухину Л.Б., а также Генеральному директору ЗАО НПКФ «МаВР» к.т.н. Мойзису С.Е.

ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО $BaTiO_3$ МЕТОДОМ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

Кирпаль Р.А.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, k_r_o@ukr.net

Введение В растущем числе публикаций широко используется метод струйной печати для создания функциональных объектов, а также различных устройств электроники. Одним из перспективных направлений применения этого метода является нанесение диэлектрических слоев керамических конденсаторов. Современная тенденция к уменьшению портативных устройств связана с необходимостью значительного уменьшения габаритных размеров конденсаторов с одновременным повышением удельной емкости. Известно, что емкость керамического конденсатора может быть увеличена путем утоньшения диэлектрических слоев и повышения их количества. Учитывая сравнительно большую толщину пленок полученных промышленным методом, разработка методики нанесения тонких слоев диэлектрика является актуальной проблемой.

Материалы и методы В качестве функционального материала использовали наноразмерный порошок титанат бария ($BaTiO_3$), полученный методом неизотермического разложения титанилоксалата бария с последующей модификацией в жидкой среде дисперсанта. Средний размер частиц порошка - 20 – 25 нм.

Чернила готовили на основе этанола и н-бутанола. В качестве дисперсантов и увлажнителей использовали ряд многоатомных спиртов и их производных. В качестве смачивателей использовали полиэтиленгликоль с относительной молекулярной массой 6000. Реологические свойства чернил определяли методом ротационной реометрии.

Для получения многослойной структуры, чернила печатали в несколько слоев на полиэтиленовую пленку с помощью термического покапельного струйного принтера Canon IP2100. Свойства поверхности напечатанных структур исследовали методом оптической профилометрии.

Результаты и обсуждения Выбор жидкого носителя чернила был обусловлен хорошим сродством растворителя с нанопорошком $BaTiO_3$. Показано, что наиболее эффективная модификация наноразмерного $BaTiO_3$ происходила в растворе этилового спирта. Сформулированные чернила не проявляли оседания на протяжении 15-30 дней. Наиболее значительная стабилизация пигмента наблюдалась для расходных материалов, скомпонованных в н-бутиловом спирте. В отличие от предыдущего типа, такие чернила, обладали более низким поверхностным натяжением и скоростью испарения летучего сольвента при незначительном возрастании вязкости. Как следствие, увеличивается коэффициент растекания.

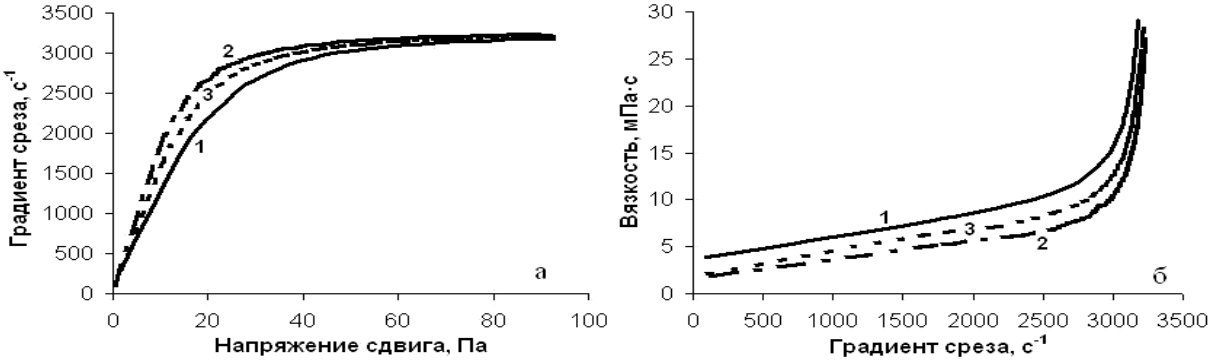


Рис. 1 Реологические характеристики струйных чернил на основе н-бутанола (1), этанола (2) и коммерческого образца (3): а – кривая течения, б – вязкостная кривая

Состав чернила подбирали исходя из свойств коммерчески доступного чернила. Реологические исследования показали, что для этого чернила характерно дилатантное течение с выраженной минимальной вязкостью ньютоновского течения (Рис. 1). Система проявляет слабовыраженную дилатансию и характеризуется продолжительным участком ньютоновского течения. Сформулированные керамические чернила, как на основе этанола, так и н-бутанола, обладали дублирующим характером течения. Приведенные ниже реологические зависимости соответствуют

составам с одинаковым количеством дисперсанта и массовым содержанием пигмента равным 5 мас.%.

В результате печати чернила на основе этанола была получена пленка с плотной структурой и сильной адгезией к поверхности подложки. Согласно результатам оптической профилометрии (Рис. 2), толщина напечатанной трехслойной пленки составляет около 400 нм. Вместе с тем, согласно 3D и 2D профилей поверхности, полученные пленки имеют значительную шероховатость. Последняя так же может быть обусловлена шероховатой поверхностью субстрата на который наносили слои.

Полученные покрытия обладали настолько сильной адгезией к поверхности полиэтилена, что отделить ее не представлялось возможным. Для отделения напечатанных структур использовали специальный метод нанесения промежуточной полимерной пленки на поверхность подложки. Образованные пленки имели толщину 2 мкм и незначительную шероховатость.

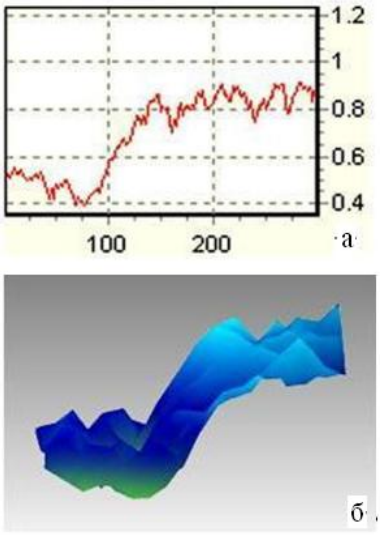


Рис. 2 Профили поверхности напечатанной пленки (толщина 400 нм): а – 2D профиль; б - 3D профиль

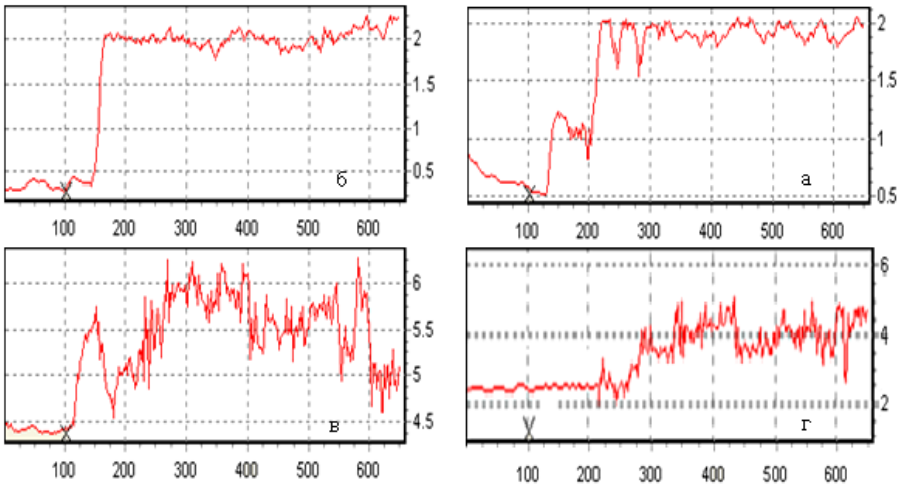


Рис. 3 2D профили поверхности напечатанной пленки: а – подложка; б – один слой; в – два слоя; г – три слоя.

Исследование поверхности образованных пленок чернил на основе н-бутанола на модифицированный слой показало, что нанесенное чернило агрессивно растворяло промежуточный полимерный слой. После печати каждого последующего слоя наблюдалось уменьшение толщины подложки в среднем на 200 нм. Об агрессивности воздействия чернила на полимер так же свидетельствовало увеличение шероховатости поверхности. Если шероховатости первого слоя и исходного субстрата были соизмеримы, то для третьего – на порядок выше. Не смотря на это, готовые напечатанные пленки все же удалось снять с поверхности полиэтилена.

Выводы

1. Максимальное количество твердой фазы, которое удается стабилизировать в низковязких сольветных системах составляет 5 мас. %. Пигментные чернила остаются устойчивыми к седиментации на протяжении 15-30.

2. Напечатанные многослойные керамические слои имеют плотную структуру с толщиной 150-200 нм. Шероховатость поверхности структур значительная как для обоих типов чернил.

3. Сформированные пленки обладают значительной адгезией к поверхности подложки. Напечатанный материал можно отделить при нанесении на поверхность субстрата промежуточной полимерной пленки.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю работы д.т.н., чл.-кор. НАН Украины Рагуле А.В. за научные консультации и помощь в организации проведения работы, , Дулиной И.А. за помощь в выполнении работы, Умеровой С.А. за исследование поверхности пленок методом оптической профилометрии.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОРИСИЫХ ПЛЕНОКАНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Куратова Н.С.

Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, natashawithyou@gmail.com

Структуру пленок анодного оксида алюминия (АОА) можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности пленки. В плоскости пленки каналы образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Подобная уникальная структура делает возможным использование АОА в качестве мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для формирования наноструктур различного состава и геометрии, а также для создания основы газовых сенсоров различных типов. Однако для большинства из вышеупомянутых применений пористые пленки должны обладать долговременной химической устойчивостью и стабильностью при высоких температурах. По литературным данным этого можно добиться путем предварительного отжига АОА. Однако отжиг при высоких температурах (более 700°С) приводит к механической деформации (изгибанию, скручиванию, растрескиванию) первоначально ровных образцов, что недопустимо для их практического применения. Таким образом, исследование высокотемпературной стабильности мембран АОА и их структурных изменений в процессе отжига является важной практической задачей.

Целью данной работы является изучение термической стабильности пленок анодного оксида алюминия, а также подбор условий отжига не приводящих к их механической деформации.

На первом этапе работы методом анодного окисления алюминия (чистота 99,99%) в растворе 0,3 М щавелевой кислоты были получены две серии пористых пленок при значении прикладываемого напряжения $\boldsymbol{U}$ = 40 В и $\boldsymbol{U}$ = 120 В. Отжиг образцов проводили на воздухе в муфельной печи при температурах $\boldsymbol{T}$ = 700 °С и $\boldsymbol{T}$ = 800 °С со скоростью нагрева 1°/мин. Время выдержки составляло 12/24 часа и 6/12 часов, соответственно. Условия отжига (температура и скорость нагрева) были определены по данным гравиметрического анализа, результаты которого свидетельствуют о наличии резкой ступени потери массы при температуре ~ 815°С связанной с удалением из структуры АОА примесей электролита.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) после отжига при $\boldsymbol{T}$ = 700 °С пленки АОА остаются рентгеноаморфными (как и исходные образцы АОА до отжига). Данный факт согласуется с данными гравиметрического анализа: в не зависимости от времени выдержки в печи при данной температуре в мембранах остается изначальное содержание примесей. Однако пленки, полученные при напряжении $\boldsymbol{U}$ = 120 В при данной температуре отжига уже начинают изгибаться. Для борьбы с этим фактом был проведен отжиг под гнетом, который даже и при $\boldsymbol{T}$ = 800 °С позволил получить недеформированные образцы. Следует отметить, что пленки, сформированные при $\boldsymbol{U}$ = 40 В, не гнулись при обоих значениях температуры. Это может быть связано как с однородностью их структуры по всей толщине, так и с меньшим содержанием примесей – по данным гравиметрического анализа пленки, приготовленные при $\boldsymbol{U}$ = 120 В, обладают большим содержанием примесей, чем при $\boldsymbol{U}$ = 40 В (7,3% и 5,9% по массе, соответственно).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) видимых изменений в пористой структуре не наблюдается даже после отжига при температуре $\boldsymbol{T}$=800°С – каналы сохраняют свой размер, форму и упаковку в плоскости. Результаты РФА с образцов после отжига при $\boldsymbol{T}$ = 800 °С показывают, что в них содержатся $\boldsymbol{\theta}$-, $\boldsymbol{\gamma}$-, $\boldsymbol{\delta}$- фазы оксида алюминия. Размер кристаллитов, оценочно рассчитанный по данным РФА, составляет величину ~ 10 нм, что совпадает с размерами шероховатостей в стенках каналов анодного оксида алюминия по данным РЭМ. Данные гравиметрического анализа свидетельствуют, что примесей в пленках АОА после отжига при $\boldsymbol{T}$ = 800 °С не остается.

Автор выражает глубокую благодарность **Рослякову И.В**. и **Напольскому К.С**. за руководство научной работой и съемку образцов на растровом электронном микроскопе

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ НА ПОДЛОЖКАХ MgO

Кускова А.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, ankuskova@ns.crys.ras.ru

Сегнетоэлектрические пленки уже более 30 лет обсуждаются в литературе на предмет применения их в электронно-управляемых устройствах сверхвысокочастотного диапазона, а так же в качестве диэлектриков в конденсаторах динамической памяти. Известно, что сегнетоэлектрические свойства, характерные для объемных материалов, сохраняются и в наноразмерных пленках того же состава, однако свойства пленочных сегнетоэлектриков отличаются от свойств объемных материалов. Существующие теоретические и экспериментальные данные говорят об изменении фазовой диаграммы тонкопленочных сегнетоэлектриков, приводящем к аномальным толщинным зависимостям физических параметров (диэлектрической проницаемости, постоянных решетки и т.д.) по сравнению с их объемными аналогами [1]. Это связывают с наличием механических напряжений на границе пленка-подложка, возникающих из-за несоответствия периодов решеток, дефектами типа дислокаций, вакансий и границ блоков с различной ориентировкой, влиянием условий роста пленки и т.д. Этот факт имеет существенное значение для создания различных устройств микро- и наноэлектроники. Поэтому, получение данных о структуре наноразмерных сегнетоэлектрических пленок остается актуальной материаловедческой задачей.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры гетероэпитаксиальных пленок титаната бария-стронция с содержанием бария 80%, в широком диапазоне толщин (от 2 до 1500 нм), выращенных методом магнетронного распыления на монокристаллических подложках MgO, исследование на атомарном уровне границы раздела пленка-подложка, а так же выявление механизмов релаксации упругих напряжений в этих структурах. В работе применен комплексный экспериментально-теоретический подход, включающий ряд структурных методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения с применением сканирующего режима с использованием широкоуглового детектора темного поля (HAADF STEM), и атомно-силовая микроскопия в контактном режиме и режиме пьезоэлектрического отклика. А так же ряд теоретических методов анализа, включающий моделирование электронно-микроскопических изображений, анализ дислокаций несоответствия методом геометрической фазы и атомистическое компьютерное моделирование границы раздела.

Методами просвечивающей электронной микроскопии были исследованы структурные особенности эпитаксиальных пленок $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (BST) различной толщины (от 2 до 1000 нм). Исследование начальных стадий роста показало, что пленки растут по слоевому механизму Франка – ван дер Мерве, что не является типичным для структур, с достаточно большим рассогласованием параметров решетки (~5%). Однако исследование подложек до нанесения пленок, выявило наличие на поверхности шероховатостей (ступеней и впадин), что, по нашему мнению, в совокупности с условиями получения [2] и явилось определяющим фактором для возникновения слоевого роста. На начальных стадиях зарождения пленка подстраивается к ступеням на поверхности, а не образует островки, как при росте на атомногладкой поверхности. Исследование дислокационной структуры проведено посредством параллельного муарового узора в рефлексе 002. Обнаружены дислокации с векторами Бюргерса $b = a[10\bar{1}]$, $b=a[001]$ и $b = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$. Кроме того, области, ограниченные дислокациями, увеличиваются с ростом толщины пленки, что свидетельствует о релаксации внутренних напряжений посредством образования дислокационных полупетель на поверхности пленки с последующим их скольжением к границе раздела.

Исследование топографии поверхности пленок и их доменной структуры проводились методами атомно-силовой микроскопии в контактном режиме и режиме пьезоэлектрического отклика. Было показано, что для тонких пленок практически отсутствует корреляция рельефа поверхности с доменной структурой. Некоторая ориентация доменов вдоль ступеней на поверхности появляется только для очень толстых пленок. Доменная структура пленок, толщинами менее 30 нм представляет собой 180-ти градусные домены, ориентированные в плоскости границы раздела, что свидетельствует о преимущественно растягивающих напряжениях в пленке. Доменная структура пленок, толщиной более 30 нм представляет собой 180-ти градусные домены, ориентированные в перпендикулярном границе раздела направлении, что свидетельствует о преимущественно сжимающих напряжениях в пленке. Смена растягивающих напряжений на сжимающие была предсказана теоретически в работе [3] и связана с тем, что на начальных стадиях роста на структуру пленок оказывает влияние

преимущественно разница параметров решетки пленки и подложки (растягивающие напряжения), а с ростом толщины пленок решающее значение приобретает разница коэффициентов теплового расширения (сжимающие напряжения), и влияние подложки становится менее значительным. Размеры доменов в пленках толщиной более 30 нм увеличиваются с ростом толщины пленок.

Строение границы раздела исследовалось методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Для анализа полученных изображений и выявления дислокаций несоответствия на границе раздела использовался набор специальных приложений [4] для пакета Digital Micrograph в которых реализован метод анализа геометрической фазы. В пленках толщинами до 12 нм ядра дислокаций несоответствия находятся выше границы раздела и постепенно опускаются к ней с ростом толщины пленки. Этот факт подтверждает механизм релаксации напряжений посредством образования дислокационных петель у поверхности пленки. Строение границы раздела на атомарном уровне определялось посредством сравнения модельных электронно-микроскопических изображений, рассчитанных мультислоевым методом в программе «MUSLI» с реальными электронно-микроскопическими изображениями, полученными с использованием режима HAADF STEM, позволяющего визуально по контрасту отличить атомные колонки, содержащие барий от атомных колонок, содержащих титан. Сравнение расчетных изображений с реальными показало возможность присутствия на границе раздела как плоскостей BaO, так и плоскостей TiO_2. Было также проведено атомистическое моделирование границы раздела, для чего моделировалась слоистая структура, состоящая из 6 слоев MgO и 5 слоев BST, разделенная вакуумными промежутками для исключения нежелательных взаимодействий. Строение границы анализировалось на основе полученных из ab initio расчетов зависимостей энергии границы раздела от расстояния между пленкой и подложкой и межатомных потенциалов взаимодействия для объемных материалов BST и MgO. Результаты атомистического моделирования показали, что наиболее энергетически выгодным является начало роста пленок с кристаллической плоскости, содержащей атомы Ti, в то время как плоскости, содержащие атомы Ba имеют более слабую связь с подложкой и образование дислокаций несоответствия энергетически выгоднее именно в таких местах.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д. ф.-м.н. О.М.Жигалиной, а так же к.ф.-м.н. А.Л.Чувилину и к. ф.-м.н. Р.В.Гайнутдинову.

Литература

1. N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev // Phys. Rev. Lett. 80, p. 1988-1991 (1998).

2. В.М. Мухортов, Ю.И. Головко, А.А. Маматов, О.М. Жигалина, А.Н. Кускова, А.Л. Чувилин // ЖТФ, 2010, том 80, вып. 3 с. 77-82.

3. J.S. Speck and W. Pompe // J. Appl. Phys.76(1) 1 July 1994. с. 466-476.

4. А.К. Гутаковский, А.Л. Чувилин, Se Ahn Song // Известия РАН серия физическая, 2007, том 71, № 10, с. 1464–1470.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК YSZ В КАЧЕСТВЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП-ПРОВОДОВ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Лелюк Д.П.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Лаборатория Химии Координационных Соединений, lelyuk_darya@mail.ru

Химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (MOCVD) – одна из многих доступных в настоящее время технологий получения сверхпроводников состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) и буферных слоев для них. Физические методы осаждения пленок (лазерная абляция, молекулярно-лучевая эпитаксия и магнетронное распыление) характеризуются низкой скоростью осаждения, требуют высоковакуумных условий, накладывают некоторые ограничения на размеры и обеспечивают рост пленки лишь на одной стороне подложки. Эти ограничения делают дорогостоящим использование этих методов для промышленного получения пленок YBCO в виде длинных лент и проводов.

Весьма перспективным оксидным материалом, способным выступать в качестве буферного слоя, является YSZ (ZrO_2, стабилизированный Y_2O_3), способный образовывать эпитаксиальные пленки на текстурированных подложках. Его кубическая элементарная ячейка имеет хорошее эпитаксиальное соотношение с Y_2O_3, на котором, в свою очередь, в дальнейшем образует эпитаксиальные пленки сверхпроводник YBCO.

Нанесение YSZ непосредственно на ленту из сплава Ni(Cr,W) представляется невозможным по причине окисления поверхности ленты, приводящего к нарушению текстуры пленки. Для решения этой проблемы использовался затравочный буферный слой MgO, защищающий подложку от окисления. Ленты же из сплава Hastelloy не являются текстурированными, и слой MgO в данном случае играет роль слоя, в котором формируется текстура в процессе его осаждения по технологии IBAD. На таких гетероструктурах были получены текстурированные пленки YSZ.

В ходе работы были проведены осаждения тонких пленок YSZ на металлические ленты на основе сплава Ni(Cr,W) и сплава Hastelloy с нанесенным слоем MgO. В качестве прекурсора использовалась смесь $Zr(thd)_4$ и $Y(thd)_3$ в соотношении 85:15 (мол.). Полученные образцы пленок YSZ были проанализированы с помощью рентгено-дифракционного анализа (2θ/ω-сканирование, φ-сканирование, ω-сканирование).

Особенностью применяемой для осаждения буферных слоев установки является нагрев лент пропускаемым через них током. При одном и том же токе ленты разного состава, толщины, ширины и цвета будут нагреваться до разных температур. В рамках данной работы была выявлена зависимость температуры, до которой нагревается лента в установке для MOCVD, от величины подводимого к ленте тока для лент на основе разных сплавов: Ni(Cr,W) (ширина 10 мм) и Hastelloy (ширина 12 мм), что позволяет сопоставить условия нанесений и отжигов для обеих лент.

Была исследована зависимость текстуры получаемых пленок YSZ от температуры отжига ленты со слоем MgO (для удаления $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$, образующихся на поверхности MgO при хранении лент-подложек). Выяснено, что при увеличении температуры такого отжига возрастает доля (002)-ориентации YSZ при последующем нанесении этого слоя, а доля примесной (111)-ориентации YSZ уменьшается. Экспериментально установлено, что ток 20 - 21,2 А ($T \approx 800^oC$, 15 минут) является наиболее оптимальным для отжига ленты Hastelloy со слоем IBAD MgO. Для ленты Ni(Cr,W) наиболее эффективным является отжиг при токе 20 А ($T \approx 800^oC$, 15 минут).

Выражение благодарности. Выражаю благодарность своим научным руководителям: Чепикову Всеволоду Николаевичу и Амеличеву Вадиму Анатольевичу.

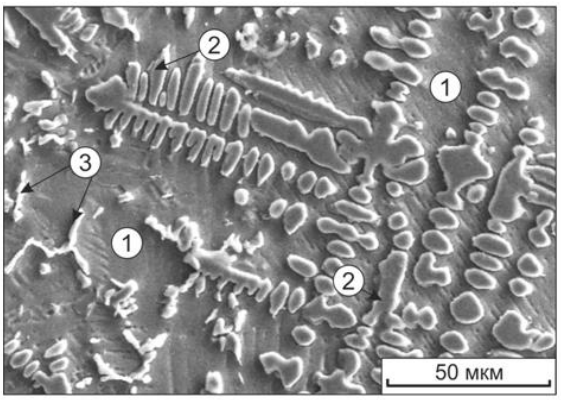
ВНЕВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ1-0

Ленивцева О.Г.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, Lenivtseva_olga@mail.ru

Благодаря высокой удельной прочности, небольшой удельной массе и отличной коррозионной стойкости титановые сплавы используются для решения многих инженерных задач. Их применяют при изготовлении компрессоров реактивных двигателей, теплообменников высокого давления, установок по опреснению воды. Однако высокий коэффициент трения и низкая износостойкость существенно сужают области применения данного материала. Существуют различные методы улучшения триботехнических свойств титановых сплавов. Лучшие результаты получаются при использовании технологии лазерной и электронно-лучевой наплавки [1-4]. В данной работе применялась уникальная технология наплавки, основанная на использовании мощных ускорителей электронов типа ЭЛВ-6, разработанных специалистами Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН [5]. Главной особенностью данной технологии является отсутствие необходимости применения вакуумных камер, так как обработка электронным пучком проводится в атмосфере воздуха. Несмотря на высокие скорости обработки, которые позволяют минимизировать окислительное воздействие атмосферы, для защиты порошковой смеси используют сварочный флюс. Флюс в процессе обработки формирует корку шлака, которая легко удаляется.

В данной работе представлены исследования поверхностных слоев титана, полученных при наплавке углеродсодержащих смесей электронным лучом в воздушной атмосфере. Наплавочным материалом являлась смесь порошков титана и графита. Для защиты материалов от воздействия окружающей среды и обеспечения однородного плавления порошков в насыпку добавляли до 40 весовых % флюса CaF_2. Смесь равномерно наносилась на основу из технически чистого титана ВТ1-0 (плотность насыпки составляла 0,3 г/см^2), а затем прессовалась.



1 - α-титан,
2 - дендритные кристаллы TiC,
3 - эвтектические частицы TiC,
распределенные по
границам зерен матричной фазы.

Рис. 1 Микроструктура наплавленного слоя

Выбор технологических параметров обработки основывался на предыдущих экспериментах [4, 6-7]. Для всех режимов обработки энергия электронов составляла 1,4 МэВ, скорость перемещения образцов относительно электронного луча – 10 мм/с, частота сканирования – 50 Гц, расстояние от выпускного окна до заготовки – 90 мм, ток пучка 20…21 мА. Качество поверхности оценивалось при внешнем осмотре наплавленного слоя и характеризовалось отсутствием ям и трещин, частиц нерасплавленного порошка, равномерной толщиной покрытия и легкостью удаления шлаковой корки.

При исследовании структуры полученных материалов было выявлено наличие нескольких зон: зоны переплавленного материала, зоны термического влиянии и зоны с исходной структурой титана ВТ1-0. Зона переплавленного материала толщиной до 2 мм имеет сложное строение. Рентгенофазовый анализ показал, что она состоит из трех фаз: фазы α-Ti, карбида титана и графита. Частицы графита в покрытии сохранились в процессе кристаллизации титана, это связано с кратковременностью термического воздействия. Наличие частиц графита в покрытии позволяет улучшить трибологические свойства полученного материала, так как графит может выступать в качестве смазочного материала [1]. Вблизи поверхности заготовки фаза TiC представлена в виде крупных выделений округлой формы (рис. 1). С удалением от поверхности частицы преимущественно выделяются в форме дендритов. В непосредственной близости от основного металла карбидные частицы теряют признаки дендритного строения и распределены по границам зерен матричной фазы. К зоне переплавленного материала прилегает область титана, испытавшего полиморфное превращение по мартенситному механизму вследствие быстрого отвода тепла.

Микротвердость материала уменьшается в направлении от поверхности к основному металлу, что обусловлено изменением доли карбидной фазы и характера ее распределения. Микротвердость матричной фазы α-Ti составляет 4,3 ГПа, что превышает уровень твердости основного материала в два раза. Значение твердости TiC, зафиксированное методом наноиндентирования, составляет 25 ГПа.

Износостойкость покрытий определялась по схеме трения о нежестко закрепленные частицы абразива. Установлено, что потеря массы материала с покрытием в 7 раз ниже по сравнению с титановым сплавом ВТ1-0.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Технология вневакумной электронно-лучевой обработки позволяет получать качественные износостойкие покрытия толщиной до 2 мм на титановых сплавах. Электронно-лучевая наплавка обеспечивает повышение твердости материала до 2 раз и износостойкости в 7 раз по сравнению с исходным титаном. Наибольший вклад в общую твердость покрытия вносят высокопрочные частицы карбида титана.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору А.А. Батаеву и специалистам института ИЯФ СО РАН, в частности к.ф.-м.н. М.Г. Голковскому, за оказанную помощь в постановке и проведении экспериментов.

Литература

1.Surface Treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction / B. Courant, J.J. Hantzpergue, S. Benayoun // Wear. 1999. № 236. P. 39–46.

2.Numerical modeling and experimental investigation of TiC formation on titanium surface pre-coated by graphite under pulsed laser irradiation/ A. Chehrghani, M.J. Torkamany, M.J. Hamedi, J. Sabbaghzadeh// Applied Surface Science. 1 January 2012. Vol. 258, Issue 6. P. 2068-2076.

3.Surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy with a high power CO2 laser / J.H. Abboud, A.F. Fidel, K.Y. Benyounis // Opt. Laser Technol. 2008. Vol/ 40(2). P. 405-14.

4.Электронно-лучевая наплавка покрытий на титановые сплавы / М. Г. Голковский, И. М. Полетика, Р. А. Салимов // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 1. С. 56-64.

5.Грищенко А.И., Корабельников Б.М., Кузнецов С.А., Куксанов Н.К., Салимов Р.А. Сдвоенные ускорители типа ЭЛВ // Приборы и техника эксперимента, 1980, №3, стр. 21-22.

6.Improvement of high-temperature hardness of (TiC, TiB)/Ti–6Al–4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation / E. Yun, K. Lee, S. Lee // Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 184. P. 74-83.

7.Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан-тантал-ниобий на титан ВТ1-0/ И.А. Батаев, А.П. Алхимов, О.А. Бутыленкова, Т.В. Журавина, О.Г. Ленивцева, А.А. Руктуев // Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. - 2012. - № 1(54). - С. 90-95.

ПОЛНОСТЬЮ ГАЗОФАЗНЫЙ MCVD МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ФТОРОМ И ОКСИДОМ БОРА

Липатов Д.С.

Россия, ИХВВ РАН, lipatovds@mail.ru

Для создания мощных одномодовых волоконных лазеров необходимы световоды с высоким содержанием Yb (более 1 мас.%) и Δn не более 0,002. В стеклах системы Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 при Δn равной 0,002 максимальная концентрация Yb составляет 2 мас.%. Увеличить емкость Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 матрицы можно за счет дополнительного легирования фтором или B_2O_3. Работа посвящена разработке MCVD метода изготовления преформ с многокомпонентной сердцевиной и исследованию показателя преломления Yb_2O_3-F/B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 стекол.

Легирование кварцевого стекла всеми добавками проводилось из газовой фазы. В качестве прекурсоров использовались $SiCl_4$, $POCl_3$, $C_2F_3Cl_3$, BBr_3, $AlCl_3$ и $Yb(DPM)_3$. Подача паров реагентов в опорную трубу осуществлялась по 4 отдельным каналам для предотвращения реакций взаимодействия прекурсоров. Для достижения высокой концентрации активной добавки сердцевина формировалась путем осаждения тонких пористых слоев стекла (F/B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2), каждый из которых многократно пропитывался Yb_2O_3, а затем сплавлялся в атмосфере CCl_4.

На рисунке 1 представлены профили показателя преломления и данные анализа в заготовках дополнительно легированных фтором. Введение фтора снижает показатель преломления многокомпонентного стекла, кроме этого, вследствие частичного травления SiO_2 происходит уменьшение диаметра сердцевины и пропорциональное увеличение концентрации остальных легирующих добавок. При сплавлении фторсодержащих пористых слоев наблюдалось образование в стекле газовых пузырьков, количество которых пропорционально возрастало с увеличением концентрации фтора в стекле и температуры сплавления пористого слоя. На наш взгляд образование пузырей происходит в результате взаимодействия фтора и фосфора в размягченном стекле с образованием газообразных продуктов (PF_3, PF_5 или POF_3). В результате быстрого остывания тонкого слоя стекла, диффузия пузырьков к поверхности затруднена вследствие быстрого увеличения вязкости, в итоге, образующиеся пузырьки замораживаются в стекле сердцевины. Сплавление пористых слоев в атмосфере гелия не дало положительных результатов (рис. 2). Высокая проникающая способность гелия способствовала выходу газообразных продуктов взаимодействия фтора и фосфора, а также значительной потере P_2O_5 из стекла сердцевины, что приводит к существенному росту показателя преломления.

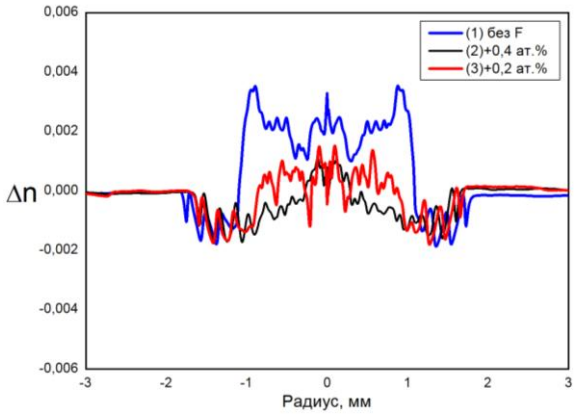


Рис. 1 Профили показателя преломления в заготовках состава: (1) - 0,5 мол.% Yb_2O_3, 5 мол.% Al_2O_3, 7 мол.% P_2O_5; (2) - 0,5 мол.% Yb_2O_3, 6 мол.% Al_2O_3, 8 мол.% P_2O_5, 0,4 ат.% F; (3) - 0,5 мол.% Yb_2O_3, 6 мол.% Al_2O_3, 8 мол.% P_2O_5, 0,2 ат.% F.

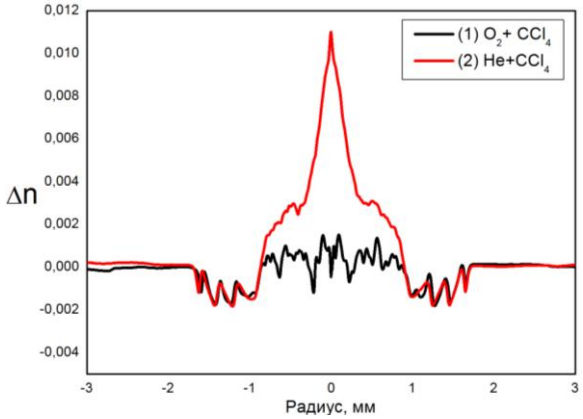


Рис. 2 Профили показателя преломления в заготовках, схлопывание и сплавление пористых слоев которых проводилось: (1) - в атмосфере кислорода и CCl_4 (2) – в атмосфере гелия и CCl_4.

В экспериментах по дополнительному легированию стекол системы Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 оксидом бора, были изготовлены преформы содержащие приблизительно равное количество оксидов фосфора, алюминия и иттербия. Профили показателя преломления двух таких заготовок представлены на рисунке 3. Бор является относительно легким элементом, вследствие чего чувствительности метода рентгеновского микроанализа недостаточно для достоверного определения концентрации B_2O_3 в стекле сердцевины. Вместе с тем тот факт, что заготовки были получены при одинаковых условиях, имеют одинаковый диаметр сердцевины и близкие значения сигнала люминесценции ионов Yb^{3+}, дает нам основание оценить содержание B_2O_3 по коэффициенту молярной рефракции. Согласно литературным данным в заготовках с боросиликатной сердцевиной его величина составляет $0{,}5 \cdot 10^{-3}$, поэтому содержание B_2O_3 в заготовке (б) находится на уровне 4 мол.%. Распределение легирующих оксидов в заготовке (б) несколько хуже, чем в заготовке (а), что связано с более сложным составом стекла сердцевины.

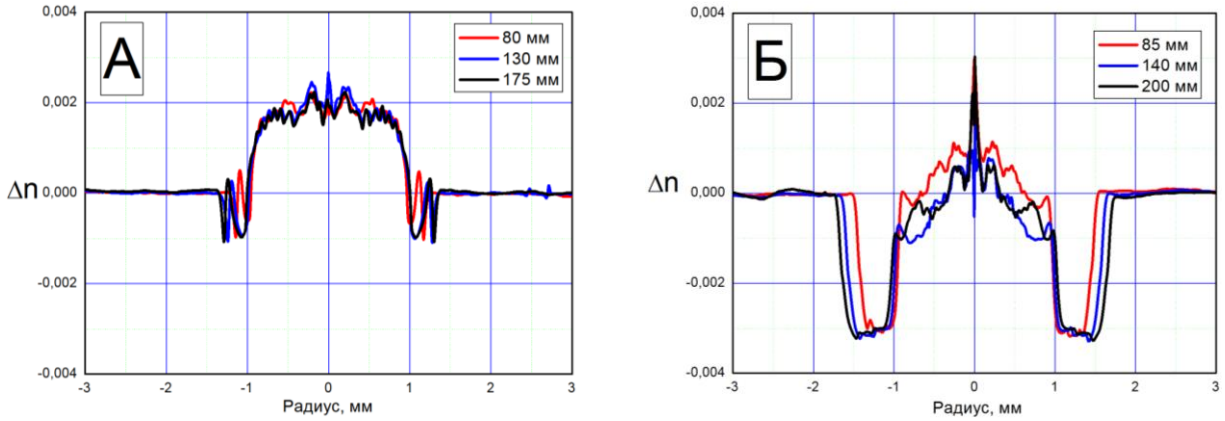


Рис. 3 Профили показателя преломления в заготовках с Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 (а) и Yb_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 сердцевиной при близких концентрациях оксидов фосфора, алюминия и иттербия.

Чтобы оценить максимально возможный уровень легирования Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 стекол оксидом бора, была изготовлена заготовка, данные которой представлены на рисунке 4. Без учета концентрации B_2O_3 содержание легирующих добавок в стекле составляет: 2 вес.% Yb, 7,5 мол.% P_2O_5 и 5,8 мол.% Al_2O_3. Таким образом, учитывая коэффициент молярной рефракции B_2O_3 и данные анализа стекла, содержание B_2O_3 в данной заготовке составляет не менее 12 мол.%. Известно, что введение B_2O_3 существенно увеличивает коэффициент термического расширения кварцевого стекла, но при данном уровне легирования Yb_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 стекла оксидом бора динамические напряжения не превышают пределов прочности преформы. Суммируя коэффициенты молярной рефракции P_2O_5, Al_2O_3 и Yb_2O_3 при Δn не более 0.002 максимальная концентрация иттербия в фосфоросиликатной матрице может составлять не более 2 вес.%. Как показывает наше исследование,

за счет дополнительного легирования B_2O_3 концентрация активной добавки может быть увеличена более чем в 2 раза при той же величине Δn.

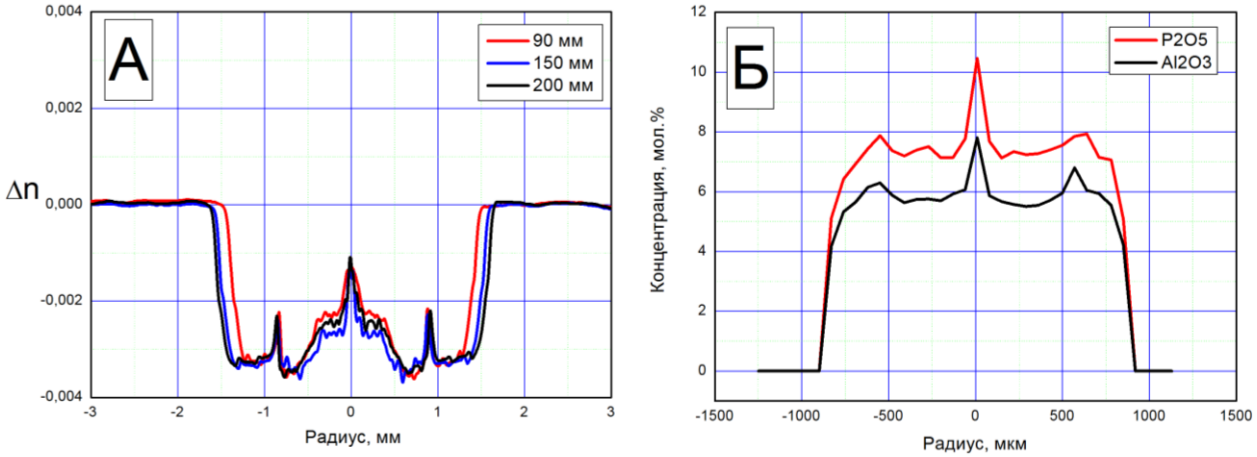


Рис. 4 Профиль показателя преломления (а) и анализ стекла сердцевины (б) заготовки высоколегированной оксидом бора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 12-03-31213.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю Гурьянову А.Н., научному консультанту Бубнову М.М., а также своим коллегам Вечканову Н.Н. и Лихачеву М.Е.

ОСАЖДЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ ПАРОВ В-ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЛА В УСЛОВИЯХ ПИРОГИДРОЛИЗА

Макаревич А.М.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, makarevich@inorg.chem.msu.ru

Среди множества оксидных материалов, обладающих переходом металл-диэлектрик (МД), диоксид ванадия занимает особое место. Несмотря на простой катионный состав, VO_2 обладает рядом интересных особенностей: МД-переход происходит вблизи комнатной температуры (68°C для объемных образцов) и практически мгновенно (< 1 пс), при этом сопровождается огромным изменением проводимости (в ~10^4 раз для монокристаллов). Известно, что МД-переход в VO_2 сопровождается фазовым переходом первого рода, при этом кристаллическая структура из моноклинной (стр. тип MoO_2) со свойствами полупроводника переходит в тетрагональную (стр. тип рутил) с металлическими свойствами. Электронному переходу в диоксиде ванадия сопутствует изменение магнитных и оптических (в ИК области) свойств. Он может быть вызван не только температурным воздействием, но и влиянием других физических факторов (действием электрического или магнитного поля, лазерного излучения). Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом целого ряда новых миниатюрных устройств – электронных переключателей, термических, оптических и магнитных сенсоров, метаматериалов, устройств памяти [1].

Особенности МД-перехода напрямую зависят от совершенства кристаллической структуры оксида, которое в свою очередь связано с методом его получения [2, 3]. Способность ванадия проявлять различные степени окисления создает трудности в получении однофазных пленок стехиометрического состава. Присутствие в составе пленок включений оксидов нестехиометрического состава V_nO_{2n-1} (т.н. фаз Магнелли), V_6O_{13} и пр. не только ухудшает параметры перехода металл-диэлектрик, но и затрудняет интерпретацию полученных физических характеристик, не позволяет установить ясные корреляции способа получения с составом, структурой и свойствами [3]. Наибольший интерес у исследователей вызывает диоксид ванадия в виде тонких эпитаксиальных пленок толщиной 20-200 нм, так как по своим физическим характеристикам они приближаются к монокристаллическим образцам, а по механическим свойствам превосходят их. Получение пленок диоксида ванадия наталкивается на необходимость проведения синтеза в атмосфере с крайне низким парциальным давлением кислорода (10^{-16} атм для 800°C) [4].

Целью данной работы является разработка метода химического осаждения из газовой фазы пленок диоксида ванадия с высокими физическими характеристиками, а также установление

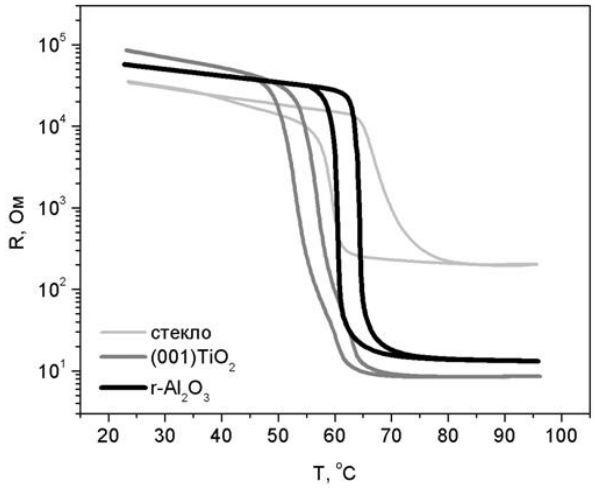
взаимосвязи условий получения с химическим составом, структурой и физическими свойствами пленок VO_2. Для стабилизации в пленочном состоянии требуемой фазы VO_2 предложен оригинальный подход, суть которого заключается в использовании в качестве прекурсоров координационных соединений ванадия(IV) и паров воды. В результате пирогидролитического разложения превращение молекул комплекса в диоксид ванадия можно проводить в неокислительной среде путем отщепления молекул протонированного лиганда (HL): $VO(L)_2$(г) + H_2O(г) = VO_2(тв) + 2HL(г). Такая схема процесса обеспечит сохранение степени окисления ванадия(IV), уменьшит степень загрязнения углеродом и позволит проводить осаждение пленок (в том числе текстурированных и гетероэпитаксиальных) при низких температурах (<500^{o}C).

В качестве прекурсоров выбраны β-дикетонаты ванадия(IV) общего состава $VO(dik)_2$ (Hdik = $RCOCH_2COR$) с различными заместителями R: ацетилацетон (R = CH_3, Hacac), дипивалоилметан (R = $C(CH_3)_3$, Hthd) и гексафторацетилацетон (R = CF_3, Hhfa). Эти координационные соединения на основе широко используемых β-дикетонов различаются по давлению пара, термической и гидролитической устойчивости, что позволит определить факторы, влияющие на процесс образования пленок в условиях пирогидролиза и выбрать наиболее эффективные прекурсоры. Для реализации гетероэпитаксиального роста пленок диоксида ванадия выбраны монокристаллические подложки с наиболее близкими кристаллографическими параметрами: TiO_2 (со структурой рутила) и Al_2O_3.

К настоящему времени с использованием предложенного подхода проведены успешные эксперименты по осаждению пленок диоксида ванадия на различные подложки. Определен фазовый состав полученных слоев и оценена их ориентация методами рентгеновской дифракции (2θ-, ϕ-сканирование). Морфология и микроструктура пленок исследованы методом электронной микроскопии. Определены фазовый состав и ориентация кристаллитов на поверхности пленок методом дифракции обратноотраженных электронов. Температурные зависимости сопротивления измерены 4-зондовым методом.

Формирование требуемой фазы с резким переходом диэлектрик-металл, достигнуто на кремневых и стеклянных подложках в температурном интервале 400-500^{o}C. Определены условия получения эпитаксиальных пленок VO_2 на монокристаллических подложках (001)TiO_2 и r-Al_2O_3, демонстрирующими изменение сопротивления в более чем 1000 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-31377.



Зависимость сопротивления от температуры для пленок диоксида ванадия, полученных на различных подложках.

Цитированная литература

1. Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan. Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2011**. 41. 337.

2. J. Nag, R F Haglund Jr. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *J. Phys. Condens. Matter*. **2008**. 20. 264016.

3. U. Schwingenschlogl, V. Eyert. The vanadium Magneli phases V_nO_{2n-1}. *Ann. Phys.* **2004**. 13. 475.

4. J.B. MacChesney, H.J. Guggenheim. Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions. *J. Phys. Chem. Solids.* **1969**. 30. 225.

КОНТРОЛИРОВАННОЕ УДАЛЕНИЕ НАРУШЕННОГО СЛОЯ С ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ PbTe И $Pb_{1-X}Sn_XTe$ МЕТОДАМИ ХДП И ХМП В БРОМВЫДЕЛЯЮЩИХ РАСТВОРАХ

Маланич Г.П.

Украина, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, galya_malanich@mail.ru

При изготовлении приборов к полупроводниковым пластинам выдвигают высокие требования, что приводит к необходимости создания травителей с соответствующей скоростью травления материала, шероховатостью поверхности, межоперационной очисткой и другими специфическими свойствами. Целью работы является разработка новых эффективных полирующих травителей H_2O_2–HBr и H_2O_2–HBr:этиленгликоль (ЭГ) с широким интервалом скоростей травления PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$, а также высоким качеством обработанной поверхности кристаллов после струнной резки слитков на пластины, механического шлифования, химико-механического (ХМП) и химико-динамического полирования (ХДП). Исследовали выращенные методом Бриджмена монокристаллы PbTe и твердых растворов $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$, $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II), а также полученные из паровой фазы $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I).

Механическое шлифование пластин проводили водными суспензиями абразивных порошков М10-М1. Нарушенный при резке и шлифовании слой толщиной 100-150 мкм удаляли методом ХМП травителем H_2O_2–HBr–ЭГ со скоростью полирования ≈ 80 мкм/мин. Процесс ХМП проводили на стеклянном полировальнике, обтянутом батистовой тканью, с непрерывной подачей травителя со скоростью 2-3 мл/мин в течение 3 мин и давлением на пластины 2-3 кПа. Скорость травления определяли по уменьшению толщины пластин до и после травления с помощью многооборотного индикатора 1МИГП с точностью ± 0,5 мкм. Травители готовили из 40 %-ной HBr, 35 %-ного H_2O_2 и ЭГ (состав выражали в об.%). Процесс ХДП проводили на установке с использованием методики вращающегося диска при T = 294-300 K и скорости вращения диска $\gamma = 86$ мин$^{-1}$.

Микроструктуру поверхности образцов после различных этапов механической и химической обработки исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-7 с цифровой видеокамерой eTREK DCM800 (8 Mpix) и настольном сканирующем (растровом) электронном микроскопе JEOL JCM-5000 NeoScope. Шероховатость полированной поверхности определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США). Состав поверхности определяли с помощью растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания света (КРС).

ХДП в растворах H_2O_2–HBr. Исследованы зависимости скоростей растворения PbTe и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ в интервале концентраций 1-16 об.% H_2O_2 в HBr. Установлено, что при увеличении содержания H_2O_2 в HBr от 2 до 8 об. % происходит увеличение скорости растворения всех исследуемых материалов от 1,5 до 17,0 мкм/мин, причем скорость травления PbTe меньше, чем твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Дальнейшее увеличение содержания H_2O_2 (от 8 до 16 об. %) в травильной композиции приводит к уменьшению скорости травления образцов до 1,5 мкм/мин, а качество поверхности значительно ухудшается. Таким образом, травители, содержащие 2-8 об.% H_2O_2 в HBr, являются наиболее перспективными для формирования на их основе полирующих травильных композиций для ХДП, поскольку после травления ими практически на всех исследуемых образцах PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ поверхность приобретает зеркальный блеск. Следует отметить, что увеличение содержания олова в составе твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при их ХДП в травителях H_2O_2–HBr приводит к незначительному увеличению скорости травления и при этом практически не влияет на концентрационные границы полирующих растворов.

ХМП в растворах H_2O_2–HBr:ЭГ. Используя для монокристаллических пластин процесс ХДП не всегда можно получить высококачественную полированную поверхность с идеальной плоскостью в макромасштабе, поэтому для таких целей лучше использовать метод ХМП. Известно, что за счет механической составляющей скорость удаления слоя полупроводникового материала с поверхности пластин методом ХМП может быть в несколько раз больше, нежели при использовании травителя того же состава для ХДП. Поэтому в данной системе растворов был выбран полирующий травитель с небольшими скоростями ХДП и хорошими полирующими свойствами состава (об. %): 6 H_2O_2 – 94 HBr (базовый раствор – **БР**). Этот травитель для PbTe и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ характеризуется скоростью ХДП ≈ 10 мкм/мин, а скорость ХМП в базовом травителе составляет почти 100 мкм/мин. Таким образом, видно, что для исследуемых материалов скорость ХМП в одном и том же растворе приблизительно в 10 раз больше скорости ХДП.

С целью разработки медленных полирующих травителей для ХМП полупроводниковых материалов, уменьшения скорости ХМП (уменьшения содержания активного компонента) и

улучшения качества поверхности непосредственно перед проведением процесса ХМП до базового травителя **БР** дополнительно доливали определенное количество модификатора вязкости ЭГ. Было установлено, что при увеличении дополнительно введенного в базовый травитель количества ЭГ скорость ХМП уменьшается. При увеличении содержания в составе БР от 40 до 60 % ЭГ поверхность образцов PbTe и твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ полируется и приобретает зеркальный блеск, а скорость полирования составляет $V_{пол} \approx$ 80-26 мкм/мин (рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания вязкого компонента в травильной композиции (до 70 % ЭГ) формируется полированная поверхность низшего качества ("металлический блеск"), а скорость ХМП падает до ~ 1 мкм/мин.

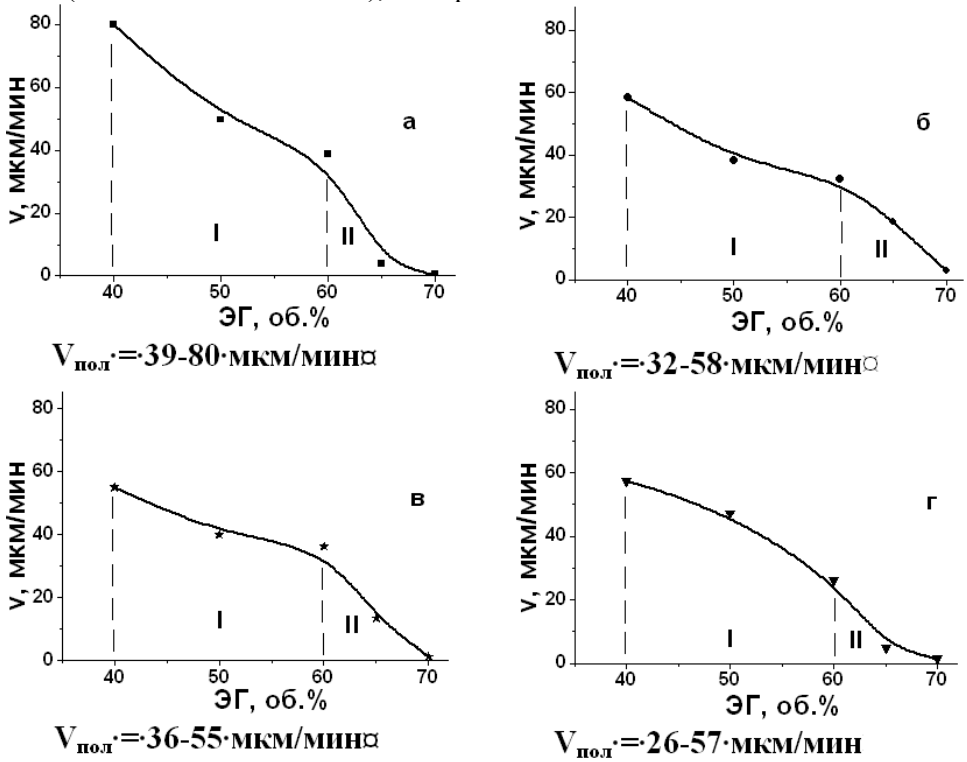


Рис. 1. Зависимость скорости химико-механического полирования PbTe (**а**), $Pb_{0,83}Sn_{0,17}Te$ (**б**), $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (I) (**в**) и $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ (II) (**г**) от содержания этиленгликоля в базовом травителе (состав БР, в об. %: 6 H_2O_2 – 94 HBr; I – полирующие, II – неполирующие растворы).

Промывка образцов после травления. Пластины PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ после процессов ХДП и ХМП необходимо быстро извлечь из травителя и сразу же промыть для полного удаления с поверхности остатка непрореагировавшего травителя и продуктов его взаимодействия с кристаллами. По разработанной нами методике для промывки кроме деионизированной воды дополнительно использовали водные растворы 15 %-го NaOH и концентрированной HCl, а процесс промывки проводили по схеме (по 30 сек в каждом растворе):

$$\mathbf{H_2O \rightarrow 15\ \%\ NaOH \rightarrow H_2O \rightarrow HCl\ (конц.) \rightarrow H_2O}$$

После всех этапов промывки образцы высушивали в потоке сухого воздуха.

Предложенные составы полирующих травителей $H_2O_2 - HBr$ и $H_2O_2 - HBr : ЭГ$ и методики обработки поверхности монокристаллов PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$ способствуют значительному уменьшению шероховатости поверхности по сравнению с ее величиной, полученной после резки слитков на пластины, шлифования и ХМП. Преимуществами разработанных бромвыделяющих травителей по сравнению с бромсодержащими является: отсутствие необходимости использования токсического свободного Br_2; упрощение процесса приготовления смесей; высокое качество полирования поверхности PbTe и $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Томашику В.Н.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ШАРООБРАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ЭТИХ ЧАСТИЦ

Миловидова О.А.

Россия, Государственный университет-учебно-научно-производственный комплекс, olga57.09@mail.ru

Эффективность прямого преобразования тепловой энергии в энергию электрического тока с помощью твердых тел характеризуют безразмерной термоэлектрической добротностью материала $Z = \sigma\alpha^2 T/k$, где σ, α, T, и k - электропроводность, дифференциальная термоэдс, абсолютная температура и теплопроводность материала, соответственно. Многочисленные и многолетние исследования с целью увеличения параметра Z пока не привели к принципиальному прорыву: до сих пор не создано материалов со значением $Z > 2$. В литературе надежды на увеличение Z связывают с использованием наноструктурированных материалов.

Площадь точечного контакта двух шаров равна нулю. Поэтому фононная компонента теплопроводности материала, состоящего из большого числа частиц металла или полупроводника в форме шара, мала. Такой материал имеет электронную теплопроводность, обусловленную туннелированием электронов через нанометровые зазоры между частицами в области контактов между ними, а также теплопроводность, обусловленную лучистым теплообменом вследствие теплового излучения.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния физико – химических процессов, протекающих на поверхности шарообразных наночастиц меди, на теплопроводность и термоэлектрические свойства материала, состоящего из большого числа этих наночастиц.

В опытах использовали наноструктурированный материал (НМ), состоящий из частиц меди. Частицы имели форму шара со средним диаметром $d = 100$ нм и удельной поверхностью 15 м^2/г и содержали на своей поверхности полупроводниковые оксидные слои CuO, толщиной $L = 2 - 4$ нм. Слой частиц, площадью S = 1.4 см^2 и толщиной $d_1 = 1$ мкм, помещали между двумя параллельными одинаковыми пластинками кремния с размерами 20×10×0.45 мм. В контакте со слоем частиц находились электроды – плёнки алюминия толщиной 0.3 мкм, напылённые на полированные поверхности кристаллов кремния. С помощью трех одинаковых термопар одновременно измеряли температуры T_1, T_2 и T_3 верхнего и нижнего электродов и нижней поверхности подложки соответственно. Для этого эти две пластинки кремния были сдвинуты относительно друг друга так, что с двух сторон выступали части двух пластинок размером 3×10 мм. К алюминиевым электродам выступающих частей пластинок были присоединены две термопары. С нижней поверхностью кремниевой подложки в контакте находился алюминиевый радиатор, площадь которого в 16 раз превышала площадь поверхности подложки с образцом. В отверстие диаметром 2 мм в алюминиевом радиаторе вводили термопару и прижимали к нижней поверхности кремниевой подложки в ее центре.

С помощью высокочастотного разряда в газе получали атомы водорода с концентрацией [H] ~ 10^{15} см$^{-3}$ и выдерживали НМ в среде атомов H до 0.2 ч. При этом происходило восстановление атомарным водородом поверхностных оксидных плёнок частиц, за исключением недоступных для атомов H участков плёнок в области контактов частиц. Поверхность верхней пластинки непрерывно нагревали сфокусированным светом лампы накаливания. В стационарных условиях при разных значениях электрической мощности, подводимой к источнику света, одновременно измеряли величины R, E, T_1, T_2 и T_3, где R и E - электрическое сопротивление и термоэдс НМ соответственно. Эти данные использовали для определения параметров k и Z материала.

Установлено, что наличие оксидных пленок на поверхности наночастиц меди и их большая термоэлектронная работа выхода ответственны за низкие значения электропроводности и термоэлектрической эффективности НМ. При этом коэффициент лучистого теплообмена в НМ $k_h \approx 10^{-6}$ Вт/(мК) на шесть порядков меньше измеренного в опытах значения коэффициента теплопроводности $k \approx 1$ Вт/(мК). В результате уменьшения под действием атомарного водорода электрического сопротивления и термоэлектронной работы выхода оксидных пленок происходит увеличение до 100 раз электропроводности и термоэлектрической эффективности этого материала. При увеличении температуры коэффициент теплопроводности уменьшается, что является признаком доминирования фононного механизма теплопроводности.

Выражаю благодарность научному руководителю В.Ф. Харламову.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛЕНОК TiO_2(N,F) С ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Морозов А.Н.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, smallevil.666@mail.ru

Создание пористых покрытий TiO_2, обладающих высокой фотокаталитической активностью в видимой части спектра, является весьма важной задачей современного фотокатализа. Одним из таких материалов являются нанотрубчатые покрытия TiO_2, полученные анодным окислением титана и допированные атомами фтора и азота (НТП TiO_2(N,F)) [1]. Структура таких покрытий представляет собой плотно упакованные массивы нанотрубок TiO_2, которые ориентированы строго параллельно друг другу и перпендикулярно подложке. Внутренняя поверхность нанотрубок модифицирована атомами фтора и азота, что сдвигает край светопоглощения в видимую часть спектра. Отсутствие примесей на поверхности фотокатализатора является одним из определяющих факторов высокой фотокаталитической активности [2]. В связи с тем, что нанотрубки необходимой длины можно получить, только используя органический электролит, а сами нанотрубки являются ренттгеноаморфными, то необходимы исследования по определению оптимальных условий кристаллизации, при которых из структуры удаляются остатки электролита и продуктов его разложения.

В данной работе представлен новый метод получения НТП TiO_2(N,F) и результаты исследования по определению оптимальных условий термической обработки покрытия, при которых полностью удаляются остатки электролита, а нанотрубки обладают структурой анатаза.

Покрытие получали электрохимическим окислением титана марки ВТ 1-0 в электролите, состоящем из 0,5% NH_4F, 4% H_2O и этиленгликоля. Окисление проводили в потенциостатическом режиме при 60 В и температуре 25 °С. Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6510LV и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO - 912AB Omega. На рис.1 представлены микрофотографии НТП TiO_2(N,F).

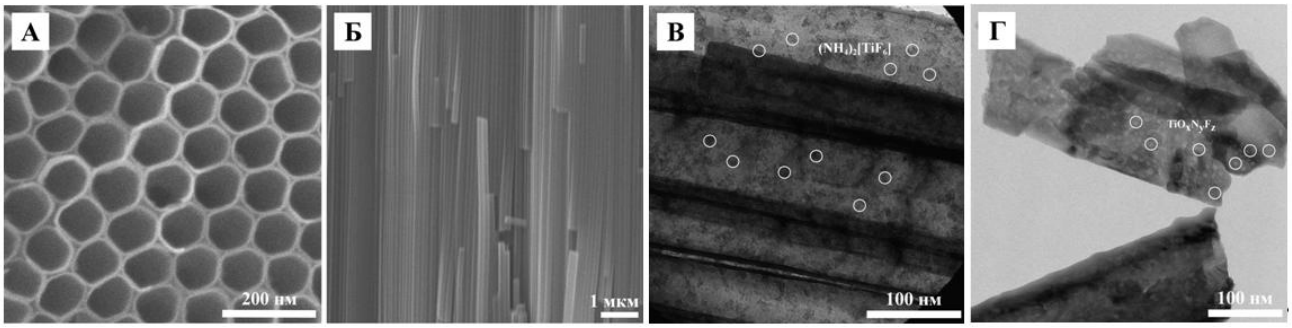


Рис.1. Микрофотографии поверхности НТП TiO_2(N,F) (а), скол покрытия (б), частицы $(NH_4)_2[TiF_6]$ на внутренней поверхности нанотрубок (в), внутренняя поверхность нанотрубок после отжига при 450°С (г).

Из данных СЭМ (рис.1) видно, что структура состоит из прямолинейных нанотрубок TiO_2, расположенных перпендикулярно поверхности титана с внутренним диаметром 105 нм и толщиной стенок 5 нм. Модификацию внутренней поверхности нанотрубок проводили пирогидролизом наночастиц $(NH_4)_2[TiF_6]$, которые образуются в процессе химического растворения TiO_2 (рис.1в). В результате на внутренней поверхности образовываются частицы размером менее 3 нм, которые имеют не стехиометрический состав $TiO_xN_yF_z$ (рис.1г).

На рис. 1в-г представлены данные ПЭМ образца до и после отжига при 450 °С. С помощью термогравиметрического анализа было установлено, что основная потеря массы происходит в интервале температур от 100 до 450 °С. При 450 °С полностью завершается процесс пирогидролиза $(NH_4)_2[TiF_6]$, а нанотрубки обладают структурой анатаз.

Элементный состав покрытия изучали с помощью РФлА, ИК спектроскопии и NCH анализа. Согласно данным РФлА НТП TiO_2, кристаллизованное при 450 °С в течение 1 часа, содержит 2 % углерода. Так как метод РФлА является поверхностным, а на диоксиде титана хорошо сорбируются CO_2 и различные органические соединения [3], то для контроля содержания углерода использовали ИК и NCH анализ. На рис. 2 представлены результаты ИК спектроскопии и NCH анализа.

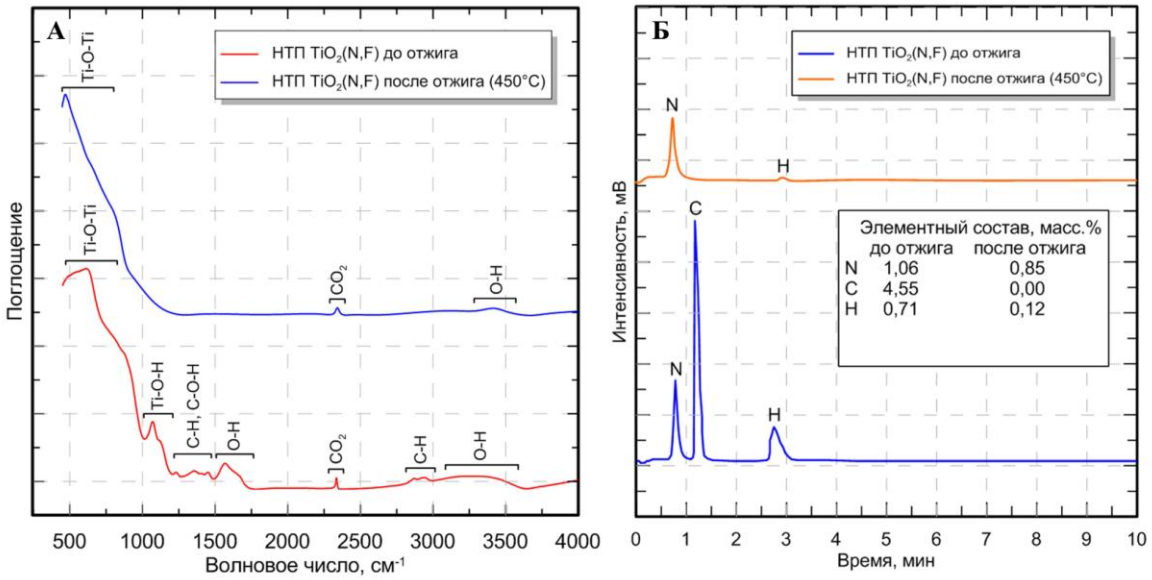


Рис.2. ИК спектры с НТП TiO_2(N,F) в его смеси с KBr (а) и данные NCH анализа (б).

Согласно данным ИК спектроскопии в составе покрытия, до и после отжига, присутствует большое количество диоксида углерода. В отожженном образце уменьшается интенсивность колебаний связей O-H, что может говорить об уменьшении количества воды в образце, полностью пропадают колебания связей C-H, что подтверждает предположение относительно удаления из покрытия этиленгликоля, поскольку колебания связей C-H в данном случае могут соответствовать только этиленгликолю. В соответствии с данными NCH анализа, на хроматограмме, отожженного образца, отсутствует пик углерода, что соответствует полному удалению электролита из структуры. Эти данные полностью коррелируются с данными ИК спектроскопии.

Основываясь на данных термогравиметрического исследования, ИК спектроскопии, РФлА и NCH анализа можно сделать вывод, что уже при 450 °C наблюдается полное удаление электролита и его продуктов разложения из структуры нанотрубок. НТП TiO_2(N,F), кристаллизованное при 450 °C, обладает структурой анатаза, а гексафторотитанат аммония разлагается до $TiO_xN_yF_z$.

Соавтор работы - **Константинов О.В.,**

Авторы выражают благодарность своему научному руководителю доктору химических наук, профессору Михайличенко А.И. за постановку задачи и постоянное внимание к работе.

Список литературы:

1. Yaling Su, Xingwang Xhang, Minghua Zhou, Song Han, Lecheng Lei. Preparation of high efficient photoelectrode of N-F-codoped TiO_2 nanotubes // Journal of Photochemistry and Photobiology A. – 2008. – 194. – P.152–160.

2. Артемьев Ю. М., Рябчук В. К. Введение в гетерогенный фотокатализ: учебное пособие. – СПб.: Изд-во С.-Петербурского университета, 1999. – 304 с.

3. Haiying He, Peter Zapol, Larry A. A Theoretical Study of CO_2 Anions on Anatase (101) Surface // J. Phys. Chem. C. – 2010, – 114, – P. 21474–21481.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ ПОТОКАМИ ИОНОВ АЗОТА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЫ

Морозов Е.В.

Россия, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, lieutenant@list.ru

В настоящее время весьма разнообразное применение в различных отраслях промышленности находят керамические материалы. Среди них заметное место занимает оксид алюминия Al_2O_3, который благодаря уникальному сочетанию свойств (высокой механической прочности, твердости, тепло- и износостойкости, теплопроводности, хорошим изоляционным свойствам) активно используется в современной технике. Сочетание указанных свойств делают данный материал перспективным при изготовлении электроизоляционных, коррозионностойких, износостойких и

термостойких изделий для таких отраслей промышленности, как энергетика, электроника, электротехника, машиностроение и ряда других. В работе [1] керамика Al_2O_3, наряду с нитридом бора BN, рассматривается как альтернативный перспективный материал для покрытия антенных колец, размещенных внутри разрядной камеры сферического токамака MAST **(**Mega Ampere Spherical Tokamak). Обычно в установках типа токамак наиболее важным фактором, воздействующим на материал, непосредственно обращенный к термоядерной плазме, являются эффекты, развивающиеся на «краю» плазмы при ее контакте с материалом (так называемые ELMs – Edge Localized Modes-эффекты). Эти эффекты имеют длительность $< 10^{-3}$ с и происходят с частотой ~ 50-100 Гц. Они приводят к повреждаемости материала из-за высокой тепловой нагрузки на него с величиной ~ 1 МДж/м^2. "Мгновенная" плотность мощности при этом $q \approx 10^5$ Вт/см^2 [2, 3]). Такие жесткие импульсные термические нагрузки требуют проведения специальных испытаний для определения термостойкости оксида Al_2O_3 к воздействию экстремальных энергетических потоков *(ЭЭП)*. Однако подобных испытаний рассматриваемого материала, как в нашей стране, так и за рубежом, до сих пор проведено немного. Можно отметить работу [4], в которой оксид алюминия Al_2O_3 толщиной ~ 20 мкм, выращенный как покрытие на подложке из чистого алюминия, испытывался в установках типа Плазменный фокус воздействием импульсных потоков ионов и высокотемпературной плазмы в сравнении с нитридом бора. Исследований же керамики Al_2O_3, приготовленной методом порошковой металлургии в виде объемных образцов, в условиях воздействия импульсных *ЭЭП* до сих пор, насколько нам известно, вообще не проводилось.

Целью настоящей работы было изучение воздействия мощных импульсных потоков ионов и высокотемпературной плазмы, генерируемых в установке Плазменный фокус, на образцы керамики Al_2O_3, приготовленные методом порошковой металлургии. При этом в рамках данной работы главное внимание уделялось оценке термической стойкости материала. Поэтому в экспериментах были реализованы весьма жесткие условия облучения, при которых термическая составляющая энергетических потоков, воздействующих на материал, доминировала над радиационной компонентой, причём плотность мощности потоков плазмы и быстрых ионов превышала реализующуюся в токамаках примерно на 3-4 порядка по величине.

Полученные результаты показывают, что поведение керамического материала Al_2O_3 со структурой корунда в условиях мощных импульсных воздействий потоков ионов и высокотемпературной плазмы, создаваемых в установке типа Плазменный фокус в атмосфере азота и воздуха в наносекундном диапазоне длительностей импульсов, имеет специфическую особенность. Она заключается в том, что эрозия керамики, связанная с процессами поверхностного испарения, расплавления и порообразования под действием потоков энергии с плотностью мощности излучения $q \approx 10^9 - 10^{10}$ Вт/см^2, не увеличивается с ростом числа импульсных воздействий, как это часто имеет место для металлических материалов, а снижается (см. рис.1). Наблюдаемое явление обусловлено соответствующим уменьшением эффективной площади испарения и процессом «залечивания» пор при кристаллизации тонкого слоя жидкой фазы на облученной поверхности.

Обнаруженный эффект образования микротрещин в облученном поверхностном слое керамики (рис.2) слабо зависит от числа импульсных потоков энергии. Он определяется, главным образом, энергетическим вкладом воздействующего на материал импульса энергии и условиями охлаждения образца-мишени, которые в процессе каждой серии экспериментов по облучению оставались практически неизменными.

Наблюдается высокая химическая инертность исследуемой керамики в реализованном режиме импульсных энергетических воздействий. На это указывает тот факт, что на облученной поверхности образцов Al_2O_3 не обнаружены соединения из элементов керамики и элементов, осажденных на эту поверхность при импульсных разрядах (в нашем случае – углерода). Противоположная ситуация, как правило, имеет место на поверхности металлических материалов в близких условиях облучения с использованием установок Плазменный фокус.

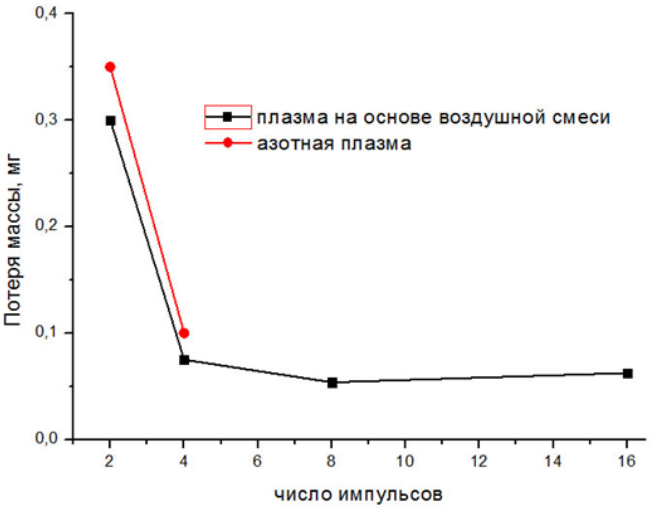


Рис. 1 Изменение массы образцов керамики Al_2O_3 в расчете на один импульс в зависимости от числа импульсов облучения потоками ионов и плазмы

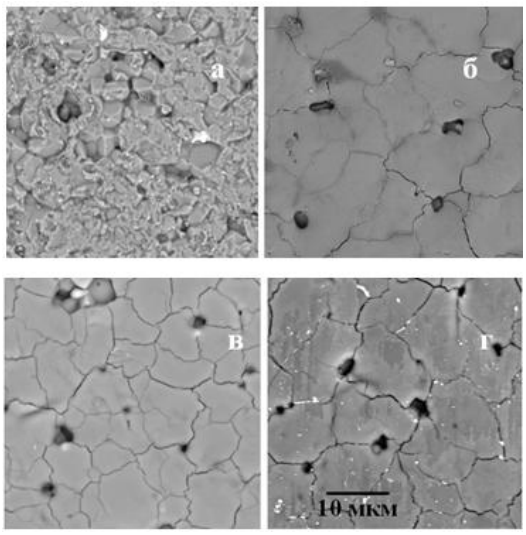


Рис. 2. Микроструктура керамики Al_2O_3 при различном числе *N* импульсов облучения ионами азота и азотной плазмой: **а** – исходная, **б** – $N = 1$, **в** – $N = 2$, **г** – $N = 4$

Данная работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант №.10-08-00333-а).

Литература

1. Kirk A, Koch B, Scannell R,Wilson H R, Counsell G, Dowling J, Herrmann A, Martin R and Walsh M (the MAST team), Evolution of filament structures during edge-localized modes in the MAST Tokamak, *Phys. Rev. Lett.* (2006) **96** 185001.

2. Loewenhoff Th., Hirai T., Keusemann S., Linke J., Pintsuk G., Schmidt A., Experimental simulation of Edge Localised Modes using focused electron beams - features of a circular load pattern, *Journal of Nuclear Materials* (2011) **415**, issue 1, S51-S54.

3. Leonard A.W., Herrmann A., Itami K., Lingertat J. et al. The impact of ELMs on the ITER divertor, *Journal of Nuclear Materials* (1999) **266-269,** 109-117.

4. Грибков В.А., Демина Е.В., Пименов В.Н., Дубровский А.В., Масляев С.А., Ермишкин В.А., Тунис К., Использование установок «Плазменный фокус» в испытаниях керамических материалов, перспективных для элементов внутренних стенок токамаков, *Перспективные материалы* (2011) №13 (специальный выпуск), 263-272.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям и консультантам в данной работе д.ф.-м.н. В.Н. Пименову, к.ф.-м.н. С.А.Масляеву, д.ф.-м.н. В.А.Грибкову, к.т.н. Е.В.Дёминой

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОДНОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Насакина Е.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nacakina@mail.ru

Создание композиционных материалов дает возможность объединять в каждом из них желаемые, подчас несовместимые в других условиях свойства многих различных материй, что открывает все новые перспективы во всех областях человеческой деятельности. Метод магнетронного напыления позволяет достаточно быстро, легко и в то же время эффективно получать поверхностные слои и покрытия высокого качества из самых разнообразных веществ и соединений на подложке любой природы, создавая таким образом многообразные одномерные композиционные материалы, например - антибликовые титановые зеркала или биомедицинские материалы.

В данной работе рассматривается формирование этим методом разнообразного спектра композитов с поверхностными слоями из титана, тантала, меди и т.д. на подложках наноструктурного нитинола, стекла, стали и др.

В ходе работы были получены поверхностные слои толщиной от десятков нанометров до микрон методом магнетронного напыления в газовой среде аргона при рабочем давлении ~ $3x10^{-3}$

Торр и температуре подложки ~ 100 ^{o}C с вращением подложки и без. Аксиальный магнетрон работал при дистанции напыления порядка 10 - 17 см на постоянном токе варьируемого в зависимости от задаваемой мощности значения (~ 400-1100 мА) при напряжении ~ 400 В при различном времени распыления (5-120 мин), при отсутствии или наличии напряжения смещения (0 — 1000 В) и предварительного ионного травления подложки. Химический и фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, СЭМ и АЭС.

Толщина суммарного слоя в большей степени зависела от времени и дистанции напыления: при прочих равных условиях чем больше было время распыления, тем толще (по нелинейному убывающему закону) становился суммарный слой, и наоборот, чем меньше было расстояние от подложки до мишени тем больше была толщина получаемого слоя. Данные АЭС свидетельствуют о наличии под поверхностным переходного слоя, обеспечивающего хорошую адгезию первого и подложки, которая также наблюдалась внешне и при статических испытаниях. Также слой был тем толще, чем больше была подаваемая на магнетрон мощность. Приложенное напряжение смещения в большей степени влияло не на суммарную толщину, а на структуру поверхностного слоя, способствуя более плотной и равномерной упаковке. При минимальной мощности, времени и максимальной дистанции напыления получались четкие поверхностные слои в сотни и десятки нанометров толщиной.

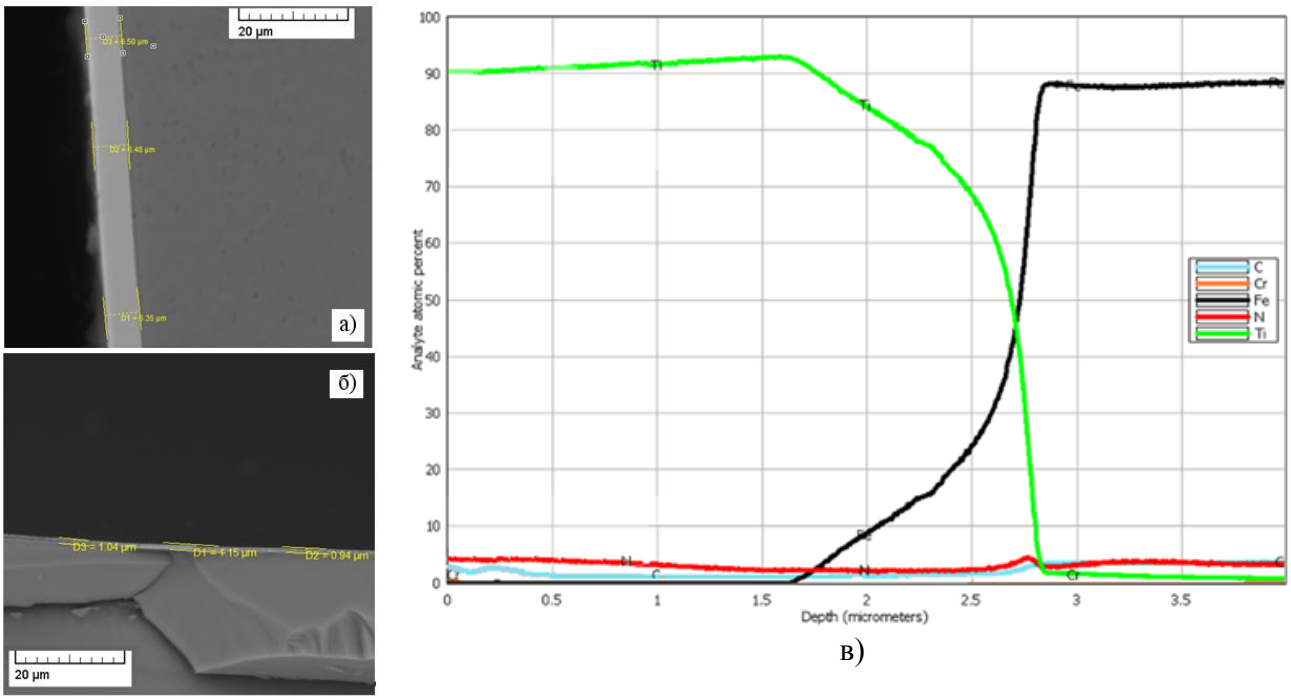


Рис. 1. Композиты «поверхностный слой/подложка»: а) тантал/нитинол, б) титан/стекло, в) титан/сталь

Научный руководитель работы – д.т.н. Колмаков А.Г. Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 13-03-12218 и ГК № 14.512.11.0101.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВНУТРИКОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

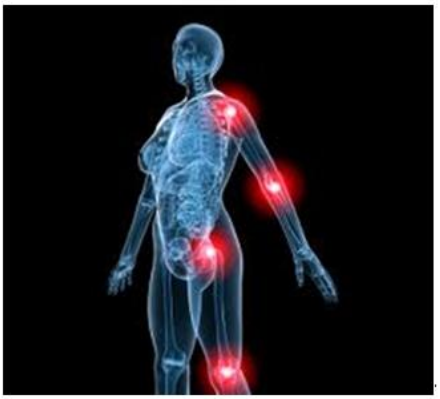
Радюк А.А.

Россия, г. Москва, ИМЕТ РАН. vkalita@imet.ac.ru

С возрастом ухудшается качество костей в организме, они теряют прочность, из костей “вымывается” кальций. Переломы плохо заживают, реабилитация занимает годы. Сложные переломы с раздроблением кости требуют сложных операций с использованием фиксирующих элементов. Переломы в суставах (например шейки бедренной кости) могут и вовсе самостоятельно не срастись. Организм не в силах восстановить повреждения, большие участки утраченной кости не регенерируются.

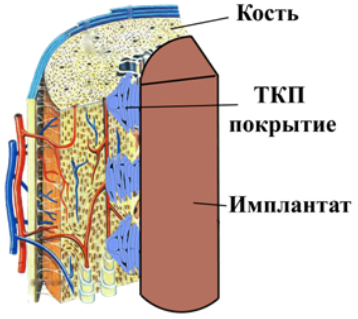
Для лечения подобных травм используются котные имплантаты. Костный имплантат может представлять собой пластину, штифт, спицу, шуруп или полноценный сустав. Имплантаты, как

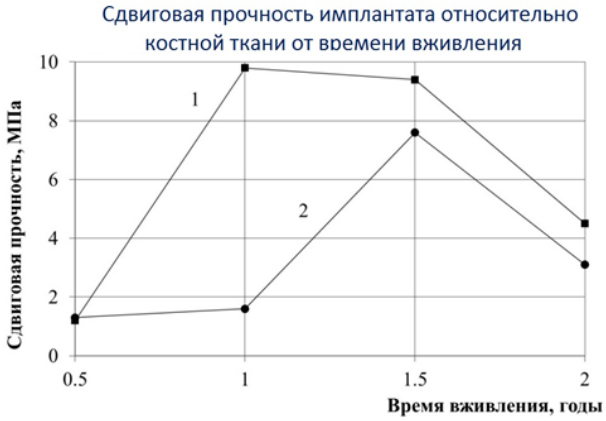
правило, изготавливается из сплава титана Ti-6%Al-4%V или из нержавеющей стали, например SUS 316L. Поверхность металлического имплантата как правило гладкая или имеет микрорельеф после абразивной обработки, что слабо подходит для срастания с костной тканью, которая имеет пористую структуру. В связи с этим на имплантаты наносится пористое покрытие из биоинертных или биоактивных материалов.





Рынок России потребляет в год около 100000 костных имплантатов. Более 90% этого объема поставляется из-за рубежа. Покрытие на зарубежных имплантатах морально устарели, имеют низкую сдвиговую прочность (3 кг/мм^2) и не оптимальную структуру пористости, так как покрытие состоит из шариков между которыми точечный контакт и пористое пространство то сужающееся, то расширяющееся. Пористое покрытие также необходимо для выравнивания модулей упругости металлического имплантата и костной ткани, которые различаются в 10 раз.





ИМЕТ РАН разработал и запатентовал способ напыления титановых покрытий толщиной 800 мкм в виде гребней и впадин с высотой, равной толщине покрытия, ширина обоих примерно 600 мкм. Пористость покрытия до 55%. При такой структуре плазменным напылением есть возможность сформировать прочные, плотные гребни. Сдвиговая прочность покрытия повышается в 4 раза (12 кг/мм^2). Впадины формируют основной пористый объем, в который врастает костная ткань. Система "покрытие - новая костная ткань" представляет композиционный материал, который окончательно формируется в организме человека.

Предложено поверх пористого титанового покрытия плазмой наносить биоактивное покрытие толщиной 100 мкм. Такое покрытие ускоряет формирование новой костной ткани минимум на 6 мес. А пористая структура покрытия позволяет успешно функционировать новой костной ткани, кровеносным сосудам, по которым доставляется питательные вещества и кислород.

Зарубежные аналоги фирмы Sulzer имеет пористость до 30% и сдвиговую прочность 3кг/мм^2. После напыления биоактивного покрытия поры закрываются, остаточная пористость составляет 5,3%. У разработанного в ИМЕТ РАН покрытия пористая структура сохраняется.

Наиболее часто в качестве исходного материала для биоактивных покрытий применяется гидроксиапатит (ГА): $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. При плазменном напылении ГА покрытий существует проблема сохранения исходного химического состава при создании определенной структуры покрытия. Поэтому для напыления используют и родственные ГА соединения: тетракальцийфосфат

(ТТКФ), трикальцийфосфат (ТКФ), фторапатит (ФА). Для формирования покрытий применяют биоактивные стекла как самостоятельно, так и в качестве добавок (до 50%) к порошку ГА. В ряде работ для соединения имплантата с костью испытывались и более инертные керамики, например Al_2O_3, ZrO_2.

В костных имплантатах главным показателем является надежность изделия. Разрушение покрытия или плохое срастание с костной тканью может привести к повторной операции, что в некоторых случаях невозможно. Предлагаемое нами композиционное покрытие состоит из двух частей: 1- ТКП Ti покрытие, которое несет основную нагрузку и позволяет компенсировать разницу в модулях упругости металлического имплантата и кости, пористая структура которого не препятствует врастанию кости; 2- Биоактивное (ГА) покрытие, которое ускоряет процесс срастания кости с имплантатом и способствует сокращению времени восстановления утраченных функций организма. Биоактивное покрытие "спрятано" между гребнями Ti ТКП покрытия и не несет конструктивной нагрузки, что ускоряет формирование на нем костной ткани.

Эксперименты на животных по вживлению имплантатов с композитным покрытием (ТКП Ti +ГА) показали значительное уменьшение времени срастания костной ткани с имплантатом. Уже через 6 месяцев на имплантате образуется слой костной ткани, а через 1 год достигаются максимальные показатели по сдвиговой прочности имплантат – новая костная ткань. С увеличением времени эксперимента сдвиговая прочность снижается, но разрушение образца происходит по кости а не по границы раздела между костной тканью и имплантатом.

Выводы:

1) Разработано Ti ТКП покрытие с возможностью регулирования структуры пористости.

2) Биоактивные покрытия имеющие фазовый состав схожий с костной тканью (основными компонентами которой являются: Ca, P, O и H), помогают образованию новой костной ткани.

3) Имплантаты с ГА имеют преимущество перед непокрытыми имплантатами. Эксперименты на животных показали уменьшения срока срастания в два раза, значительное увеличение сдвиговой прочности после 6 месяцев эксперимента.

4) Для надежной фиксации имплантата в живом организме необходимо реализовать достаточно сложные варианты композиционных материалов, в состав которых входят металлический имплантат (упрочняющий элемент), костная ткань (матрица), и переходный слой между ними, способный оптимально перераспределять механическую нагрузку между его компонентами. Для реализации последнего требования поверхность имплантата должна иметь оптимальную макро- и микроструктуру и обладать биоактивными свойствами для создания прочного соединения с растущей костной тканью.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь по проекту: Калите В.И. и Комлеву Д.И.

ФОРМИРОВАНИЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ

Рудченко С.О.

Украина, Национальный технический университет «ХПИ», sveta_rud87@mail.ru

Для создания солнечных элементов наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1-2 эВ. К числу таких объектов относятся также и некоторые из аллотропных модификаций углерода. В данной работе исследуются оптические свойства и структура синтезированной многослойной системы алмазоподобная углеродная пленка/углеродные квантовые точки/пленка фуллерена C_{60} (DLC/Qdots/C_{60}).

Пленки фуллерена C_{60} и структуры на их основе, из-за сверхбыстрого переноса фотоиндуцированного заряда, могут обладать высокой эффективностью преобразования энергии. Кроме фуллерита перспективным материалом для формирования функционального слоя в фотоэлектрических преобразователях являются алмазоподобные углеродные (DLC) пленки. Одним из методов синтеза таких пленок является осаждение ускоренных фуллереновых молекул из ионизированного, либо нейтрального пучка. В перечисленных углеродных пленках возможно формирование квантовых точек с характерными размерами от единиц до десятков нанометров во всех трех измерениях. Когда линейные размеры области пространственной локализации частиц становятся меньше длины их свободного пробега в неограниченном материале, возникает эффект размерного квантования энергетических спектров этих частиц. Такие низкоразмерные системы служат базой для создания новых оптоэлектронных устройств, основанных на наноструктурах.

Для получения C_{60}, DLC пленок и квантовых точек в качестве источника материала использовался порошок фуллерена C_{60} с чистотой 99,5%. Пленки DLC были получены осаждением из масс-сепарированного ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} E =5 кэВ при температуре подложки Ts=100^{o}C. Квантовые точки были получены на DLC пленку при Ts=400^{o}C из пучка ускоренных ионов C_{60} с энергией 5 кэВ. Предварительно было установлено, что отжиг самой DLC пленки при T=400^{o}C не изменяет ее структуру. Затем на систему DLC/Qdots была нанесена тонкая пленка фуллерена C_{60} путем вакуумного термического напыления.

Пленки C_{60} и DLC показали достаточно высокую прозрачность в ИК и видимой области спектра. Согласно расчетам по спектрам поглощения оптическая ширина запрещенной зоны для C_{60} составляет ~1,7-1,8 эВ, для DLC ~ 2,2-2,6 эВ. На спектрах поглощения исследованных систем DLC/Qdots/C_{60} было зафиксировано 5 энергетических переходов с энергиями Eg_1 = 1,76 эВ, Eg_2 = 2,1 эВ, Eg_3 = 2,95, Eg_4 = 3,8 и Eg_5 = 4,3 эВ. Переходы 1,3,4 являются характерными для пленки C_{60}, а переход 2 соответствуют ширине запрещенной зоны DLC пленки. В то время как на спектрах поглощения системы без квантовых точек (DLC/C_{60}) переходы 1,2,3,4 сохраняются, а переход 5 отсутствует. Следовательно, переход Eg_5 с энергией 4,3 эВ указывает на наличие в системе с квантовыми точками дополнительной структуры.

По данным электронографии и электронной микроскопии DLC пленки без квантовых точек имеют аморфную структуру. На снимках поверхности был виден контраст, свойственный аморфным пленкам, а микродифракция представляла собой два гало с максимумами, характерными для аморфного углерода. При нанесении на поверхность DLC пленки квантовых точек наблюдается появление дополнительного третьего гало вблизи первичного пучка.

Автор выражает благодарность соавторам:научному руководителю д.ф.-м.н Пугачеву А.Т., научным консультантам к.ф.-м.н Пухе В.Е. и к.ф.-м.н Старикову В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Савушкина С.В.

Россия, «МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»; Россия, Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», sveta_049@mail.ru

Одним из перспективных методов получения оксидных покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО), поскольку он позволяет формировать керамикоподобные оксидные покрытия с широким комплексом свойств, такими, как износостойкость, коррозионностойкость, теплостойкость [1]. Тепловые испытания получаемых методом МДО диоксид циркониевых покрытий на циркониевых сплавах показали, что они обладают коэффициентами теплопроводности 0,15 – 0,45 Вт/м·К в зависимости от структуры и пористости [2], а также показали стойкость в высокотемпературных плазменных потоках, что делает их перспективными для применения в качестве теплозащитных слоев.

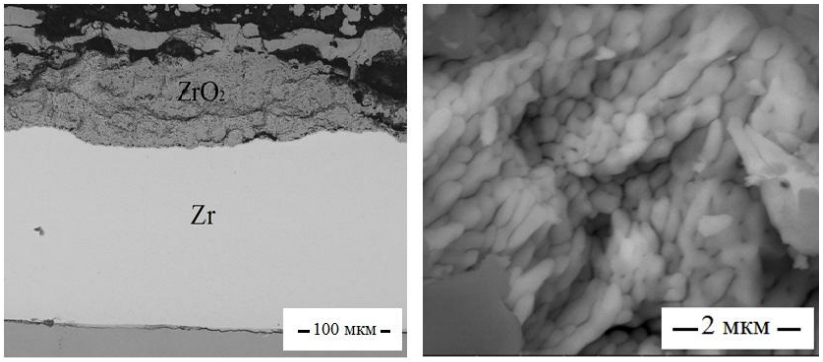
Работа посвящена исследованию МДО диоксид циркониевых покрытий, полученных на подложках из меди и стали. С помощью методов растровой электронной микроскопии, спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов, рентгеновской дифракции и тепловых испытаний проведены исследования морфологии, структуры, состава, термоциклической стойкости покрытий.

МДО проводили в водном растворе гипофосфита натрия 5 г/л и жидкого стекла 9 г/л оксидированием исходного циркониевого покрытия толщиной 300 мкм в анодно-катодном режиме при отношении катодного тока к анодному 0.33 и средней плотности тока 22 А/дм^2. Для получения пористых покрытий с низким коэффициентами теплопроводностей использовали режим наложения базовых и вспомогательных импульсов напряжения. Под воздействием базовых импульсов в открытых порах модифицируемого слоя зажигаются микродуговые разряды, а после наложения вспомогательных импульсов - и в частично закрытых порах. Длительность обработки составляла 100 и 150 минут.

Полученные покрытия обладают структурой Zr-ZrO2 (рис.1а). Толщины оксидных покрытий составляли 120÷150 мкм. Их структура состоит из 3-хслоев: верхнего с примесями элементов, входящих в состав электролита, основного диоксид циркониевого и плотного тонкого барьерного на границе с цирконием. Диоксид циркониевые слои состоят из эллипсообразных кристаллитов размером ~ 400 нм (рис. 1 б). Такая структура может способствовать значительному уменьшению коэффициента

теплопроводности покрытий в связи с большим количеством границ и мелких пор. Общая пористость покрытий составляет ~20%. На поверхности оксид циркония проявляется в виде линзообразных кратеров до 70 мкм с порами в центре. В покрытиях преобладает моноклинная модификация оксида циркония с примесями тетрагональной и кубической фаз. Стабилизация высокотемпературных фаз в диоксид циркониевых МДО покрытиях возможна при добавках в электролит при МДО нанопорошка оксида иттрия [3]. Для использования МДО диоксид циркониевых покрытий в качестве ТЗП наиболее предпочтительная метастабильная тетрагональная фаза стабилизируется в покрытии при добавлении в количестве 5г/л в электролит порошка оксида иттрия. Исследования микротвердости показали ее увеличение при приближении к границе с цирконием до значений 350 HV.

После выдержки в плазме с энтальпией торможения 1255 кал/г, что соответствует температуре 4200 К, в покрытиях не было замечено значительных дефектов. Увеличилось содержание кубической и тетрагональной фаз в покрытиях.



а б

Рис.1 Покрытие Zr-ZrO2. а) Основные слои покрытия; б) Структура диоксид циркониевого слоя.

Исследованные многослойные покрытия толщиной более 300 мкм могут использоваться в качестве теплозащитных слоев, где верхний пористый диоксид циркониевый слой является теплозащитным, а плотный барьерный диоксид циркониевый и нижний могут служить в качестве защиты от окисления материала подложки. Полученная структура покрытия Zr-ZrO2 может использоваться как ТЗП при длительных однократных тепловых нагрузках, а при стабилизации высокотемпературных фаз и получения связующего слоя на границе Zr-подложка, и при многократных термоциклических нагрузках.

Литература

1.Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов/ Под общей ред. И.В. Суминова. В 2-х томах. Т.2. М.: Техносфера, 2011. 512с.

2.А.М. Борисов А.М., Востриков В.Г., Савушкина С.В. и др.//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №4, 2013, С. 76

3.Бецофен С.Я., А.М. Борисов А.М., Владимиров Б.В. и др. // Порошковая металлургия и функциональные покрытия, №2, 2012, С.45.

Благодарности:

д.ф.-м. н. Борисову А.М. («МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского»), к.т.н. Полянскому М.Н. (Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша»)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИТИНОЛА

Севостьянов М.А.

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

Введение. Использование медицинских изделий из материалов с эффектом памяти формы на базе сплава TiNi с заданным комплексом физико-механических свойств позволяет существенно улучшить «щадящий» режим эндоваскулярных операций, увеличить срок службы устанавливаемых медицинских изделий (стентов) и повысить их биосовместимость с человеческим организмом [1].

В данной работе проведены исследования влияния модификации поверхности на статические свойства наноструктурированного нитинола.

Материалы и методики. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Исследуемые образцы с длиной рабочей части 28 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов. Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i.

Результаты и их обсуждение. В исходном состоянии на поверхности проволок имеется бороздчатый рельеф, направленный по оси волочения, присутствуют вмятины плоской формы и дефекты в виде ямок. Ямки, образовавшиеся очевидно в результате вдавливания в поверхность проволок при волочении твердых частиц, являются наиболее глубокими дефектами. Для проволок с обработанной наждачной бумагой поверхностью кроме бороздок от абразива в направлении обработки также присутствуют дефекты в виде ямок. Ямки имеют несколько большие ширину и глубину чем бороздки, но разница в размерах меньше чем после волочения. Их появление видимо вызвано вдавливанием в металл наиболее крупных абразивных частиц. С уменьшением зернистости наждачной бумаги крупные дефекты ямочного типа пропадают. Так как бороздки, имеющиеся на поверхности проволок после волочения и наждачной бумаги, направлены вдоль оси проволок, то в поперечном сечении образцов они будут иметь тот же вид, что и дефекты ямочного типа. Таким образом, для всех рассматриваемых состояний поверхности проволок в качестве характеристических дефектов можно принять дефекты ямочного типа. Для количественного описания величины поверхностных микродефектов удобно использовать безразмерную величину R/d, где R- максимальный размер характеристических поверхностных микродефектов, а d- диаметр образца[2-6].

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

R/d	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{фт}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	□, %
0,004	628±5	683±6	1710±5	53±1
0,009	604±3	654±3	1695±6	52±1
0,017	587±2	623±4	1655±7	51±1
0,024	507±4	515±6	1485±5	47±1

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

Однако стоит задача дальнейшего повышения биосовместимости, срока службы и механических свойств таких материалов в медицине [7]. Одним из путей решения этой задачи является разработка одномерного композита, в частности с использованием в качестве материала поверхностного слоя Та. Тантал отличается высокой коррозионной стойкостью в активной среде и практически идеальной биосовместимостью, что является определяющим фактором для ее применения в медицине.

После выбора оптимальной механической обработки проводили ионно-лучевую обработку и потом наносили поверхностный слой из тантала в течение 30 минут распыления при мощности 70 % и вращении со скоростью 9 об/мин.

После нанесение поверхностного слоя происходит одновременно повышение и прочностных характеристик предела текучести $\sigma_{0,2}$ на 2 %, предела фазовой текучести $\sigma_{фт}$ на 3%, предела прочности $\sigma_{в}$ на 5% и показателя пластичности (относительное сужение □□ на 1%

Список литературы

1. В.Т. Заболотный, О.К. Белоусов, Н.А. Палий, Б.А. Гончаренко, Е.А. Армадерова, М.А. Севостьянов. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.

2. Колмаков А.Г., Солнцев К.А., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Баринов С.М. Системное описание структуры наноматериалов. Ч.1.//Материаловедение, 2012. №9.С.37-45; Ч.2.//Материаловедение, 2012. №10.С.33-38.

3. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Курганова Ю.А. Теория и практика повышения надежности и работоспособности конструкционных металлических материалов. Ульяновск:УлГТУ, 2010. - 268 с.

4. Колмаков А.Г., Алымов М.И. Особенности свойств наноматериалов и основные направления их использования. // Перспективные материалы, 2006. №5. С.5-13.

5. Алымов М.И., Колмаков А.Г. Нанотехнологии и наноматериалы: история, перспективы развития, терминология и классификация // Технология металлов. 2007. №1. С.49-55.

6. Baranov E.I., Ber B.Y., Vasil'ev A.P., Chernyakova A.E., Kolmakov A.G., Kazanthev D.Yu., Mikhrin V.V., Maleeva N.A., Nadtochya A.M., Petrov V.N., Shmidta N.M., Yakimov E.B. Surface monitoring of HEMT structures // Superlattices and Microstructures, 2009. V.45. P.332-336

7. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Беларус. навука, 2011. –283с.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.ф-м.н. В.Т. Заболотному, Б.А. Гончаренко и д.т.н. А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН П-5, программы ОХНМ РАН ОХ-2 и при поддержке программы РФФИ № 13-03-12218 и ГК № 14.512.11.0101.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ПОСЛОЙНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ЛАМПЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ИСТОЧНИКОМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Спрыгин Г.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Москва, engaer@rambler.ru

Значительный эффект на искажение результатов анализа может оказывать качество поверхности раздела анализируемого образца и покрытия. Особенно это касается исследований взаимодиффузии компонентов матрицы и покрытия. Отсутствие учёта шероховатости подложки может привести к неправильным выводам. Поэтому важно учитывать этот фактор как при определении профиля концентрации в тонких пленках, так и при определении толщины покрытия.

В работе исследовано влияние шероховатости поверхности на форму аналитических кривых при количественном послойном анализе с помощью высокочастотного источника переменного тока.

Перед нанесением на образцы покрытия, их шероховатость была измерена на лазерном профилографе и оценена по ГОСТ 2789-73 ″Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики″. Для количественной оценки шероховатости была использована высота неровностей профиля по десяти точкам R_Z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины:

$$R_z = \frac{1}{5}\left(\sum_{i=1}^{5} \left| H_{i\max} \right| + \sum_{i=1}^{5} \left| H_{i\min} \right| \right) \quad (1)$$

После измерения шероховатости на стальные образцы методом ионной имплантации было нанесено покрытие титана и проведён количественный послойный анализ. В результате исследований был получен график зависимости коэффициента шероховатости F от высоты неровности профиля Rz (рис. 2), позволяющий оценивать шероховатость поверхности подложки по результатам количественного послойного анализа.

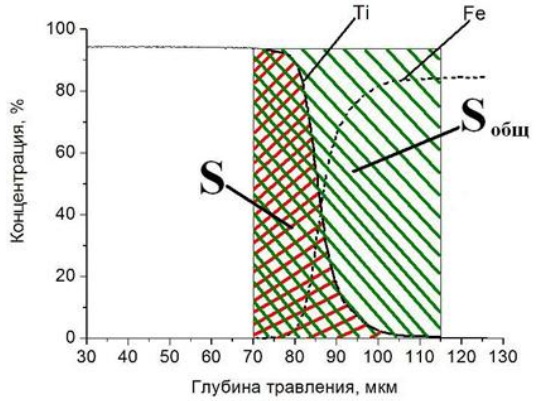


Рис. 1 Схема определения коэффициента шероховатости ($F=S/S_{общ}$).

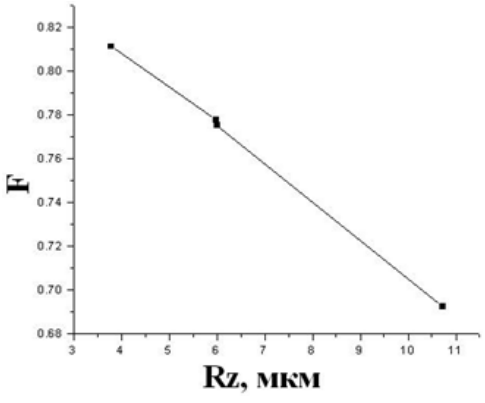


Рис. 2 График зависимости коэффициента шероховатости F от высоты неровности профиля

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ПЛЁНОК СИСТЕМЫ Fe-Zr-N

Теджетов В.А.

Россия, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, velmurad@yandex.ru

Ферромагнитные плёночные материалы на основе сплавов системы Fe–$Me_{IV,V}X$ (где $Me_{IV,V}$ – металл IV или V групп периодической системы, X – C,O,N) представляют особый интерес для применения в современной микроэлектронике, поскольку позволяют сочетать в себе высокую индукцию насыщения, высокую магнитную проницаемость при высоких частотах и низкую коэрцитивную силу [1]. Поскольку конечные свойства таких плёнок определяются их фазово-структурным состоянием, а оно в свою очередь сильно зависит от условий магнетронного напыления, важнейшей задачей является понимание взаимосвязи между этими параметрами.

В работе изучено фазово-структурное состояние плёнок составов $Fe_{98-48}Zr_{2-34}N_{0-18}$, полученных методом реактивного (DC) магнетронного распыления по новой технологии [2] мишеней $FeZr_X$ (X=2.4, 5.3 и 13.4%) на стеклянные подложки в атмосфере Ar, Ar+5%N_2 и Ar+15%N_2, а также влияние на него вакуумного и окислительного отжига при температурах 400 и 500 ºС.

Рентгеновский анализ фазового состава и тонкой структуры плёнок в исходном и отожжённом состоянии проводили на дифрактометре RIGAKU Ultima IV, в геометрии Брэгга-Бретано, оснащенном графитовым монохроматором. В качестве источника использовалось излучение Cu-Kα. Первоначальная обработка экспериментальных данных, а также качественный и количественный фазовый анализ осуществлялись в программах OUTSET, PHAN и PHAN% на основе базы данных JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Для определения параметров решётки, и размеров зерен, использовалась среда Origin 7.5.

В работе показано, что фазово-структурное состояние плёнок в исходном состоянии зависит от энергетических параметров магнетронного напыления, состава мишени, парциального давления азота в газовой смеси магнетрона и температуры подложки. Установлено, что при разных режимах магнетронного напыления в плёнках, полученных в атмосфере Ar+N_2, образуются в различном сочетании следующие нанокристаллические фазы: ОЦК твёрдый раствор на основе α-Fe, γ-Fe_4N, ε-Fe_3N и ГЦК-ZrN с размерами зерен от 5 до 38 нм. В пленках, полученных в атмосфере Ar, помимо нанокристаллической ОЦК фазы на основе α-Fe, в зависимости от величины p_{Ar}, образуется либо нанокристаллическая ГЦК фаза ZrO_2 , либо интерметаллид $FeZr_2$. Отжиг в вакууме при температуре 400 ºС приводит к незначительным изменениям фазово-структурного состояния: увеличивается размер зерна образующихся фаз, меняется их количественное соотношение и уменьшается параметр кристаллической решетки ОЦК фазы. Отжиг при 400 и 500ºС ºС в окислительной атмосфере, приводит к появлению дополнительной кристаллической ГЦК фазы Fe_3O_4 с размером зерна от 30 до 70 нм.

Выражаю благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н.

1. Магнитомягкие нанокристаллические плёнки сплавов Fe–тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи, Шефтель Е.Н.// Материаловедение, 2009, №4, стр.10.

2. Synthesis, structure and properties of nanocomposite Fe-Zr-N thin films for high-density magnetic recording, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, P.A. Trukhanov et al.// 10th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13), 9-12 July 2013, Thessaloniki, Greece

МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu-Ga-Se ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Туленин С.С.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, stast1989@mail.ru

Сегодня диселенид меди (I) и галлия (CGS) и диселенид меди (I) и индия (CIS) являются перспективными материалами в солнечной энергетике, так как обладают рядом уникальных свойств, таких как оптимальная ширина запрещенной зоны (1.6 эВ), высокий коэффициент поглощения солнечного излучения, радиационная устойчивость, низкая склонность к деградации.

Однако большинство существующих методов получения (термическое испарение в вакууме, пульверизация водных растворов с пиролизом на нагретой подложке, молекулярно-лучевая эпитаксия, высокочастотное ионное распыление) имеют ряд недостатков, в первую очередь связанных с использованием высоких температур, глубокого вакуума, сложного технологического оборудования.

Значительный интерес в этой связи представляет метод химического осаждения пленок из водных растворов. Но в литературе практически отсутствуют данные об использовании этого метода для получения тонких пленок в системе Cu_2Se – Ga_2Se_3. Поэтому в данной работе была предпринята попытка использования гидрохимического синтеза для получения тонких пленок Cu-Ga-Se путем совместного осаждения из реакционной смеси индивидуальных селенидов металлов.

Ранее для прогнозирования условий совместного химического осаждения селенидов меди (I) и галлия, также их гидроксидов предварительно был проведен анализ ионных равновесий в системе с использованием известных термодинамических констант. Проведенный анализ позволил нам выбрать оптимальные условия получения селенидов меди (I) и галлия: слабокислая среда, повышенная температура синтеза и относительно малые концентрации солей металлов.

Синтез слоев на основе селенидов меди (I) и галлия проводился из реакционной смеси, содержащей водные растворы солей хлорида меди $CuCl_2$, нитрата галлия $Ga(NO_3)_3$ и селеносульфата натрия Na_2SeSO_3. Формирование пленок селенидов металлов из водных растворов проходила на диэлектрическую подложку (ситалл марки СТ-50-1). Осаждение пленок проводили при 333 К в течение 120 мин. В результате химического соосаждения из водных сред селенидов меди и галлия были получены слои толщиной 120-215 нм, обладающие удовлетворительной адгезией к подложке.

Интерес к исследованию поверхностной структуры данного соединения вызван тем, что она во многом определяет его функциональные свойства, в том числе величину фотоответа для подобных материалов, используемых в качестве преобразователей солнечного излучения. Так по данным атомно-силовой микроскопии участка поверхности пленки Cu-Ga-Se, выполненной сканирующим зондовым микроскопом Ntegra Terma (Россия, NT-MDT) при сканировании в контактном режиме на воздухе в условиях комнатной температуры, установлено, что структура поверхностного слоя сильно разупорядочена и сформирована из агрегатов, имеющих плоскую многогранную форму. При этом отмечаются резкие перепады высот (максимальная высота профиля поверхности 351.5 нм), что может указывать на неоднородность рельефа поверхности. Шероховатость по 10-ти наибольшим высотам и впадинам составила 175.6 нм. Средний перепад высот рельефа составляет 133.3 нм.

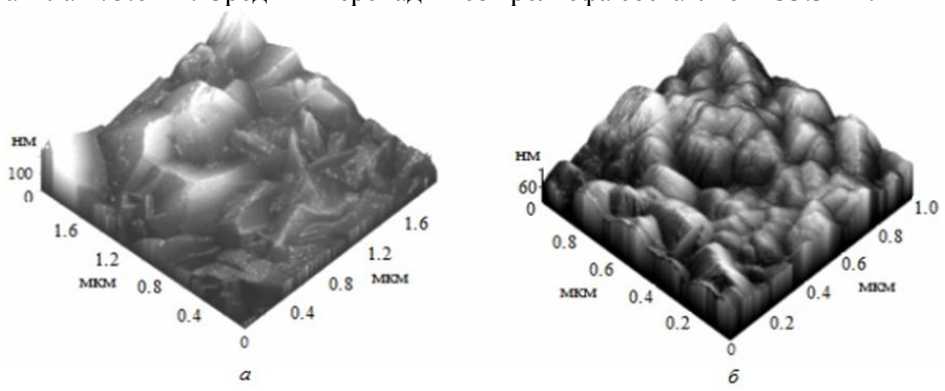


Рис. 1

На рис. 1*а* приведена трехмерная обработка АСМ-изображения участка поверхности свежеосажденной пленки Cu-Ga-Se, полученной при температуре синтеза 333 К, размером 1.8×1.8 мкм. Благодаря съемке в режиме отображения латеральных сил было замечено, что поверхность зерен, размер которых составляет около 400 нм, состоит из упорядоченных глобулярных кластеров размером ~20 нм. В целом поверхность пленки неоднородна, наблюдаемые нанонеровности можно отнести к характерной особенности рельефа поверхности подложки.

Рельеф поверхности термообработанных пленок диселенида меди и галлия по данным атомно-силовой микроскопии имеет более однородный характер. На рис. 1*б* приведена трехмерная обработка АСМ-изображение (контактный режим) участка пленки Ga-Cu-Se размером 1×1 мкм, термообработанной при 723 К. Пленка преимущественно состоит из частиц сферической формы диаметром от 120 до 180 нм. Отсюда следует, что размер кристаллитов существенно уменьшился по сравнению с гранулами свежеосажденных слоев Cu-Ga-Se (рис. 1*а*). В то же время на поверхности имеются локальные выступы с резкими перепадами высот, вызванные более крупными образованиями, состоящими из сравнительно мелких частиц. Высота подобных выступов варьируется от 350 до 650 нм. Средний перепад высот рельефа составил 149.9 нм.

Благодаря проделанному анализу результатов атомно-силовой микроскопии удалось с высоким разрешением выявить различия в поверхностной организации свежеосажденных и термообработанных слоев диселенида меди и галлия. Было установлено, что морфология

свежеосажденных и термообработанных пленок кардинально различается. Эти изменения затрагивают не только размер и форму кристаллитов, но и их внутреннюю структурную организацию.

Таким образом, метод совместного химического осаждения из водных сред индивидуальных селенидов меди (I) и галлия с последующим термическим отжигом полученных пленок можно рассматривать как один из оптимальных способов создания наноструктурных тонкопленочных слоев Cu-Ga-Se. Целенаправленное управление процессами структурообразования может быть осуществлено как изменением химического состава реакционной ванны, так и варьированием условий синтеза и термического отжига.

Выражаю благодарности научному руководителю проф., д.х.н. Маркову В.Ф., научному консультанту проф., д.х.н. Маскаевой Л.Н., РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 11-03-00063-а).

Литература:

1. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.

2. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Туленин С.С., Марков В.Ф. Кузнецов М.В., Чуфаров А.Ю. Состав и морфология химически осажденных пленок $Cu_2Se - Ga_2Se_3$. Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т.14. №4. С. 489–495

3. Туленин С.С., Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Марков В.Ф. Микроструктура гидрохимически осажденных пленок Cu-Ga-Se. Известия СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2013. №3. С. 13–19

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДИФФУЗИОННОЙ СВАРКЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА С АУСТЕНИТНОЙ СТАЛЬЮ

Уваров А.А.

Российская федерация, РГТУ им. К.Э. Циолковского, andrei_uvarov@mail.ru

Широкое применение титановых сплавов в судостроительной и авиационной промышленности вызывает необходимость получения их надежных биметаллических соединений со сталью.

Взаимодействие с железом, в том числе ограниченная взаимная растворимость в твердом состоянии, наличие легкоплавкой (1085°С) эвтектики и нескольких видов интерметаллидов создают значительные технологические трудности при изготовлении биметаллических соединений титана со сталью сваркой плавлением, наплавкой. Помимо всего, почти двойная разница в коэффициенте линейного расширения титана и стали создает дополнительные трудности из-за высоких остаточных напряжений после сварки.

Анализ существующих способов сварки давлением показал, что наиболее приемлемым способом, при котором решаются вышесказанные трудности при сварке, является способ соединения названных пар материалов диффузионной сваркой в вакууме.

В диффузионной сварке применяется известный технологический прием, заключающийся в использовании промежуточных одно- и многослойных прослоек, с помощью которых можно изменять режимы сварки и улучшать условия для образования диффузионного сварного соединения разнородных материалов, защищать соединяемые поверхности от сторонних примесей, предотвращать образование в зоне контакта хрупких слоев.

В связи с этим особенно актуально стоит задача по выбору промежуточных покрытий для улучшения диффузионного сварного соединения титановый сплав - аустенитная сталь. Для выбора элементного состава промежуточных покрытий были изучены данные по взаимодействию различных материалов с основными элементами сварных конструкций - железом и титаном, а также проведен анализ конструкций сварных узлов (переходников), принятых к рассмотрению, и условий их эксплуатации. С учетом этих требований и анализа литературных данных в качестве возможных составов промежуточных покрытий были выбраны такие элементы как медь, ниобий, ванадий и никель – ниобий (ванадий) со стороны титанового сплава и медь с никелем со стороны стали.

Промежуточные покрытия наносились вакуумным ионно-плазменным электродуговым методом на модифицированной установке "Булат". Технология формирования промежуточных покрытий на свариваемых поверхностях должна обеспечивать высокую равномерность свойств осаждаемых покрытий, для чего все детали должны быть размещены вблизи оси источника ионов. Детали размещаются внутри охватывающей их сменной обечайки, выполненной из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и отожженной в вакууме ионной бомбардировкой.

После проведения отработки технологических режимов на образцах без покрытия был выбран оптимальный режим диффузионной сварки титанового сплава и аустенитной стали: 960±10°С с выдержкой в течение 4 мин. в вакууме.

На этом режиме были сварены диффузионной сваркой образцы сварного соединения сплав титана ПТ-3В - аустенитная сталь 08Х18Н10Тс различными типами напыления (табл.1).

Для анализа микроструктуры и распределения легирующих элементов в переходной зоне диффузионного соединения использовали методы оптической металлографии (микроскоп Neophot 2) и микрорентгеноспектрального анализа (растровый электронный микроскоп CamScan-4, оборудованный приставками для проведения рентгеноспектрального микроанализа INCA-Energy и INCA-Wave). Металлографические исследования установили, что диффузионная зона имеет сложное строение и состоит из нескольких слоёв, отличающихся по ширине: слой α-железа, интерметаллидные слои и слой β-Ti. Внутренние сварочные дефекты отсутствуют, ширина диффузионной зоны составляет 25-35 мкм, что соответствует нормам по отрасливым стандартам.

Разработана конструкция модельного образца переходника «сталь-титан» для проведения металлографических исследований и механических испытаний прочности на отрыв слоёв диффузионного соединения.

На рисунке 1 представлены чертёж модельного образца и схема вырезки из него образца для механических испытаний.

Испытания проводились при температурах 20 ºС и 350 ºС, скорость перемещения активного захвата при испытаниях составила 0,2 мм/мин.

Таблица 1

Тип покрытия и режимы изготовленных образцов

Покрытие	Температура сварки, °С	Величина распрессовки, мм	Выдержка при температуре сварки, мин	Дефекты (металлография, рентген)
Без покрытия	960±10 °С	3	4	отсутствуют
Cu	960±10 °С	3	4	отсутствуют
Cu+Ni	960±10 °С	3	4	отсутствуют
Nb+Cu+Ni	960±10 °С	3	4	отсутствуют
V+Cu+Ni	960±10 °С	3	3-9	отсутствуют

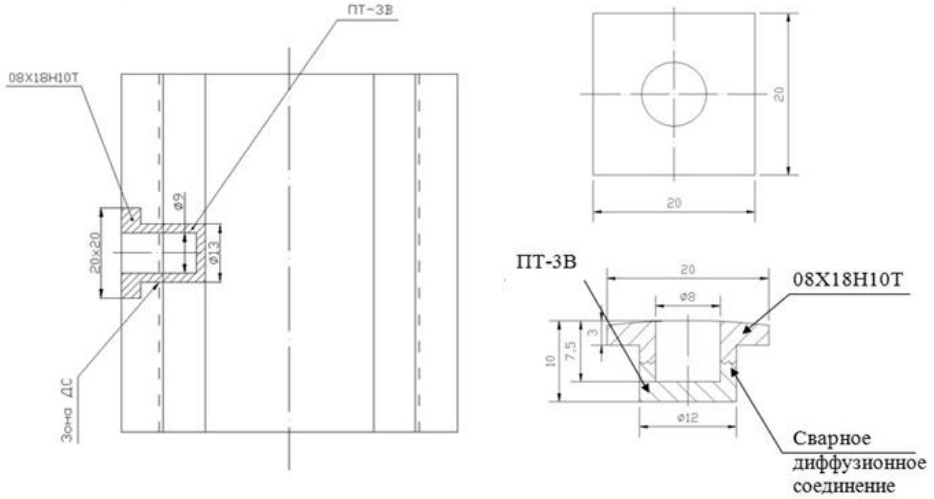


Рис. 1 Образец для испытаний на статическое растяжение (отрыв слоев)

По результатам испытаний можно сделать следующие выводы:

- разрушающее напряжение (R_m) в случае испытаний образцов без покрытий составляет 186-213/202, МПа;
- R_m с покрытием Cu+Ni + V: 219-295/274, МПа;
- R_m с покрытием со слоем меди 255-287/275, МПа;
- R_m с покрытием со слоем меди и никеля 240-287/261, МПа;
- R_m у образцов с покрытиями значительно выше, чем в случае образцов без покрытия, что показывает эффективность нанесения промежуточных прослоек (покрытий);

- значения R_m для исследованных вариантов покрытий достаточно близки, в связи с чем, принимая во внимание трудоёмкость, предпочтительным является покрытие V+Cu+Ni номинальной толщины.

В итоге, на основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности направления вышеописанного исследования.

Благодарность:Никитиной Е.В, как научному руководителю, Семенову А.Н. за бесценную помощь в работе.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНОГО ПРОВОДА Co-СПЛАВА С ПОКРЫТИЕМ Ta, Mo, Cu, Al, Sn, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Умнова Н.В.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, molokano@imet.ac.ru

Введение. Ферромагнитные провода с аморфной и нанокристаллической структурой, полученные закалкой из расплава, вызывают растущий научный и практический интерес, благодаря уникальному сочетанию механический, физических и магнитных свойств [1]. Нанесение на такой провод металлического слоя с достаточно высокой теплопроводностью может способствовать дальнейшему улучшению комплекса свойств и расширению областей использования. Большинство известных методов нанесения покрытий - плазменное распыление, пропускание через расплав, газотермическое распыление могут приводить к поверхностной кристаллизации и охрупчиванию аморфных проводов. Наиболее предпочтительным представляется метод магнетронного вакуумного распыления, в котором изолированные атомы напыляемого металла последовательно осаждаются на предварительно подготовленную поверхность. В этом случае появляется возможность сохранения высоких упругих и пластических свойств провода-основы и проведение сравнительной оценки влияния различных металлов на свойства аморфного провода. Нами разработана оригинальная установка по получению «толстого» аморфного провода диаметром 20-120 мкм методом Улитовского-Тейлора и предложен способ непрерывного удаления стеклянной оболочки для стабилизации геометрических параметров и повышения уровня свойств [2,3].

Цель работы: рассмотреть возможность нанесения покрытий практически важных металлов Ta, Mo, Cu, Al, Sn на аморфный провод модельного магнитомягкого Co-сплава; провести физико-химические исследования влияния выбранных покрытий на структуру, механические и магнитные свойства сплава, определить составы композитов, перспективных для дальнейших исследований и практического использования.

Методы получения и исследования. Методом Улитовского - Тейлора получен быстрозакаленный провод сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ диаметром жилы 90 мкм. Соответствие структуры полученных проводов аморфному состоянию контролировали методом ДСК анализа. С полученного провода удалена стеклянная оболочка [4].

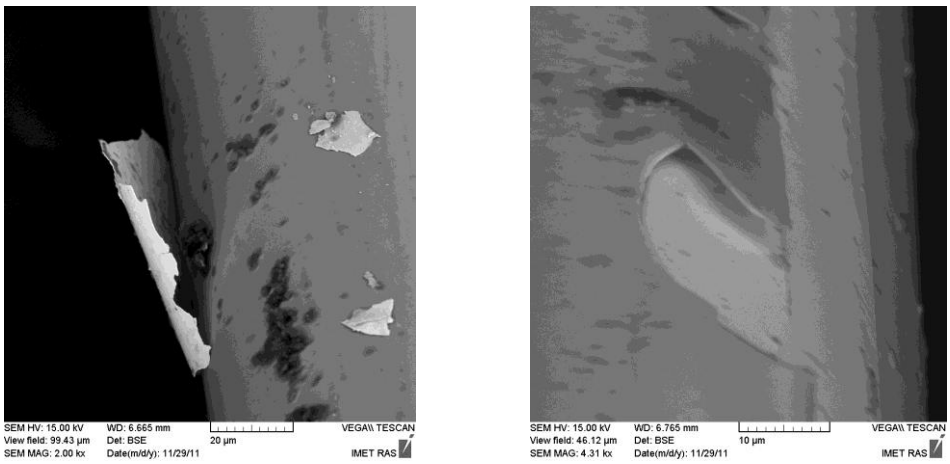
Покрытия получали методом магнетронного распыления в вакууме. Для их получения изготовлены мишени диаметром 70 мм из Ta, Mo, Cu, Al, Sn чистотой не ниже 99,9%. Исследуемый провод Co-сплава накручивали на прямоугольную проволочную рамку размером 40x60 мм. В процессе нанесения покрытия рамку непрерывно вращали в камере со скоростью 5 об/мин. Время напыления варьировали от 5 до 120 минут. Магнитные свойства образцов с покрытием оценивали индукционным методом. Адгезионную способность покрытий в исходном состоянии и после упругих и пластических деформационных воздействий [5] контролировали визуально и методом РЭМ.

Результаты и их обсуждение. Были получены сплошные покрытия практически важных металлов Ta, Mo, Cu, Al, Sn толщиной от 0,05 до 0,46 мкм на аморфный провод диаметром 90 мкм магнитомягкого модельного сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$. Толщина слоя покрытия после 35 минут режима напыления составляла 0,12-0,25 мкм.

Оценка способности к перемагничиванию в малых полях (f=1 кГц, H=1÷10 Э) показала, что покрытие металлическим слоем при всех режимах не оказывает заметного влияния на магнитомягкие свойства по сравнению с исходным проводом без покрытия. Снижение амплитуды сигнала на 30 % зафиксировано для провода с Al - покрытием, что может быть объяснено наличием поверхностного химического взаимодействия Al с проводом-основой.

Тест на упругое деформирование изгибом показал, что покрытия из тугоплавких металлов Ta и Mo легко отслаиваются, обнажая блестящую поверхность основы, рис.1а. Частичное разрушение при деформации в упругой области также отмечено для покрытий с Cu и Al, рис.1б.

На рис.2 показано состояние покрытия Cu при различной длительности напыления. Адгезионная способность снижается с увеличением времени напыления и при упругом изгибе происходит отслоение меди с поверхности провода.

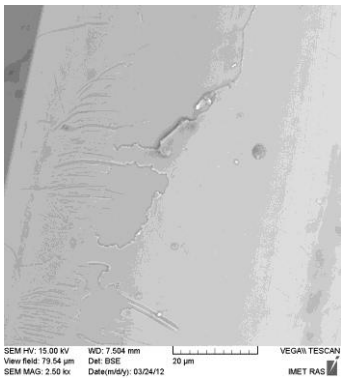


а) б)

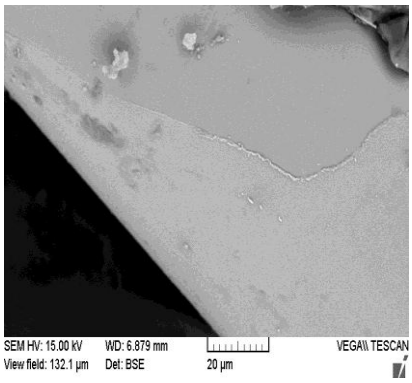
Рис.1. Состояние покрытия в условиях упругого изгиба ($t_{напыления}$=35 мин): а) Ta, б) Al.

В условиях пластического деформирования при стягивании узла проводов с покрытием Ta, Mo, Cu происходит интенсивное отслаивание покрытий в месте образования полос сдвига.

Определенный интерес представляет провод, покрытый Sn. Такое покрытие удерживается даже в зоне образования полос сдвига и способствует сохранению вязкого типа излома провода, рис.3.



а



б

Рис.2. Поверхность провода Co-сплава, покрытого слоем Cu при различных режимах напыления: а) 5 минут, б) 120 минут.

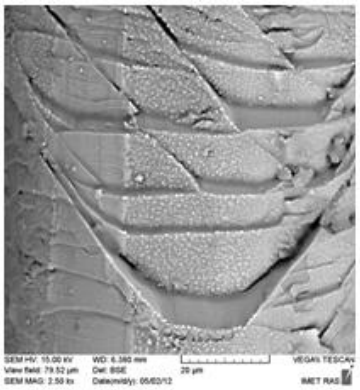


Рис.3. Вид поверхности провода, покрытого оловом в зоне пластической деформации.

Таким образом, хорошей перспективой для технологических применений могут иметь покрытия оловом и медью для получения паяных изделий.

Выводы.

1.Методом магнетронного распыления получены сплошные покрытия металлов Ta, Mo, Cu, Al, Sn толщиной от 0,05 до 0,46 мкм на аморфный провод диаметром 90 мкм магнитомягкого модельного сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$.

2.Отмечено, что нанесение покрытий не приводит к существенным изменениям структуры, магнитных свойств и механизма пластической деформации исходного аморфного провода.

3.Установлено, что высокую адгезионную способность имеют покрытия Sn и Cu. Использование таких покрытий позволяет применять низкотемпературную пайку аморфных проводов без снижения высокого комплекса свойств, что существенно расширяет возможности их практического использования в качестве функциональных материалов.

Список литературы.

1.Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials. Progress in Materials Science. 2013, v.58, pp.183–259.

2.П.П. Умнов, В.В. Молоканов, Ю.С. Шалимов, Н.В. Умнова, Т.Р. Чуева, В.Т. Заболотный. Особенности получения аморфного провода методом Улитовского-Тейлора с использованием варианта непрерывного процесса литья. Перспективные материалы, 2010 г., №2, с.87-91

3.ПАТЕНТ RU2430443 от 20.10.2009 Способ изготовления проволоки из аморфного сплава.

4.Умнов П.П., Стегнухин А.А., Лавренюк А.В., Петракова Н.В., Умнова Н.В., Молоканов В.В., Заболотный В.Т. Механизм удаления стеклянной оболочки с «толстого» аморфного провода из Со - сплава, полученного методом Улитовского - Тейлора. Физика и химия обработки материалов. 2012 г., № 4, с. 78-83.

5.Умнов П.П., Куракова Н.В., Шалимов. Ю.С., Петржик М.И., Шалыгин А.Н., Колмаков А.Г., Молоканов В.В. Влияние напряжений, создаваемых стеклянной оболочкой, на процесс затвердевания расплава при получении микропровода из магнитомягкого сплава $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$, "Перспективные материалы" 2009 №1, с.79-85

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ-02.

Автор выражает благодарность к.т.н. Молоканову В.В. за руководство и помощь в проведении работы.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ Fe

Харин Е.В.

Россия, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

Особенностью нанокристаллических ферромагнетиков с размером зерна менее 50 нм является то, что в них размер зерна меньше длины обменного взаимодействия, которое вызывает относительно однородное выравнивание намагниченности на масштабах больше размера зерна, образуя т.н. стохастические домены [1]. В стохастических доменах, являющихся основными элементами микромагнитной структуры, случайно направленная локальная (внутризёренная) анизотропия отдельных зёрен частично подавлена обменным взаимодействием. Для таких ферромагнетиков размер зерна определяет структурный корреляционный радиус R_c, а размер области обменного взаимодействия – магнитный корреляционный радиус (стохастический домен) R_L. Гистерезис намагниченности ферромагнетика может определяться не только свойствами стохастических доменов, но и макроскопической магнитоупругой анизотропией, вызванной магнитострикцией и макронапряжениями в материале. Целью настоящей работы является изучение микромагнитной структуры и её влияния на величину коэрцитивной силы плёнок Fe и Fe легированного N и Zr.

Исследуемые плёнки получены магнетронным распылением литых мишеней Fe и Fe+5ат.%Zr на подложки из покровных стёкол. Давление остаточной атмосферы в распылительной камере $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Давление Ar $\sim 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Давление N_2 при напылении плёнок с азотом $\sim 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст. Химический состав и толщины плёнок приведены в табл. 1. Структура плёнок изучена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (табл. 1). Макронапряжения σ в плёнках (табл. 2) рассчитаны по параметрам решётки в двух направлениях по методу [2]. Статические магнитные свойства измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Локальная и макроскопическая магнитные структуры оценены методом корреляционной магнитометрии [1]. Полевая зависимость магнитострикции плёнок в полях до 80 Э измерена консольным методом на атомно-силовом микроскопе [3].

Табл. 1.

Характеристики структуры изученных плёнок

Хим. состав, ат.%	Толщина плёнки, нм	Фазовый состав, об.%	Параметр решётки, Å		σ, МПа	Размер зерна $2R_c$, нм
			a_{110}	a_{200}		
Fe	370	ОЦК-Fe ~ 100	2,8527	2,8401	1466	39±11
$Fe_{90}N_{10}$	300	ОЦК-Fe(N) ~ 95	2,8679	2,8911	-2717	15
		Fe_2N ~ 5				78
$Fe_{95}Zr_5$	370	ОЦК-Fe(Zr) ~ 100	2,8893	2,8712	-2076	34±3
$Fe_{85}Zr_5N_{10}$	500	ОЦК-Fe(N,Zr) ~ 93	2,8986	2,9032	-530	11±1
		Fe_2N ~ 7				35

Во всех плёнках в соответствии с теорией корреляционной магнитометрии [1], дисперсия намагниченности $d_m = (M_S - M) / M_S$ в сильных полях описывается двумя степенными функциями (рис. 1). В поле $H > H_R$, где H_R – обменное поле ($H_R = 2A / M_S R_c^2$, A – обменная энергия), дисперсия

намагниченности следует закону Акулова $d_m = (1/2)a(H_a / H)^2$, где H_a – эффективное локальное поле анизотропии (табл. 2) внутри зерна, радиусом R_c; a – дисперсия лёгких осей анизотропии, равная 1/15 для случайной одноосной анизотропии. В поле $H < H_R$ кривая намагниченности описывается функцией $d_m = (1/2)aH_a^2 / (H_R^{3/2} H^{1/2})$, что указывает на существование в образцах стохастических доменов. Вклад локального поля анизотропии H_a в поле анизотропии стохастического домена оценен по формуле $\langle H_a \rangle = a^{3/2} H_a^4 / H_R^3$, а его дисперсия равна $a^{1/2}\langle H_a \rangle$ (табл. 2). Радиус стохастического домена оценен как $R_L = R_c(H_R / a^{1/2}\langle H_a \rangle)^{1/2}$ (табл. 2).

Так как кривые магнитострикции $\lambda(H)$ измерены в полях до 80 Э, то для оценок магнитоупругой анизотропии необходимо определить магнитострикцию насыщения λ_S. Учитывая, что $\lambda(H)$ является функцией $M(H)$, и предполагая сходство корреляционных свойств магнитострикции и намагниченности, в полях $H < H_R$ магнитострикция должна описываться функцией вида $\lambda \sim H^{-1/2}$. Экстраполяция этой зависимости, линейной в координатах $\lambda – H^{-1/2}$, на бесконечное поле ($H^{-1/2} = 0$) даст магнитострикцию насыщения (рис. 2). Магнитострикция насыщения λ_S, измеренная таким методом, приведена в табл. 2. Допуская, что в условиях подавления локальной анизотропии основной вклад в величину коэрцитивной силы вносит магнитоупругая анизотропия, можно оценить коэрцитивную силу пленок по формуле ${}_\sigma H_C = (3/2)\,\lambda_S\,\sigma / M_S$, используя измеренные значения σ (табл. 1) и магнитострикции насыщения λ_S (табл. 2). Полученные величины ${}_\sigma H_C$ (табл. 2) значительно превышают коэрцитивную силу H_C (табл. 2), измеренную по петлям гистерезиса (рис. 3). Это даёт основание полагать, что в исследованных плёнках величина H_C, в основном, определяется свойствами стохастических доменов. Известно [4], что при наличии в образце двух магнитных фаз, на его дифференциальной восприимчивости *dM/dH* наблюдается два максимума. Кривые *dM/dH* исследованных плёнок хорошо описываются суммой двух функций Лоренца с максимумами при магнитных полях H_C и ${}_\sigma H_C$ (рис. 4). Объёмные доли V_1 и V_2 каждой из магнитных фаз (H_C и ${}_\sigma H_C$, соответственно), оцененные по относительным площадям под лоренцианами, приведены в табл. 2. Наблюдаемые формы петель гистерезиса (рис. 3), и, в частности, величины относительной остаточной намагниченности M_R/M_S (табл. 2), можно объяснить тем, что в образцах Fe и $Fe_{90}N_{10}$ магнитострикция λ_S и макронапряжения σ имеют одинаковый знак, что увеличивает прямоугольность петель гистерезиса; а в образцах $Fe_{95}Zr_5$ и $Fe_{85}Zr_5N_{10}$ магнитострикция λ_S и макронапряжения σ имеют противоположные знаки, что вызывает значительную перпендикулярную анизотропию (магнитная фаза V_2).

Табл. 2.

Параметры магнитной структуры исследованных плёнок

Образец	Fe	$Fe_{90}N_{10}$	$Fe_{95}Zr_5$	$Fe_{85}Zr_5N_{10}$
M_S, Гс	1683±8	1332±20	1598±9	1310±7
H_a, Э	1200±400	1800±400	800±100	1600±100
$\langle H_a \rangle$, Э	7,27±0,89	54±5	320±100	220±36
$a^{1/2}\langle H_a \rangle$, Э	1,88±0,23	14±1,3	83±26	57±9
R_L, нм	580±160	80±10	31±6	20±2
λ_S, 10^{-6}	17±3	-8±2	7,5±0,5	21±2
H_C, Э	13±2	90±5	45±5	40±5
${}_\sigma H_C$, Э	220	245	146	127
V_1, %	87	92	66	65
V_2, %	13	8	34	35
M_R/M_S	0,75	0,75	0,34	0,37

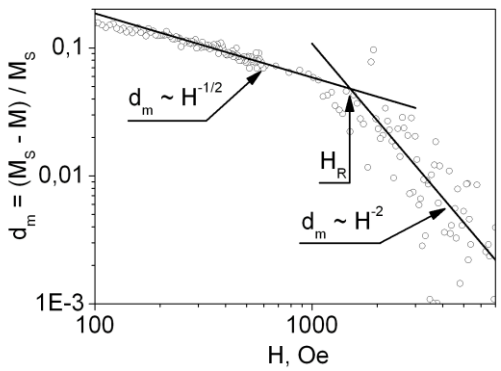


Рис. 1. Приближение намагниченности к насыщению в плёнке $Fe_{90}N_{10}$

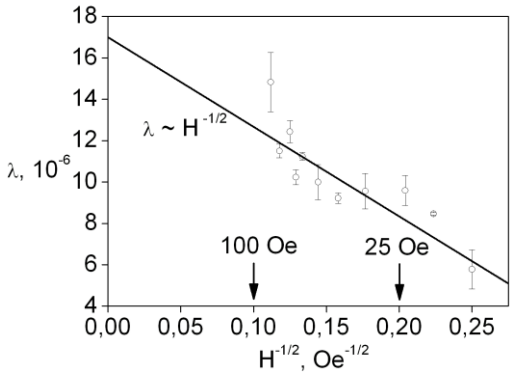


Рис. 2. Приближение магнитострикции к насыщению в плёнке Fe

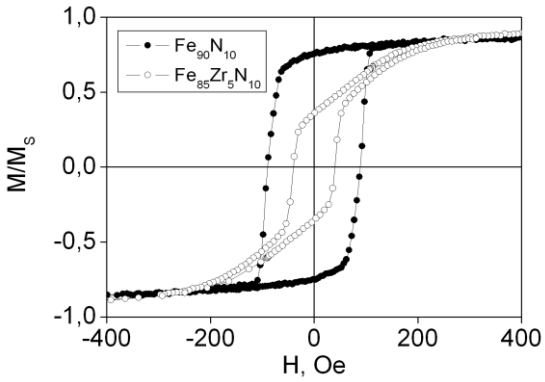


Рис. 3. Петли гистерезиса плёнок $Fe_{90}N_{10}$ и $Fe_{85}Zr_5N_{10}$

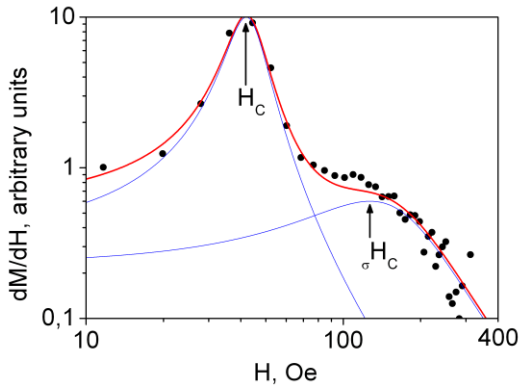


Рис. 4. Дифференциальная восприимчивость *dM/dH* плёнки $Fe_{85}Zr_5N_{10}$

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00116а) и Научной школы РФ (НШ-3050.2012.3). Выражаю благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН) и к.т.н. Крикунову А.И. (ИРЭ РАН), приготовившему исследованные плёнки.

1. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. Physics of Metals and Metallography, 2011, 112, 666–681.
2. S.Ya. Betsofen. Materials Science, 2006, 42, 367-375.
3. E.N. Sheftel', E.V. Harin, S.V. Komogortsev. Russian Metallurgy (Metally), 2011, 875–881.
4. S. Kobayashi, H. Takahashi, Ya. Kamada. JMMM, http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.082.

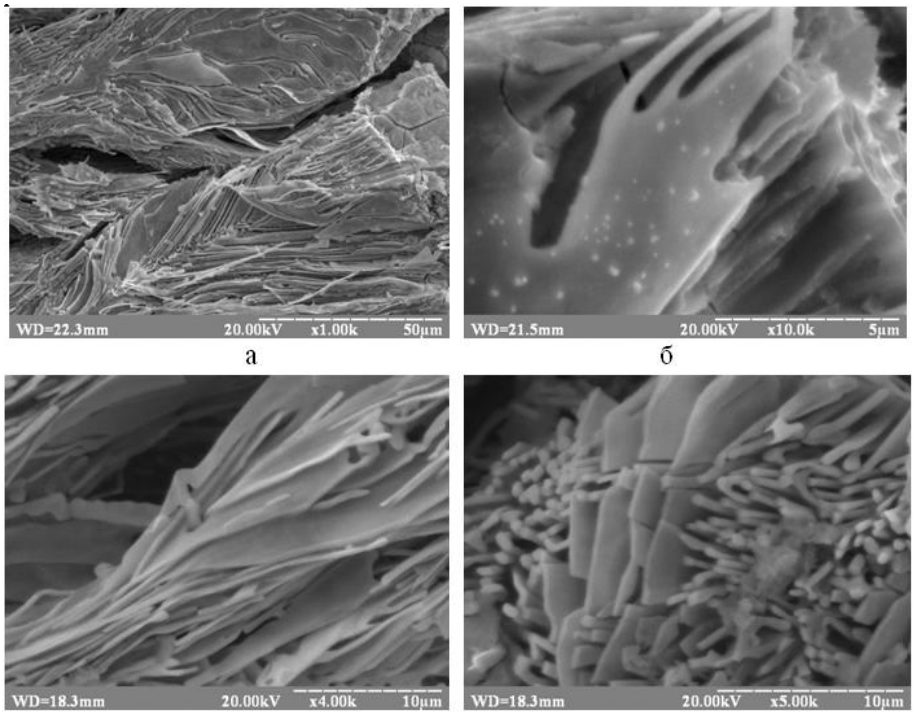
МОРФОЛОГИЯ КАРБИДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ 20Р18 И 20Р6М5 ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Черноиваненко Е.А.

Украина, Национальная металлургическая академия Украины, ektovchan@yandex.ru

Исследование поверхностного композитного слоя литых сплавов 20Р18 и 20Р6М5 после комплексной химико-термической обработки (обезуглероживание + науглероживание) на растровом электронном микроскопе позволило получить представление о характере образующихся структур. В результате эвтектоидного α→γ+М6С превращения при науглероживании в предварительно обезуглероженном поверхностном слое образуются регулярные тонкодифференцированные колониальные структуры, состоящие из аустенитных зерен, проросших карбидными волокнами в виде пластин, стержней и лент, вытянутых в направлении диффузионного потока атомов углерода (рис. 1). Удалось установить каким образом происходит изменение дифференцировки колоний в процессе их роста. Дифференцировка увеличивается посредством расщепления карбидных пластин и лент, на базе которых вырастают новые ленты или стержни (рис. 1 б). Более грубая дифференцировка устанавливается как вследствие сращивания карбидных волокон, так и путем отмирания части из них. Стимулом для изменения дифференцировки является недостаток либо избыток в снабжении растущих карбидных волокон легирующими элементами. В конечном итоге все карбидные образования колонии оказываются связанными в одну систему (рис. 2), подобно тому, как это встречается в бикристаллитных эвтектических и эвтектоидных колониях, в которых кристаллы взаимно разветвлены друг в друге.

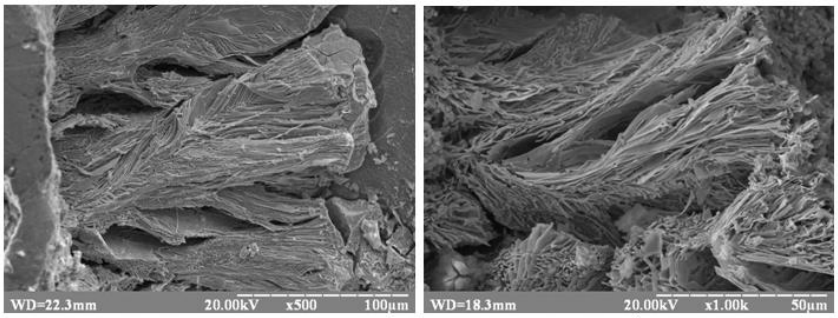
Как видно из структур, приведенных на рис. 2, межпластиночное (межстержневое) расстояние в аустенитно-карбидных колониях в сплаве 20Р18 больше, чем в сплаве 20Р6М5.



а б в г

Рис. 1. Карбидная составляющая колониальных структур опытных сплавов после комплексной химико-термической обработки (РЭМ); а - б – сплав 20Р18, в - г – сплав 20Р6М5

Анализ микроструктуры представленной на рис. 3 показал, что карбидные волокна чаще лидируют на фронте превращения в процессе роста. Этот факт дает основание предположить, что карбидная фаза в данном случае выступает в роли ведущей.



а б

Рис. 2. Колониальные структуры опытных сплавов после комплексной химико-термической обработки (РЭМ); а – сплав 20Р18, б – сплав 20Р6М5

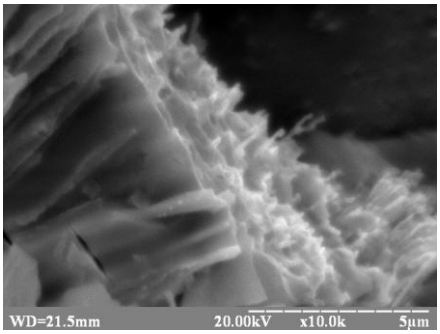


Рис. 3. Фронт роста диффузионного слоя комплексно обработанного сплава 20Р18 (РЭМ)

Таким образом, структуры поверхностного слоя опытных сплавов 20Р18 и 20Р6М5, получаемые посредствам комплексной химико-термической обработки, представляют собой естественный композиционный материал.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору губенко светлане ивановне за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

СВОБОДНЫЕ БИМЕМБРАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО Al_2O_3, ПОЛУЧЕННОГО ДВУХСТОРОННИМ АНОДИРОВАНИЕМ

Шиманович Д.Л.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ShDL@tut.by

Объект исследований – наноструктурированные бимембраны на основе свободных двухслойных пленок пористого Al_2O_3, сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием и химическим травлением. Перспективность

их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок Al_2O_3, полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al, широко освещены в научных изданиях [1, 2]. Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон Al, с необходимостью химического травления непроанодированного Al, получением неплоскостных с признаками коробления Al_2O_3 мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста Al-Al_2O_3, отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе Al_2O_3 с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных Al пластин. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного Al материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных Al включений внутри свободных Al_2O_3 бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация Al вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась Al фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением ~10^7 Па при 350 ^oC в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм, и осуществлялась предварительная химическая обработка в CrO_3:H_2SO_4 (1:100) в течение 2-3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка Al в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 % : 78 %) при T ~7-9 °C при напряжении 25-27 В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина Al пластин составляла ~50, 100, 150 мкм. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите $H_2C_2O_4$ при T ~16-18 ^oC при постоянном напряжении ~55 В. Предварительная стадия анодирования длилась ~10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного Al_2O_3 в растворе CrO_3:H_3PO_4:H_2O при 85 ^oC в течение 5 мин, в результате чего поверхность Al наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого Al_2O_3. Последующая стадия анодирования Al с таким текстурированием приводила к формированию Al_2O_3 с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев. В результате были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины с толщиной двухслойного Al_2O_3 ~73, 145, 216 мкм, диаметром симметрично расположенных двухсторонних пор ~55 нм, общей толщиной барьерных слоев ~140 нм, но с наличием дефектных локальных Al включений произвольной формы и разной величины (рис. 1 (а)). Коэффициент объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 составил ~1,44-1,46. На рис. 1 (б) продемонстрировано СЭМ фото, характеризующее упорядоченную матрицу входных отверстий нанопор одной из поверхностей свободной Al_2O_3 бипластины.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (рис. 2), где образец свободной Al_2O_3 биструктуры, но с дефектными зонами токопроводящих Al вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 % $H_2C_2O_4$), а с другой стороны – буферный электролит (10 % $CuSO_4$). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока (U~55 В) на одной стороне бипластины напротив Al включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов (Cu^{2+}) буферного электролита на катодной стороне напротив Al включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. На рис. 3 представлены сравнительные фото изготовленных бимембран, характеризующие эволюцию проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени - 0, 15, 30 мин. Травление медных налетов для окончательной очистки бимембран осуществляли в 60 % HNO_3 в течение 2-3 мин.

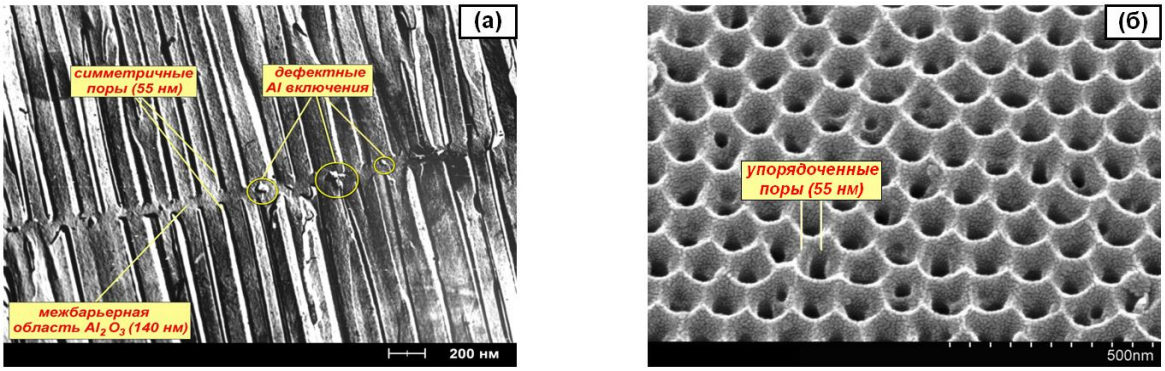
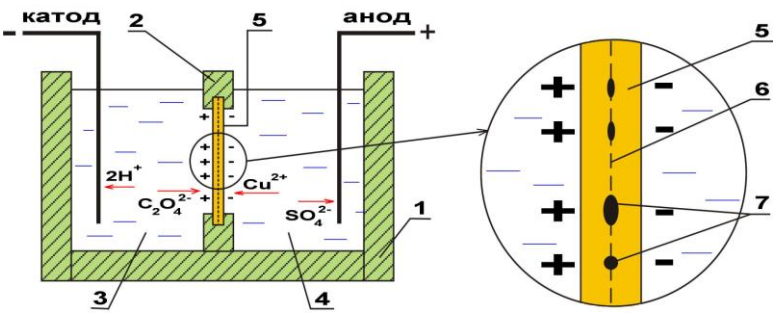


Рис. 1 СЭМ фото свободной анодной наноструктурированной Al_2O_3 бимембраны толщиной ~145 мкм с упорядоченной матрицей пор ~55 нм, полученной двухсторонним сквозным анодированием: а)- поперечное сечение; б)- вид сверху.



1- двухкамерная электролитическая ванна;
2- изолирующая перегородка;
3- электролит анодирования в катодной камере;
4- буферный электролит в анодной камере;
5- свободная Al_2O_3 бипластина (образец);
6- область двух встречных барьерных слоев Al_2O_3;
7- недоокисленные Al включения.

Рис. 2 Схематическое обоснование биполярного анодирования:

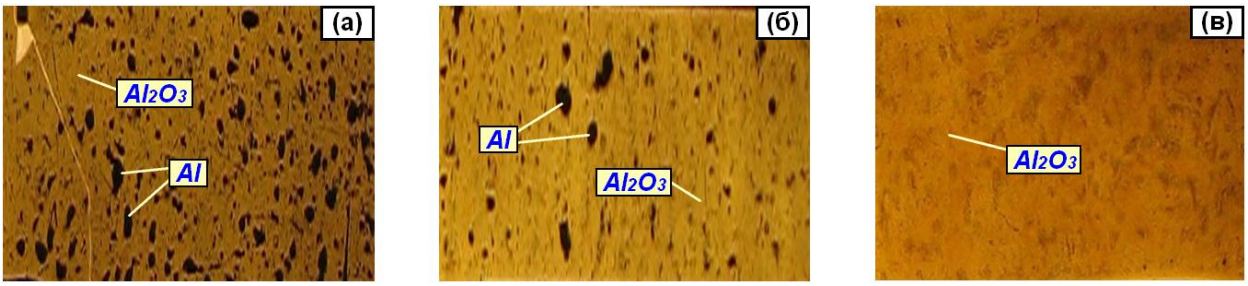


Рис. 3 Фото бимембранных Al_2O_3 структур до и после проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени: а)- 0 мин; б)- 15 мин; в)- 30 мин.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., проф. Сокола В.А.

Список литературы

1. Шиманович Д. Л., Чушкова Д. И., Сокол В. А. Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного Al_2O_3 со сквозными модифицированными порами. // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тез. докл. VII Всерос. конф. молодых ученых, Саратов, 2012, стр. 188-189.

2. Сокол В. А., Яковцева В. А., Шиманович Д. Л. Особенности применения пористых оксидов алюминия. // Доклады БГУИР, 2012, № 2(64), стр. 21-27.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИТРАЦИИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ 4Х5МФС В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Штолик Т.Н.

Республика Беларусь, г. Минск, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси.
tanushkalive@inbox.ru

Использование псевдоожиженного (кипящего, псевдокипящего, флюидизированного) слоя в различных областях техники, в том числе при термической и химико-термической обработке, известно давно. Эффективность этого экологически чистого метода доказана многочисленными работами исследователей стран ближнего и дальнего зарубежья. Так, применение псевдоожиженного слоя в процессах термической обработки способствует интенсификации технологического процесса

(сокращение продолжительности отдельных процессов от 2 до 20 раз), экологизации технологических процессов путем исключения из применения расплавов солей, селитр, щелочей; энергосбережению (сокращению энергозатрат на 1 т изделий в 2 – 12 раз). Цель работы - интенсификация проведения процессов термодиффузионного упрочнения изделий из порошковых сред за счет использования обработки в псевдоожиженном слое.

Карбонитрация инструментальной стали осуществлялась в активной засыпке порошковой среды с интенсифицирующими добавками следующего состава: 100 % (69,0 % Cr_2O_3 + 10,0 % C + 14,0 % Al_2O_3 + 2,0 % $NaHCO_3$ +5,0 % $K_4Fe(CN)_6$) + 2 % NH_4F + 4 % Si. Температура процесса насыщения была на 20 ^oC ниже температуры отпуска и составляла 580 ^oC, продолжительность обработки составляла 2 и 4 часа. В таблице 1 указана последовательность отдельных обработок.

Таблица 1

Последовательность отдельных операций проведения процесса карбонитрации

№ пп	Последовательность обработки образцов из стали 4Х5МФС
КАРБОНИТРАЦИЯ 580 °С, 2 и 4 ч № образцов: 1, 2	
1	Нагрев порошковой смеси до температуры обработки с псевдоожижением механической вибрацией
2	Загрузка образцов в засыпку и включение псевдоожижения механической вибрацией
3	Через 2 ч выемка образцов (№1 - сталь 4Х5МФС) из засыпки на спокойный воздух
4	Через 4 ч выемка образцов (№2 - сталь 4Х5МФС) из засыпки на спокойный воздух

Микроструктура стали 4Х5МФС, карбонитрированной в кипящем слое при температуре 580 ^oC в течение 2 ч, представлена на рисунке 1. В диффузионном слое можно различить две зоны: поверхностная зона карбонитридов с толщиной около 15 - 17 мкм и под ней диффузионная зона толщиной около 18 - 25 мкм. Общая толщина слоя при этом составляет 33 – 42 мкм. Поверхностная твердость составила 980 HV0,1.

Микротвердость карбонитридной фазы на глубине 14 мкм составляет 815 HV0,1, затем идет плавное снижение твердости по глубине слоя и на расстоянии 50 мкм от поверхности она составляет 590 HV0,1. Такое же значение микротвердости получено на расстоянии до 200 мкм от поверхности. По данным микрорентгеноспектрального анализа в поверхностной зоне слоя содержится 1,22 масс. % азота. Рентгеноструктурный анализ выявил на поверхности образца карбидную фазу Fe_3C.

Увеличение времени насыщения стали 4Х5МФС приводит к увеличению толщины и микротвердости диффузионного слоя. Так, в диффузионном слое также можно различить две зоны: поверхностная зона карбонитридов с толщиной около 20 мкм и под ней диффузионная зона с толщиной около 32 - 40 мкм, при этом увеличивается микротвердость поверхностной зоны от 820 HV0,1 до 1000 HV0,1. Поверхностная твердость составила 1100 HV0,1.

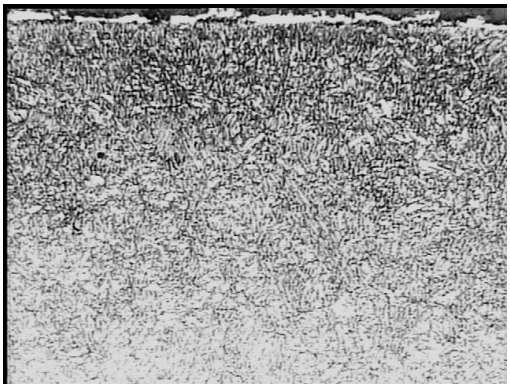
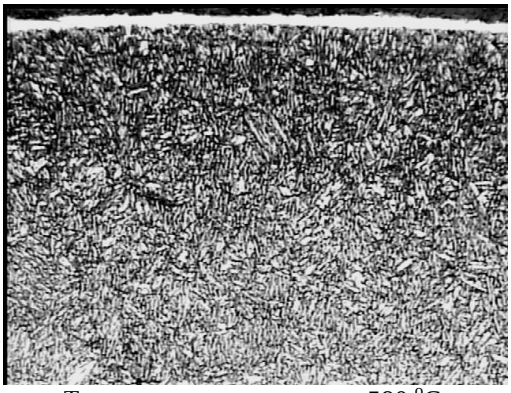


Рис. 1 Микроструктура карбонитрированного слоя на стали 4Х5МФС, х500 (580 ^oC, 2ч)



Температура насыщения - 580 ^oC,
время насыщения – 4 часа

Рис. 2 Микроструктура карбонитрированного слоя на стали 4Х5МФС, х500

Кроме того, наблюдается менее резкое снижение твердости по толщине диффузионной зоны и, если при двухчасовой обработке уже на расстоянии 50 мкм микротвердость падает до 590 HV0,1, то при обработке в течение 4 часов на этом же расстоянии она составляет 750 HV0,1, а на расстоянии до 200 мкм не снижается ниже 680 HV0,1. Необходимо отметить, что и в том и другом случае образцы

извлекались из засыпки на спокойный воздух. По данным микрорентгеноспектрального анализа количество азота в поверхностной зоне слоя увеличивает до 1,9 масс. %. Рентгеноструктурный анализ выявил на поверхности образца кроме карбидной фазы Fe_3C оксиды железа.

Проведенные исследования показали, что формирование карбонитридных слоев (структура, фазовый состав, толщина слоя) в кипящем слое проходит аналогично формированию слоев при традиционном печном нагреве. Однако применение описанной в работе технологии позволяет интенсифицировать процесс диффузионной карбонитрации за счет сокращения времени прогрева порошковой смеси и образцов до рабочей температуры печи с 60 до 2 минут. Кроме того, наблюдается некоторое увеличение микротвердости карбонитридных слоев, полученных в кипящем слое на сталях 4Х5МФС и Х12МФ, по сравнению с результатами, полученными при ХТО в традиционных условиях.

Автор благодарит за помощь в проведении работы к.т.н. Н.Г. Кухареву и научного руководителя д.т.н., профессора А.А. Шипко.

Литература:

1 Файншмидт, Е.М. Теория и практика термической обработки в кипящем слое изделий из металлов и сплавов [Текст] / Е.М.Файншмидт // Металловед. и терм. обраб. мет. – 2005.- № 3. - С. 5-19.

2 Баскаков, А.П. Скоростной безокислительный нагрев и термическая обработка в кипящем слое [Текст] / А.П. Баскаков. - М.: Металлургия, 1968. - 271 с.

СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ПРОФИЛИРОВАНИЕ ТРУБЫ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ В ЧЕТЫРЕХВАЛКОВЫХ КАЛИБРАХ

Акопян К.Э.

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

Профильные стальные трубы на рынке металлопроката имеют весьма высокое значение. Стальной квадратный профиль имеет сечение с четырьмя рёбрами жёсткости и выдерживает большие нагрузки. Поэтому к профильным трубам предъявляются строгие требования по наружному радиусу закругления профиля, а также по прогибу стенки. Большинство профилей квадратного сечения получают путем формовки труб в четырехвалковых клетях в линии трубоэлектросварочных агрегатов (ТЭСА) [1]. Однако, несмотря на столь широкое применение, в научно-технической литературе мало сведений по профилированию в четырехвалковых клетях, особенно когда дело касается выбора диаметра трубной заготовки и калибровки технологического инструмента.

В данной работе эти задачи решались с помощью математического моделирования и проверялись в промышленных условиях на ТЭСА 127-426 (ОАО «Северсталь ТПЗ-Шексна»).

Получение заданных стандартами геометрических параметров профильной трубы (сторона, толщина, наружный радиус закругления и так далее) обеспечиваются выбором диаметра трубы-заготовки.

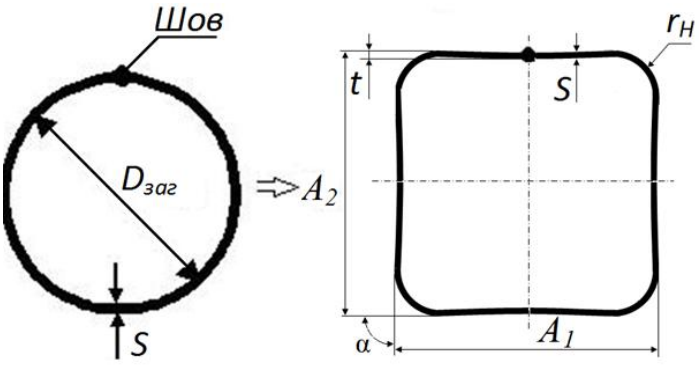
В данной работе разрабатывалась инженерная методика, которая учитывает влияние изменяемых параметров и не отслеживает неизменяемые параметры, хотя они могут быть при необходимости учтены разовыми расчетами по модели.

Диаметр заготовки должен быть такой величины, чтобы после деформации геометрические параметры конечного профиля (A, r_H и t (прогиб стенки) (Рис. 1)) находились в пределах требований стандартов.

При моделировании процесса профилирования технологические параметры задавали такие же, как на ТЭСА 127-426.

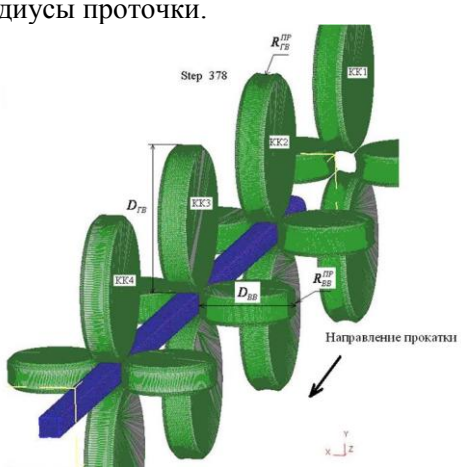
Профилирование происходило за четыре прохода, в калибрах, образованных двумя горизонтальными приводными и двумя вертикальными неприводными валками (Рис. 2). В отличие от других работ по моделированию процесса профилирования круглых труб [2] моделировали непрерывное профилирование одновременно в четырех клетях.

Трубы профилировали из сталей 3сп, 3пс и Ст. 20. Скорость профилирования составляла 20-45 м/мин, коэффициент трения принимали 0,12, толщина стенки - 4, 6 и 8 мм. В зависимости от типоразмера профиля задавали разные диаметры валков и радиусы проточки.



$D_{заг}$ - диаметр исходной круглой трубы;
S – толщина стенки трубы;
A_1 и A_2 – стороны конечного квадратного профиля;
r_H – наружный радиус закругления профиля;
α - угол между гранями профиля;
t -выпуклость/вогнутость профиля.

Рис. 1 Геометрические размеры сечения исходной трубы и готового профиля:



КК1-КК4 – калибровочные клети 1-4;
$D_{ГВ}$ - диаметр горизонтального валка;
$D_{ВВ}$ - диаметр вертикального валка;
$R_{ГВ}^{ПР}$ - радиус проточки горизонтального валка;
$R_{ВВ}^{ПР}$ - радиус проточки вертикального валка.

Рис. 2 Схема профилирования круглой трубы в четырехвалковых калибрах за 4 прохода

По результатам моделирования и проведения опытных прокаток на ТЭСА 127-426 была получена следующая зависимость диаметра заготовки от толщины стенки, стороны профиля и наружного радиуса закругления:

$$D_{исх.заг.} = (1-k_n)S + k_n(1{,}274A - 0{,}548r_н)\ ,$$

$$\text{где: } \left.\begin{array}{rl} k_n = 1{,}031 & \text{при } r_H = 2S \\ k_n = 1{,}035 & \text{при } r_H = 2.5S \\ k_n = 1{,}026 & \text{при } r_H = 3S \end{array}\right\};$$

k_n - эмпирический коэффициент пропорциональности.

По результатам моделирования и экспериментов была также установлена зависимость $\overline{H}_{калі}$ - высоты i-ого калибра (расстояния по дну калибра) от радиуса проточки валка. Отсюда можно определить $R_{прі}$ по заданной $\overline{H}_{калі}$.:

$$\overline{H}_{калі} = H_2 + 2\frac{H_1}{\sqrt{2}} + 2H_3 = 2R_{прі} \times \sin\frac{L_2}{2R_{прі}} + \frac{2}{\sqrt{2}} \times \frac{2L_1}{\frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{прі}}} \times \sin\left[\frac{\left(\frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{прі}}\right)}{2}\right] +$$

$$+ 2R_{прі}\left(1 - \cos\frac{L_2}{R_{прі}}\right)$$

Методики расчета диаметра заготовки и расчета калибровки внедрены в производство, что позволило расширить геометрический сортамент ТЭСА 127-426 в ОАО «Северсталь ТПЗ-Шексна», увеличить объем производства и снизить количество несоответствующей продукции, что обеспечило значительный экономический эффект.

Список литературы:

1. Шестаков В.В., Колобов А.В., Селезнев М.С., Жуков А.И. Новая технология производства сварных профильных труб//Сталь, 2010г., №3, с. 75-78.

2. Бояркин В.В., Дыя Х., Данченко В.Н. Применение математического моделирования для анализа процесса холодного профилирования квадратных и прямоугольных труб в четырехвалковых калибрах// Теория и практика металлургии, 2004г., № 6, с. 36-38.

Автор выражает благодарность д.т.н. Юсупову В.С.

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКОНОМЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-(Cu)-Fe-Ni

Акопян Т.К.

Российская Федерация, Москва, ИМЕТ РАН им.А.А. Байкова, nemiroffandtor@yandex.ru

Высокопрочные материалы занимают особое место, поскольку они используются в ответственных изделиях, в частности в авиации и ракетостроении [1]. Наиболее высокими прочностными свойствами среди промышленных алюминиевых сплавов обладают сплавы на базе системы Al–Zn–Mg–Cu. Специфика составов сплавов этой системы состоит в том, что для достижения максимальной прочности они содержат повышенные концентрации цинка, магния и меди. Потолок легирования практически достигнут в деформируемом сплаве В96ц-3 и зарубежных аналогах (в частности, АА7050). При этом они имеют существенные недостатки. Первый из них состоит в строгом ограничении по примеси железа, что значительно повышает их себестоимость. Второй недостаток заключается в их сильной склонности к образованию горячих трещин при кристаллизации. Этот недостаток в значительной мере предопределил неудачу внедрения высокопрочных литейных сплавов типа ВАЛ12, почти не отличающихся по составу от деформируемых аналогов. Для устранения этих недостатков было предложено матричную систему Al–Zn–Mg–(Cu) легировать добавками, относительно малорастворимыми в (Al), способными повысить технологичность сплавов, образуя двух- и трехфазные эвтектики, при этом требуемый уровень механических свойств должен обеспечиваться составом алюминиевой матрицы. Используя данный подход, были разработаны

сплавы АЦ6Н4, АЦ7Мг3Н4 на базе эвтектики (Al)+Al_3Ni (далее никалины) и два экономнолегированных никалина АЦ7НЖ и АЦ6Н0,5Ж на базе эвтектики (Al)+Al_9FeNi, с улучшенными литейными свойствами [2-5]. Эти сплавы показали высокую прочность в отливках ($\sigma_в$>600 МПа, $\sigma_{0,2}$>550 МПа, δ>6%), сопоставимую с прочностью деформированных полуфабрикатов из марочных сплавов типа В95 и, кроме того, продемонстрировали возможность их использования для получения деформированных полуфабрикатов.

Известно, что отливки в той или иной степени обладают усадочной пористостью, и это обстоятельство резко снижает потенциальные механические характеристики сплавов и изделий на их основе. Универсальным и широко используемым приемом, позволяющим решающим образом повысить качество отливок, является применение горячего изостатического прессования (ГИП). Следует отметить, что зарубежная практика давно использует такой подход при производстве отливок ответственного назначения, в том числе, алюминиевых сплавов. Вместе с тем, поиск параметров баротермической обработки (БТО) является весьма непростой задачей, так как в каждом конкретном случае требуется установление индивидуальных параметров БТО, а именно значений давления, температуры и времени баротермического воздействия. Усложняет процесс поиска параметров БТО практически полное отсутствие экспериментального материала (по крайней мере, в открытой печати) о влиянии барической составляющей на характеристические температуры, значения которых лежат в основе параметров как обычной термической обработки отливок при давлениях Р~0,1 МПа, и, несомненно, при термической обработке при высоком всестороннем давлении, используемым в методике горячего изостатического прессования. Экспериментально, что отражено в многочисленных публикациях, установление барических коэффициентов характеристических температур фазовых превращений, возможно с использование методики дифференциального баротермического анализа (ДБА) в сосуде высокого давления установки ГИП.

С использованием методики ДБА были определены температуры фазовых превращений трех характерных никалинов (АЦ6Н4, АЦ7НЖ и АЦ6Н0,5Ж) при избыточном давлении в 100 МПа. Исследования показали, что повышение давления приводит к повышению характеристических температур никалинов на 5-10 градусов. Наибольшее смещение (~10 градусов) было зафиксировано для температуры солидус никалинов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж. С учетом влияния барической составляющей на солидус, были предложены термические режимы ГИП-обработки отливок исследованных сплавов.

По выбранным режимам была проведена ГИП-обработка сплавов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж, с последующим анализом их структуры и свойств до и после ГИП. Исследования структуры показали, что после ГИП полностью исчезает усадочная пористость, а избыточные выделения фаз Al_9FeNi и Al_3Ni становятся более компактными за счет процессов фрагментации и сфероидизации при температуре ГИП-обработки. После ГИП, предел текучести сплавов практически не меняется, предел прочности повышается (на 5-10 %), а пластичность возрастает в 1,5-2 раза, что должно положительно сказаться на усталостных характеристиках. Следует также отметить, что после ГИП-обработки увеличивается воспроизводимость экспериментальных данных механических свойств сплавов.

За проделанную работу автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Падалко Анатолию Георгиевичу и научному консультанту профессору, д.т.н. Белову Николаю Александровичу.

Список использованной литературы:

1. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1984, 340 с.

2. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов- М.: Издательский Дом МИСиС, 2010, 511 с.

3. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов - М.: МИСиС, 2005, 376 с.

4. Белов Н.А., Золоторевский В.С. «Литейные сплавы на основе алюминиево-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам», Цветные металлы, 2003, №2, С.99-105.

5. Belov N.A. V.S. Zolotorevskij, “The Effect of Nickel on the Structure, Mechanical and Casting Properties of Aluminium Alloy of 7075 Type” Proc.8th Int.Conf.on Al-Alloys and Their Physical and Mechanical Properties (ICAA8), 1-5.07.02 Cambridge, UK, Materials Science Forum. Vol.396-402, Part 2, P.935-940.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ, НАКЛАДЫВАЕМЫЕ НА МИНИМАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ЗЕРНА И МАКСИМАЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ СИЛЬНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Бородин И.Н.

Россия, Институт проблем машиноведения РАН, elbor7@gmail.com

Получение устойчивых нанокристаллических (НК) металлов с размером зерна менее нескольких десятков нанометров сулит существенный технологический прорыв в области металлургии, так как их статический предел текучести превышает крупнозернистые аналоги в десятки и сотни раз. Поэтому не ослабевает интерес к разработке новых методов получения таких материалов [1,2], которые могли бы сделать их пригодными для промышленного применения. Одними из наиболее перспективных, с точки зрения получения достаточно крупных объемных наноструктур, являются методы сильной пластической деформации (СПД) [1,2]. Интересно оценить принципиальные – физически допустимые – ограничения на скорость получения и минимальный размер зерна наноструктуры, формируемой произвольным процессом сильной пластической деформации. Это может быть проделано при помощи структурных моделей дислокационной пластичности [3,4] и зернограничного проскальзывания [5,6], как основных механизмов пластической деформации металлов при умеренных температурах и не слишком высоких сдвиговых напряжениях.

Если отвлечься от чисто технических сложностей, то все физические ограничения, накладываемые на свойства получаемого материала, связаны с особенностями эволюции его дефектной подструктуры в процессе деформации. Традиционно считается, что дробление зерен происходит главным образом по субграницам, формируемым внутри зерна дислокационными ячейками. Дробление происходит за счет «доворота» кристаллографических плоскостей решетки металла по обе стороны от субграницы до углов, соответствующих малоугловым границам зерен, как это, например, происходит в широко используемом методе РКУП [2] или его модификации ДКУП [1]. Для этого в материале должны сформироваться ячейки дислокаций, размер которых не превышает размеров будущих зерен. Возможны два пути получения наноструктуры: за один цикл СПД или в течение последовательности из 4-8 циклов, каждый из которых уменьшает размер зерна получаемой микроструктуры. В обоих случаях увеличение плотности дислокаций в микрообъеме металла может быть описано кинетическим уравнением, построенным из энергетических соображений с учетом того, что только 10% рассеиваемой в материале при пластической деформации энергии запасается в нем в виде дислокаций [3-5]. Из баланса энергии следует, что размер дислокационных ячеек связан со скалярной плотностью дислокаций ρ_D соотношением [7]:

$$d = \xi \rho_D^{-1/2}, \qquad (1)$$

где параметр $\xi \sim 1...4$ в зависимости от геометрии ячеек. Плотности дислокаций $10^{14}\text{м}^{-2} - 10^{15}\text{м}^{-2}$, соответствующие размеру зерен порядка 100нм, вполне возможны и могут достигаться при умеренно высоких скоростях деформации. Интегрирование уравнений кинетики дислокаций до их заданной конечной плотности с учетом (1) дает оценки времени, необходимого для получения структуры требуемого размера (Рис.1а). При технологически достижимых скоростях деформации $\dot{\varepsilon} = 10^3\text{с}^{-1} - 10^4\text{с}^{-1}$ для получения НК металлов с размерами зерна менее 100нм требуются времена порядка миллисекунд.

Но процессы с одним циклом СПД на практике обычно не применяются из-за сильной макроскопической неоднородности получаемого образца. При нескольких циклах деформации, помимо дислокационной структуры, в материале после каждого цикла формируются также и границы зерен. Согласно работам [5,6], молекулярно-динамическим расчетам и экспериментальным наблюдениям при достаточно малом размере зерна должен активироваться механизм зернограничного проскальзывания (ЗГП), что приводит к эффективной релаксации возникающих напряжений и подавляет дальнейшее увеличение плотности дислокаций, ограничивая конечный размер зерна. При квазистатической деформации механизм ЗГП активируется при постоянном напряжении $y_b \sim 1\,\text{ГПа}$ [6]. Сравнивая это значение с пределом текучести, определяемым из соотношения Холла-Петча имеем оценку $d_{\min} \sim \left(K_{HP}/y_b\right)^2 > 20\text{нм}$, где K_{HP} – постоянная в законе Холла-Петча. Но вследствие того, что дислокации могут эффективно растворяться в границах зерен [5] уже при размерах зерна $d \sim \left(\varepsilon_D/\eta b \sigma_y^\beta\right) \sim 100\text{нм}$ [5] на практике квазистатическими методами СПД обычно удается получать только ультрамелкозернистые металлы [2]. В динамическом режиме ситуация несколько меняется.

Рождение дислокаций определяется не только статическим пределом текучести, но и величиной их фононного трения [4], однако размер зерна, при котором все дислокации растворяются в границах зерен имеет тот же порядок, что и при квазистатической деформации. Напряжение, необходимое для активации механизма зернограничного проскальзывания, существенно зависит от скорости деформации [5]: при высоких скоростях зернограничное проскальзывание имеет место уже при размерах зерен порядка нескольких сотен нанометров (Рис.1б). Следствием этого является необходимость уменьшения скорости деформации при каждом новом цикле СПД для получения наноструктуры с меньшим размером зерна. Но при уменьшении скорости деформации уменьшается и максимальное напряжение, достигаемое в материале, что в пределе при выходе на квазистатику опять же дает ограничения на минимальный размер зерна порядка сотни нанометров.

Уменьшение динамического предела текучести в ультрамелкозернистом материале с уменьшением размера зерна в области высоких скоростей деформации (см. Рис.1б) подтверждается экспериментально [8].

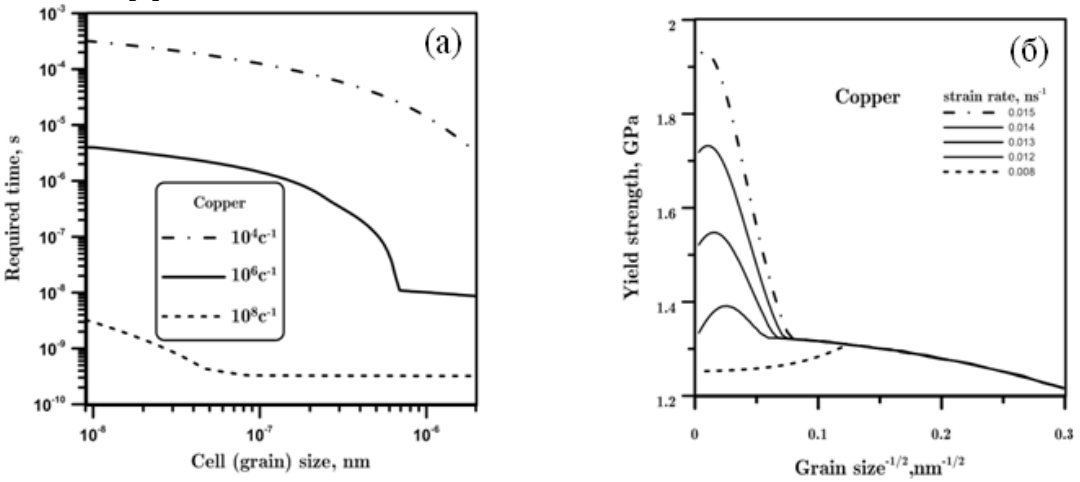


Рис.1 Время, требующееся для формирования дислокационных ячеек нанометровых размеров при скоростях деформации $10^4 s^{-1} - 10^8 s^{-1}$ (а) и зависимость предела текучести от размера зерна при высоких скоростях деформации $(0.8-1.5)\cdot 10^7 s^{-1}$ (б).

Интересной особенностью высоких скоростей деформации является возможность ее локализации в узких полосах сдвига шириной до нескольких сотен микрометров. В таких полосах может сосредотачиваться до 90% всей деформации металла и происходить интенсивное развитие дефектной подструктуры. В работе [9] было экспериментально показано, что в пересечениях полос сдвига могут образовываться отдельные нанозерна размерами до нескольких нанометров. Аналогичный эффект был показан при моделировании процесса ДКУП [7]. При исследовании образцов подвергнутых ДКУП были обнаружены нанозерна размерами до десятка нанометров [1].

Таким образом, существуют физические ограничения на минимальный размер зерен и предельную скорость получения объемных наноструктур методами сильной пластической деформации. По-видимому, вследствие зернограничного проскальзывания и растворения дислокаций в границах зерен, представляется невозможным получение методами СПД объемных структур со средним размером зерна меньшим нескольких десятков нанометров. При этом оказывается вполне возможным получение устойчивых объемных структур с бимодальным распределением зерен по размерам, для чего требуются высокие скорости деформации превышающие $10^3 c^{-1}$.

Автор благодарит своего научного консультанта ***Майера Александра Евгеньевича*** за всестороннюю помощь в проведении данного исследования. Работа выполнена при поддержке РФФИ – проект № 12-02-31375/13 и Министерства образования и науки Российской Федерации – соглашение 14.B37.21.0384.

Литература:

[1] I.V. Khomskaya et.al., Russian Metallurgy (Metally), 11 (2012) 963-968.
[2] R.Z. Valiev et.al., Progress in Material Science, 45, 2 (2000) 103-189.
[3] V.S.Krasnikov, A.E. Mayer, A.P. Yalovets, Int. Journal of Plasticity, 27, 8 (2011) 1294-1308.
[4] А.Е. Дудоров, А.Е. Майер, Вестник Челяб. гос. ун-та, Физика, 12, 39 (2011) 48-57.
[5] И.Н. Бородин, А.Е. Майер, Физика твердого тела, 54, 4 (2012) 759-766.
[6] E.N. Borodin, A.E. Mayer, Materials Science and Engineering: A. 532 (2012) 245-248.
[7] И.Н. Бородин, А.Е. Майер, Журнал технической физики, 83,8 (2013) 76-80.

[8] S.V. Razorenov, G.I. Kanel et.al., Physics of Solid State, 54, 4 (2012) 790-797.
[9] S.Yu. Tarasov, A. V.Kolubaev, Physics of the solid state, 50, 5 (2008) 844-847.

ОСАДКА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ЗАГОТОВОК ПЛОСКИМИ ПЛИТАМИ

Жбанков Я.Г.
Украина, Донбасская государственная машиностроительная академия, yzhbankov@gmail.com

В процессе осадки плоскими плитами у торцов заготовки, возникают зоны затрудненной деформации. Величина этой деформации минимальна (критическая либо менее критической), что не позволяет преобразовать металл в данных зонах из литого в деформированный и при дальнейшей термической обработке микроструктура металла в данных зонах будет крупнозернистой, что приведет к анизотропии механических свойств готового изделия.

Известны некоторые способы осадки, позволяющие снизить неравномерность распределения деформаций в заготовке в процессе осадки и уменьшить величину бочкообразности. К таким способам относятся осадка с предварительным деформированием торцов заготовки выпуклой плитой [1], осадка со смазкой торцов заготовки или с применением прокладок [1, 2], предварительное профилирование заготовки на вогнутую бочку [3].

Данные способы осадки имеют определенные ограничения по применению. Осадка выпуклой плитой требует специального инструмента и оставляет на торцах заготовки вогнутости, которые в дальнейшем необходимо править плоскими плитами. Более того, позиционирование и установка заготовки на выпуклой плите затруднительно. Применение смазок при ковке крупных поковок большого развеса малоэффективно.

Профилирование заготовки на вогнутую бочку перед осадкой, эффективно с точки зрения уменьшения бочкообразности. В процессе осадки такой заготовки на боковой поверхности и в осевой зоне заготовки возникают напряжения сжатия, которые повышают пластичность металла и способствуют залечиванию внутренних дефектов. Однако данный способ повышает неравномерность распределения деформаций в заготовке, за счет накопления деформаций в средней части заготовки при биллетировке и локализации деформаций в центральной части вогнутой заготовке при осадке.

Решение данной проблемы возможно за счет предварительного профилирования торцов слитка. Уменьшение сечения торцовых частей заготовки по отношению к средней части должно изменить напряженно-деформированное состояние (НДС) в процессе осадки. В этом случае локализация деформаций на начальном этапе должна происходить в торцовых зонах. Это повысит равномерность распределения деформаций, а следовательно и проработку литой структуры слитка, что исключит анизотропию механических свойств изделия.

Профилирование заготовки рациональнее производить универсальным кузнечным инструментом (вырезные или комбинированные бойки). На сегодняшний день неизученным остается влияние геометрии профилированной заготовки на равномерность НДС и формоизменение в процессе осадки.

Моделирование показало, что при осадке заготовки с цилиндрическими уступами (рис. 1), на начальной стадии интенсивно деформируются только торцы заготовки. В процессе осадки образуется двойная бочка, что вызвано локализацией деформации в торцах заготовки. Двойная бочка, которая образовалась на начальной стадии осадки, свидетельствует о возникновении напряжений сжатия на боковой поверхности заготовки.

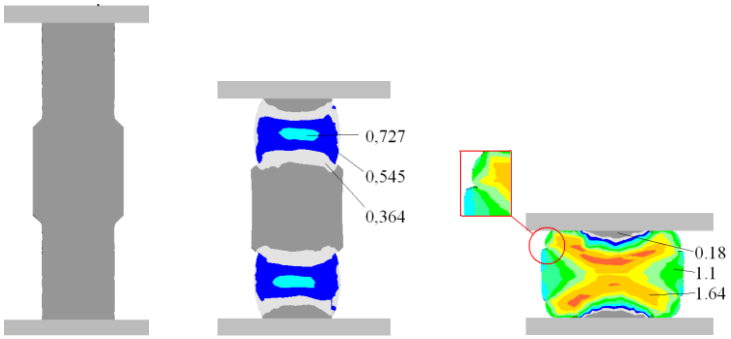


Рис. 1. Поля распределения интенсивности логарифмических деформаций в процессе осадки ступенчатой заготовки

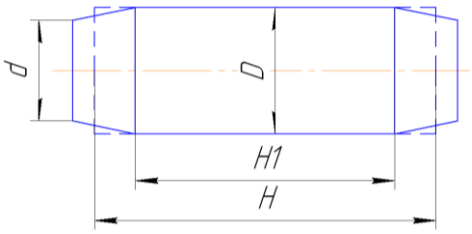


Рис. 2. Общий вид профилированной заготовки с конусными уступами

Также установлено, что в месте перехода от средней части заготовки к ее уступам, в процессе осадки может произойти образование зажима (рис. 1). Для исключения образования зажима необходимо предусмотреть плавный переход от утолщения к уступам заготовки. Исключить вероятность образования зажимов в процессе осадки возможно за счет профилирования уступов на конус (рис. 2).

Установлено, что на величину неравномерности распределения деформаций существенное влияние оказывает диаметр и длина уступов заготовки. Чем меньше диаметр уступов заготовки, тем меньше неравномерность распределения деформаций. Наибольшая равномерность распределения деформаций наблюдается при осадке заготовки с уступами, длина которых равна 10…15% длины исходной заготовки. Установлено, что при осадке заготовки с коническими уступами можно уменьшить зону малых деформаций от 10…14% для осадки цилиндрической заготовки до 2…4% для осадки заготовки с относительным диаметром уступов 0,7 (d/D). Относительная длина уступов не влияет на величину зоны малых деформаций. Бочкообразность заготовки уменьшается с увеличением длины уступов и уменьшения их диаметра.

Литература

1. Дзугутов М.Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов / М.Я. Дзугутов // М. Металлургия, 1977, 480 с.

2. Тюрин В.А. Теория и процессы ковки слитков на прессах / В.А. Тюрин // М. Металлургия, 1978, 239 с.

3. Охрименко Я.М. Повышение эффективности и качества работ в кузнечном производстве / Я.М. Охрименко // Кузнечно-штамповочное производство. – 1967. – №5 – С. 2–7

ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОПРОЧНЫХ СОРТОВЫХ ПРОФИЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕРАБОТКИ БЫВШЕГО В УПОТРЕБЛЕНИИ МЕТАЛЛА

Иванов Д.М.

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

Получение высокопрочных сортовых профилей предполагает использования большого количества энергии из-за включения в технологическую цепочку доменного и сталеплавильного процессов. Доменный передел, будучи самым энергоемким технологическим процессом, наряду с производством агломерата, кокса, и добычей железной руды наносит природе наибольший ущерб. Производство востребованных в промышленности сортовых профилей можно осуществить переработкой уже имеющегося металла в готовый прокат.

Применяемые технологии получения фасонного проката включают такие процессы, как выплавку, разливку стали, нагрев заготовок и последующее их многопроходное деформирование валках с калибрами. Более эффективным является способ прямой прокатки, исключающий необходимость нагрева заготовок.

Для значительного снижения затрат энергии нужно использовать способы, исключающие плавильные переделы. Вторичная прокатка бывшего в употреблении металла позволяет получать требуемые профили без больших энергозатрат, при этом решается проблема утилизации использованного металла.

Условием реализации подобной технологии является то, что металл, используемый в качестве заготовок для вторичной прокатки, должен иметь некоторое постоянство формы, размеров, механических свойств во всей своей совокупности. Этим условиям удовлетворяют выведенные из эксплуатации железнодорожные рельсы, которые регулярно заменяются для поддержания исправного состояния железнодорожной системы.

Нами с использованием математического моделирования разработана технология перекатки изношенного железнодорожного рельса в тавровый и полособульбовый профили. Технология включает нагрев рельса (рис.1) до температуры 1100 °С, при этом происходить его аустенитизация. Нагретый рельс выдают на рольганг и транспортируют к двухниточному стану 800. В первых двух проходах осуществляют разделение рельса на две части в ходе слиттинг-процесса (Рис.2). Далее происходит формирование двух изделий при их прокатке в калибрах, при этом суммарная вытяжка устанавливают не менее 2. В ходе прокатки происходит снятие эксплуатационного износа и “залечивание” усталостных дефектов. Установлено, что разделение рельса более чем за 3 прохода усложняет технологию и увеличивает затраты на осуществление процесса. Получаемые изделия –

полособульбовый профиль, прокатываемый из головки и части шейки рельса и тавровый профиль, прокатываемый из подошвы и части шейки рельса.

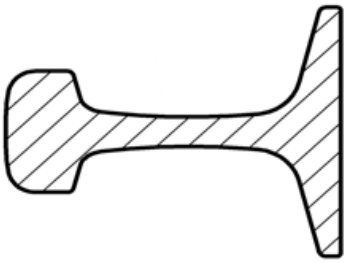


Рис. 1. Железнодорожный рельс Р 75

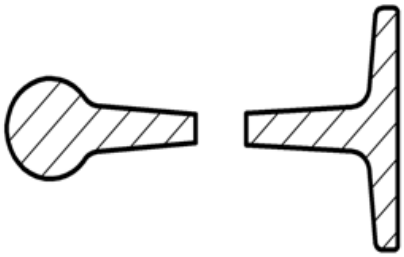


Рис. 2. Получаемые в ходе прокатки полусобульбовый и тавровый профили

Технико-экономические преимущества данного способа состоят в исключении доменного и сталеплавильного переделов, а также в возможности сократить требуемое количество проходов, т.к. полуфабрикаты, полученные при разделении рельсов, близки по форме к готовом изделиям, при этом предполагаемое увеличение рентабельности производства составляет не менее 40% при повышении экологической безопасности процесса.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Трайно А.И.

БЕЗОПРАВОЧНОЕ ВОЛОЧЕНИЕ С КРУЧЕНИЕМ ТОНКОСТЕННЫХ ТРУБ

Каргин Б.В.

Россия, Самарский государственный аэрокосмический университет, bkargin@mail.ru

Одним из перспективных, но еще недостаточно изученных, является волочение в сочетании с кручением, что затрудняет его использование на производстве тонкостенных труб [1-4]. В этом процессе кручение реализуется через вращаемые волоки.

При безоправочном волочении труб через вращаемые волоки контактная поверхность канала волоки перемещается относительно трубной заготовки по винтовой линии со скоростью в точке А V_{pA}, ее составляющая , $V_{bA} = \frac{V_b F_k}{F_a}$, где ω – угловая скорость вращения волоки; R_A – расстояние от точки А до оси вращения; V_b – скорость волочения; – скорость перемещения в направлении вращения; V_{bA} – скорость перемещения в направлении волочения; F_A – площадь поперечного сечения трубы, проходящей через точку А; F_k – площадь поперечного сечения готовой трубы, рис.1.

Положение результирующего вектора скорости V_{pA} определяется углом

$$\beta = arctg \frac{V_{окА}}{V_{вА}}.$$

В направлении, противоположном V_{pA} действует напряжение трения τ_A, проекции которого равны $\tau_A\cos\beta$ и $\tau_A\sin\beta$. Значение τ_A определяется по закону Амонтона-Кулона: $\tau_A = fp_A \sin\alpha$, где f – коэффициент внешнего трения; p_A- давление в рабочем канале вращающейся волоки.

При вращении волоки крутящим моментом M_{KPB} на контактной поверхности возникает реактивный момент трения M_{TP}, который передается трубе в очаге пластической деформации.

$$M_{TP} = 2\pi R^2 lfP \sin\beta,$$

где l - длина кольцевого элемента трубной заготовки.

В настоящей работе на основании теории пластического течения разработана математическая модель безоправочного волочения тонкостенных труб через вращаемые волоки, позволяющая определить напряженно-деформированное состояние. Модель реализована на ЭВМ в виде прикладной программы расчета параметров волочения в среде программирования Delphi 7.0.

Анализ результатов расчета по математической модели показал, что растягивающее меридиональное напряжение σ_l по длине очага деформации вырастет, достигая максимального значения на выходе из канала волоки. Как и следовало ожидать, σ_l больше при волочении тонкостенных труб через неподвижную волоку, чем через вращаемую волоку. Чем больше угловая скорость вращения волоки ω, тем больше разница в величине σ_l. Существенное снижение усилия

безоправочного волочения тонкостенных труб через вращаемые волоки имеет место для труб большого диметра и труб, протягиваемых с небольшими скоростями волочения V_b. Окружное сжимающее напряжение σ_φ и контактное давление p на границе заготовка-инструмент распределены по длине канала по нелинейному закону, возрастая по абсолютной величине к выходу из канала волоки. Вращение волоки вокруг оси протягивания по отношению к неподвижной волоке вызывает увеличение σ_φ и p.

Вращение волоки не влияет на величину деформации в окружном направлении ε_φ. С ростом числа оборотов волоки n стенка трубы незначительно утолщается, что уменьшает длину протянутой трубы. Интенсивности напряжений и деформаций не зависят от скорости вращения волоки, так как во всех случаях волочения с кручением затрагивается одна и та же работа на формоизменение тонкостенной трубы.

На выходе из волоки, протягиваемая труба нагружена помимо напряжения волочения касательными напряжениями , возникающими от крутящего момента , равного моменту от сил трения, рис. 2.

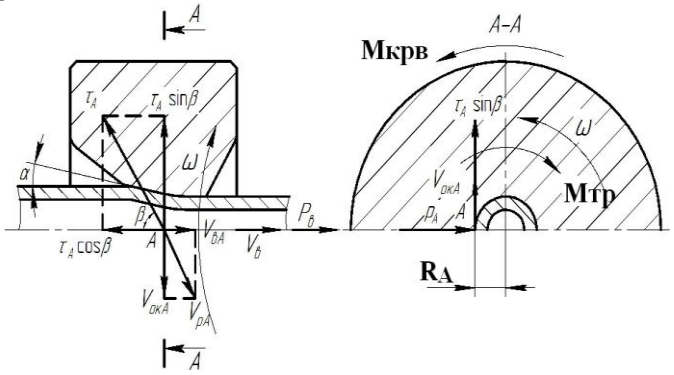


Рис. 1 Напряжения трения и скорости движения в канале вращающейся волоки при волочении тонкостенной трубы.

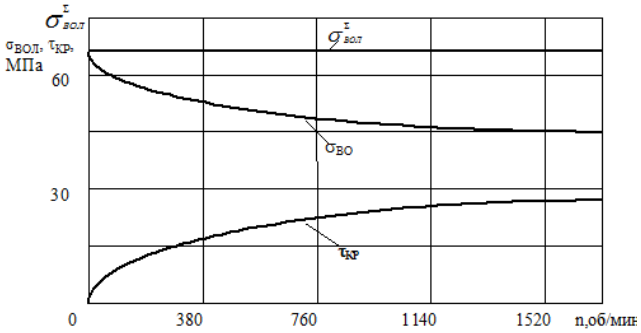


Рис. 2 Распределение напряжений на выходе из канал вращаемой волоки от числа оборотов n

Из рисунка видно, что вращение волоки в плоскости, перпендикулярной оси волочения, приводит к снижению потребного напряжения волочения . Вместе с тем на протянутом участке в поперечных сечениях появляются касательные напряжения от вращения волоки. Чем быстрее вращается волока, тем больше их величина. Результирующее напряжение на протянутом участке готовой трубы, рассчитываемое по энергетической теории прочности не зависит от скорости вращения волоки.

$$\sigma_{ВОЛ}^{\Sigma} = \sqrt{(\sigma_{вол})_K^2 + 3\tau_{KP}^2}$$

Это позволяет сделать вывод о невозможности увеличения при волочении труб с вращением волоки предельной вытяжки за проход, так как нагрузка на протянутый участок не снижается.

Результаты исследования могут быть использованы при проектировании процессов волочения тонкостенных труб через вращаемые волоки.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю члену-корреспонденту РАН, д.т.н., проф. Гречникову Ф.В.

Литература

1.Перлин И.Л., Ерманок М.З. Теория волочения – М.: Металлургия.1971.448с.

2.Савин Г.А. Волочение труб – М.: Металлургия.1993.336с.

3.Каргин В.Р. Процессы получения винтовых профилей и труб – М.: Металлургия.1994.96с.

4.Шевченко А.А., Сизоненко Г.А., Рогов М.В. Об особенностях процесса волочения с вращением контактных поверхностей инструмент-заготовка/Производство труб. – М.: Металлургия.1971.Вып 26.с108-114.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ДЕФОРМАЦИЮ ДВУМЕРНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СДВИГОМ В УСЛОВИЯХ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

Корзникова Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН , Elena.a.korznikova@gmail.com

1.Введение. Структура и механическое поведение нанокристаллических материалов является важной темой для исследования начиная с того времени, когда впервые были получены материалы с размером зерна менее 0,1 мкм. Большую роль в этом сыграло развитие методов интенсивной пластической деформации (ИПД) – одного из наиболее эффективных методов получения наноматериалов к настоящему моменту.

Моделирование методом молекулярной динамики, несмотря на ряд присущих ему ограничений, позволяет на атомарном уровне рассматривать процессы, происходящие в металле во время деформации. В данной работе проведено моделирование деформации сдвигом в условиях гидростатического сжатия двумерного ГЦК металла с различным временем релаксации исходной структуры.

Исследование влияния исходной структуры на кинетику деформационных процессов и результирующие параметры показало, что различная плотность дислокаций и размер зерна в материале до деформации оказывают значительное влияние на такие параметры как напряжение течения, концентрации дефектов и на механизмы деформации, действующие в материале.

2. Описание модели и методики компьютерного эксперимента. Трехмерное атомистическое моделирование требует значительных затрат компьютерных ресурсов. Поэтому в данной работе поставленная задача решается методом молекулярной динамики в двумерной постановке. Снижение размерности задачи на единицу по сравнению с реальным трехмерным случаем приводит к исключению ряда механизмов деформации и к упрощению свойств таких дефектов, как границы зерен и дислокации. Тем не менее, двумерные задачи широко используются для качественного моделирования подвижности границ зерен и тройных стыков, изучения механизмов деформации монокристаллов, влияния частиц упрочняющей фазы на рост зерен.

Рассматривался двумерный гексагональный кристалл, примитивная ячейка которого опирается на векторы трансляции $\mathbf{w}1 = (a, 0)$, $\mathbf{w}2 = (a/2, a/2)$, где a – параметр решетки. Расчетная ячейка, имеющая форму правильного ромба, с наложенными периодическими граничными условиями, включала 25323 атома. Средний размер зерна составлял $30a$. Объем расчетной ячейки был разбит на 4 области шестиугольной формы равного размера, каждая из которых характеризовалась определенной ориентацией кристаллической решетки.

Исходная структура была подвергнута “отжигу” при гомологической температуре $T = 0.55Tm$, где Tm – температура плавления. Равновесное состояние считалось достигнутым, когда макроскопические параметры (объем, температура и давление) переставали изменяться со временем. Эта исходная структура далее обозначена как Структура 1.

Затем осущетвлялась дополнительная выдержка при температуре деформации с количеством шагов 375000 (Структура 2) и 750000 (Структура 3).

Далее вышеуказанные структуры были подвергнут чистому сдвигу при температуре $T = 0.55Tm$ и постоянной скорости деформации γ. Контроль температуры осуществлялся с использованием термостата Носе. Для реализации деформации чистого сдвига форма расчетной ячейки медленно изменялась с течением времени путем увеличения угла сдвига γ. В режиме установившегося пластического течения сдвиговое напряжение равнялось $\tau = 0.0031B$, а гидростатическое давление $p = 0.0091B$, где B –объемный модуль упругости кристалла при данных условиях.

3. Обсуждение результатов. На рисунке 1(а) представлена структура до деформации (Структура 1). Черным показаны атомы с нарушенной координацией, располагающиеся вблизи дефектов кристаллической структуры .

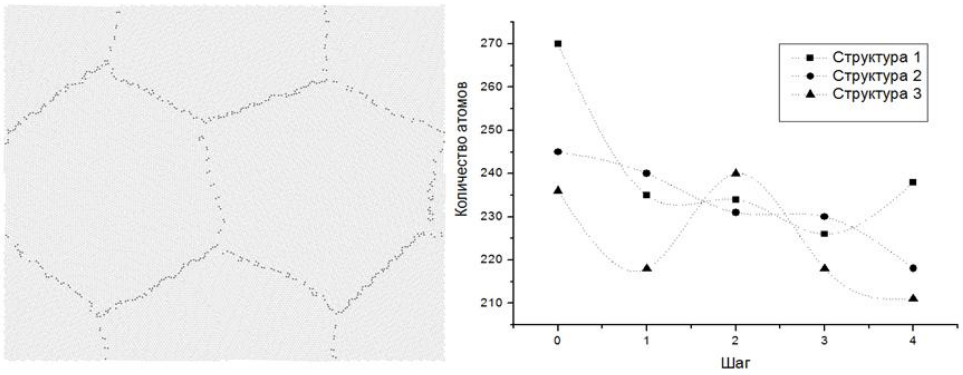


Рис. 1 (а) - исходная структура материала до деформации, (б) - зависимость количества атомов с нарушенной координацией от числа шагов деформации.

Зависимость количества этих атомов от числа шагов деформации показана на рисунке 1 (б). Видно, что в начальный момент времени количество этих атомов находится в обратной зависимости от времени релаксации материала, и наибольшее их количество (примерно 1% от общего числа атомов) содержится в Структуре 1, которая не была подвергнута дополнительной выдержке. По мере увеличения степени деформации (один шаг соответствует деформации примерно 3%) во всех трех случаях количество атомов с нарушенной координацией уменьшается, что обусловлено увеличением среднего размера отдельных зерен.

На рис. 2 представлена зависимость координат одного из атомов от времени в исходном состоянии и при внесении возмущений различного порядка. Видно, что внесение возмущений порядка 10^{-2}Å приводит к изменению траектории атома уже через 1 пс. В случае смещения порядка 10^{-3} Å это время составляет 2 пс, для смещения 10^{-4} Å – 4 пс. Отклонение от исходной траектории постепенно увеличивается и через 5 пс координаты для всех четырех случаев значительно различаются. При снижение порядка возмущения координаты смещенного и исходного атома совпадают

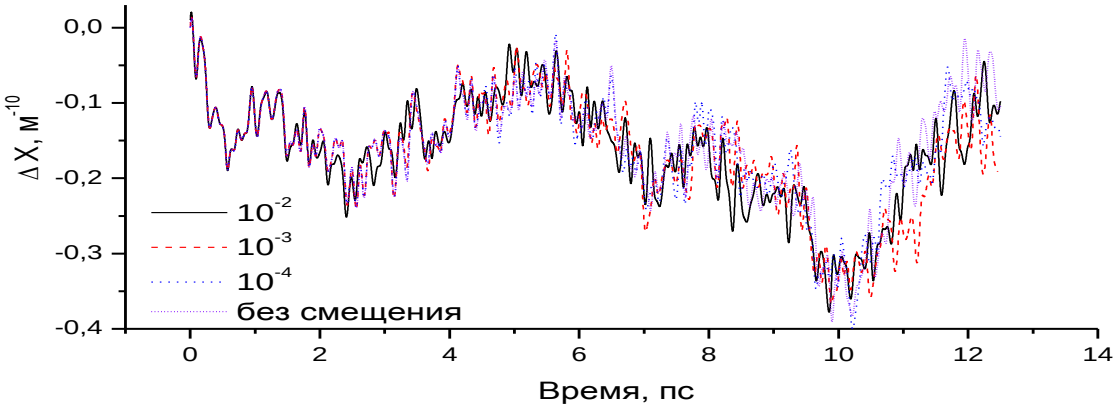


Рис. 2 Зависимость изменения X-координаты одного из атомов от времени для исходного случая (без смещения) и при внесении смещений координат этого атома на 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} Å.

Таким образом, ввиду того, что атомы движутся случайным образом, небольшие возмущения могут приводить к значительным расхождениям в траектории атомов, что в итоге приводит к существенным различиям в деформированных структурах с близкими начальными

4. Выводы. В работе проведено моделирование методом молекулярной динамики деформации сдвигом в условиях гидростатического сжатия двумерного кристалла с различным временем предварительной выдержки при температуре деформации. Показано, что связанные с этим незначительные отличия в исходной структуре влияют на изменения в размере зерна в процессе деформации. Указанные различия обусловлены тем, что небольшие изменения координат атомов, движущихся случайным образом, изменяют их траекторию, что и приводит к структурным различиям.

Автор выражает благодарность автору идеи данного исследования Дмитриеву С.В. Работа поддержана грантом РФФИ 12-02-31854.

ГИДРОИМПУЛЬСНАЯ ОБРАБОТКА И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ БУРЕНИЯ СКВАЖИН

Кужуханова Ж.А.

Казахстан, Карагандинский государственный университет имени Е.А.Букетова, kuzhuhanova-zhad@mail.ru

Одним из энергоэффективных методов является получение тепловой энергии с использованием теплонасосной технологии, которая дает возможность с целью энергосбережения использовать: грунтовую теплоту, подземные воды, водоёмы, природные водные потоки и т.д.[1]. Экологический эффект от использования этой технологии состоит в том, что она позволяет полностью избежать местных выбросов парниковых газов, образующихся при сжигании топлива. Поэтому замена старых котлов, использующих газ или жидкое топливо на системы, в основе действия которых лежит тепловой насос, ставится приоритетной и актуальной задачей. Ее решение позволит не только сократить потребление ископаемого топлива, но и значительно снизить выбросы в атмосферу диоксида углерода.

Тепловые насосы – это компактные, экономичные и экологически чистые системы отопления, позволяющие получать тепло для горячего водоснабжения и отопления коттеджей за счет использования тепла низкопотенциального источника путем переноса его к теплоносителю с более высокой температурой.

Электрогидравлическое бурение является принципиально новым способом и еще не нашло промышленного применения, задача исследования и практического внедрения данной технологии на сегодняшний день остается актуальной.

Данная технология, по сравнению с традиционными, позволяет более эффективно и в краткие сроки разрушать препятствия в виде твердых пород при бурении скважин теплообменников путем воздействия ударными волнами при высоковольтных разрядах в водной среде.

Электрогидравлический эффект представляет собой высоковольтный электрический разряд в жидкой среде. При формировании электрического разряда в жидкости выделение энергии происходит в течении достаточно короткого промежутка времени. Мощный высоковольтный электрический импульс с крутым передним фронтом вызывает различные физические явления. Такие, как появление сверхвысоких импульсных гидравлических давлений, электромагнитное излучение в широком спектре частот вплоть, при определенных условиях, до рентгеновского, кавитационные явления [5, 6]. Электрогидроимпульсные явления как физическая основа различных электротехнолоий достаточн хорошо изучен [7-10] Нами была разработана и практически реализована электрогидравлическая установка и рабочая ячейка для бурения (Рис.1).

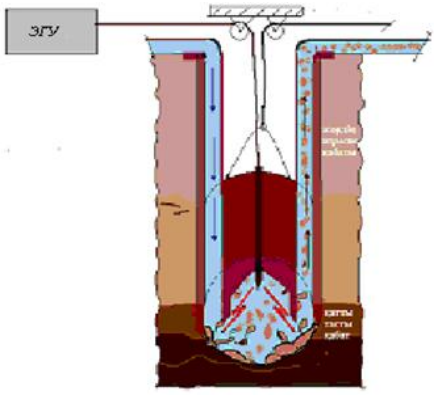


Рис.1 ячейка для бурения (Рис.1).



Рис.2 Внешний вид электрогидравлического бура

Установка работает следующим образом. Импульсный конденсатор заряжается от высоковольтного генератора, питаемого из регулируемого источника тока. При достижении заданного напряжения происходит пробой разрядника и вся запасенная энергия в конденсаторе через кабель – электрод передается в рабочий промежуток электрогидравлического бура. Происходит импульсный электрический разряд в жидкости, являющийся источникам мощных механических ударных волн, которые отражаясь от коронки бура сфокусированно воздействует на обрабатываемую горную породу, тем самым разрушает ее на мелкие куски.

В результате экспериментального исследовании определены оптимальные значения времени и количества искровых разрядов при электрогидравлическом бурении камней, определено время, при котором в процессе бурения происходит разрушение камней и твердых горных пород.

Объектами электрогидроимпульсной обработки являлись твердые горные породы в виде природных камней. Природный камень – весьма разнообразный по своей структуре материал, нередко сложенный из различных минералов, часто в процессе образования и последующего залегания в земной коре, подвергающийся значительным напряжениям. В эксперименте были использованы природные камни твердость которых составляет 5 – 6 единиц по шкале Мооса.

В результате интенсивной электрогидроимпульсной обработки природных камней указанные образцы были разрушены на мелкие куски (См. Фотографии на рис.3).

Эксперименты проводились следующим образом. На поверхности камня, находящегося в баке с водой, устанавливался электрогидравлический бур. После включения установки определялись количество разрядов до процесса разрушения.

Полученный график зависимости количества разрядов от толщины камня при разных значениях энергии представлен на рис.5 а и б.

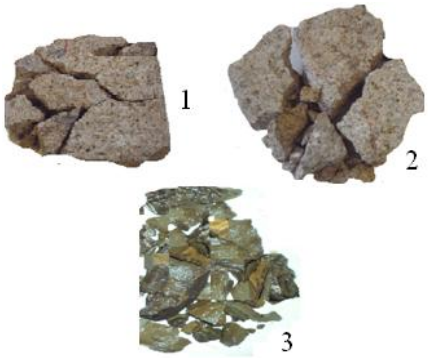


Рис.3. Фотографии образцов природных камней после электрогидроимпульсной обработки

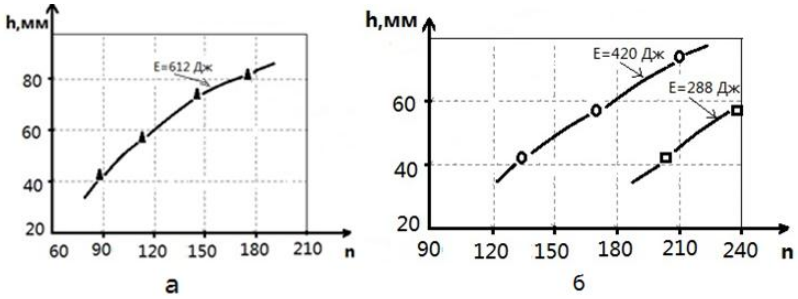


Рис. 5. График зависимости процесса разрушения камня заданной толщины от качества электрогидравлических импульсов.

Видно, что при энергии разряда порядка 288 Джоулей возможно разрушение камня до толщины 55 – 60 мм. Количество импульсов составляет 230 имп. С увеличением энергии разряда толщины разрушаемых камней возрастает, при этом количество импульсов, необходимых для разрушения уменьшается. Например, при энергии разряда порядка 612 Дж возможно разрушение камней толщиной 80 мм. При этом требуется меньше количество импульсов порядка 170 имп.

На основании экспериментальных исследований установлены границы электрофизических параметров метода, где начинается интенсивное разрушение твердых горных пород – природных камней.

Установлены количественные зависимости, характеризующие начало процесса разрушая пород разной толщины зависимости от количества и энергии разрядов

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., профессору К. Кусаиынву

СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА И СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Ca ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Курошев И.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ilya.kuroshev@mail.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) известна как эффективный метод повышения прочностных свойств металлических материалов за счет формирования ультрамелкозернистой структуры [1]. Магниевые сплавы имеют гексагональную симметрию кристаллической решетки. Главной особенностью этих материалов является низкая пластичность при комнатной температуре вследствие ограниченного количества действующих систем деформации (скольжения и двойникования) [2]. При комнатной температуре наиболее вероятной системой скольжения является базисное скольжение. Другие системы скольжения (призматическое и пирамидальное) активируются, в основном, лишь при повышенных температурах. Возможности двойникования как системы деформации, заменяющей системы скольжения для повышения пластичности, ограничены, так как приводят к локализации деформации в областях двойникования за счет аккомодационного механизма. В этой связи уделяется особое внимание формированию в магниевых сплавах мелкозернистой

равноосной рекристаллизованной структуры, как одному из решающих факторов, обеспечивающих повышение низкотемпературной пластичности данных материалов[4-5].

В настоящей работе рассмотрено изменение структуры, свойств и текструры сплава Mg-0,3%Ca после мультиосевой деформации и равноканального углового прессования (РКУП). Также изучалась возможность применения мультиосевой деформации как предварительной операции перед равноканальным угловым прессованием. РКУП проводили по двум режимам: при температуре 275°С по маршруту А за 1 проход и при температуре 325°С по маршруту Вс за 4 прохода. После мультиосевой деформации предел прочности достигает $\sigma_в$=110 МПа при δ=34%. После РКУП при 275°С(N=1) и при 325°С (N=4) предел прочности повышается до $\sigma_в$=170 МПа при δ=25% и до $\sigma_в$=160 МПа при δ=30%, соответственно.

Текстуру исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в CuKα – излучении методом «на отражение» с помощью съемки пяти неполных полюсных фигур {00.4}, {21.1}, {10.2}, {10.3}, {11.0} с максимальным углом наклона α_{max}=70° и с шагом по углам α и β, равным 5° (α и β – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). ФРО и объемные доли основных ориентировок рассчитывали методом аппроксимации большим числом Гауссовских нормальных распределений [3].

На Рис.1-3 показаны полученные полюсные фигуры.

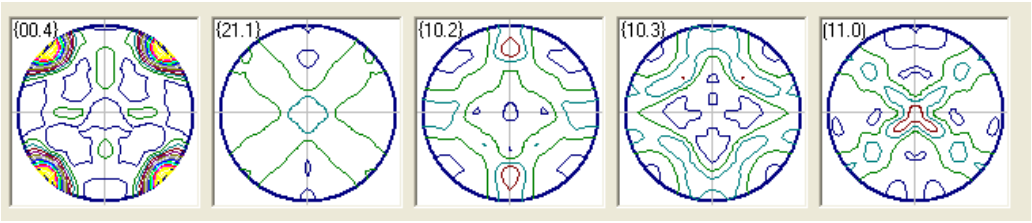


Рис. 1 Полюсные фигуры для сплава после мультиосевой деформации.

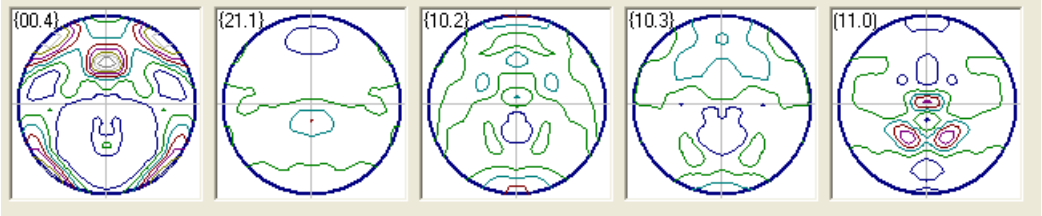


Рис. 2 Полюсные фигуры для сплава после РКУ прессования при температуре 275°С.

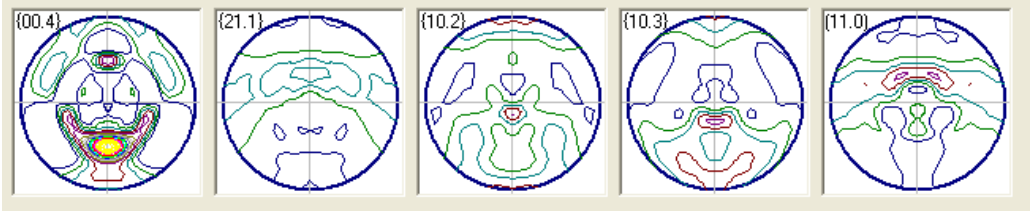


Рис. 3 Полюсные фигуры для сплава после РКУ прессования при температуре 325°С.

После мультиосевой деформации в сплаве формируется довольно острая текстура типа (10-10)<11-20>. После РКУП по 1 маршруту текстура сплава – смешанная. Она состоит из ориентировок, присущих мультиосевой деформации и новых ориентировок в виде наклоненной на ~45-50° к направлению прессования базисной текстуры, образующихся в результате больших сдвиговых деформаций в плоскости пересечения каналов. После РКУП по маршруту 2 в сплаве присутствует лишь один тип текстуры в виде наклоненной (на 45-50° к направлению прессования) базисной текстуры.

Таким образом, исходя из того, что наблюдается повышение прочностных свойств после РКУП, можно сделать вывод о том, что мультиосевая деформация может быть применена в качестве предварительной обработки сплава перед равноканальным угловым прессованием. Можно утверждать, что РКУП изменяет текстуру сплава от призматической, характерной для мультиосевой деформации, которой подвергалась исходная заготовка, к наклоненной базисной текстуре.

Благодарность. Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и в.н.с., к.ф.-м.н. Серебряного В.Н.

Список литературы:

1.Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2007, -397 с.

2.Магниевые сплавы.Ч.1.Справочник. Металловедение магния и его сплавов. Области применения // Под редакцией М.Б.Альтмана, М.Е.Дрица и др. – М.: Металлургия, 1978.

3.Процессы структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов В.И. и др. / Наука и техника. – 1994. – №14.

4.Рейнор Г.В. Металловедение магния и его сплавов // Перевод с английского под редакцией В.И. Михеевой – М.: Металлургия, 1964.

5.Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов // Перевод с английского под редакцией М.Е. Дрица – М.: Металлургия, 1972.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЦИРКОНИЕВОЙ БРОНЗЕ Cu-0,18%Zr ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕМ НАГРЕВЕ

Мартыненко Н.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nata_roug@mail.ru

Медные сплавы, легированные цирконием в количествах до 1 % (по массе), составляют группу низколегированных дисперсионно-твердеющих сплавов, характеризующихся хорошим сочетанием тепло- и электропроводности с прочностными свойствами и жаростойкостью. Они широко используются в промышленности в качестве электродов контактной сварки. На наш взгляд, представляется целесообразным изучение предельного измельчения структуры промышленных медных сплавов. Для получения такого предельного состояния требуется высокие давления и степени деформации, реализуемые в частности при кручении под гидростатическим давлением (КГД) [1-5].

Целью работы является изучение закономерностей изменения структурно-фазового состояния и микротвердости Cu-0,18% Zr сплава при кручении под гидростатическим давлением и последующем нагреве.

В качестве материала исследования выбран сплав Cu - 0,18 масс. % Zr. Пруток сплава после теплой экструзии при температуре 500 °С (степень вытяжки 5,4), был разрезан на заготовки диаметром 8 мм и толщиной 0,6 мм и подвергнут кручению под гидростатическим давлением (КГД). Деформацию осуществляли на наковальне Бриджмена при комнатной температуре со скоростью 1 об/мин. Для исследования влияния приложенного давления и степени деформации на структуру и свойства сплава, КГД проводили под давлениями 2 и 4 ГПа, при каждом из которых осуществляли 3, 5 и 15 оборотов. Для получения постоянной конечной толщины КГД проводили в «лунке» глубиной 0,6 мм.

Исследование структуры сплава после КГД показало, что размеры структурных элементов сильно различаются на этапе формирования субзеренной структуры при N = 3: 560 нм при P = 2 ГПа и 340 нм при P = 4 ГПа (рис.1). В интервале степеней деформации от N = 5 до N = 15 оборотов размер преимущественно субмикрокристаллических зерен практически не зависит от давления и уменьшается от 220 – 250 нм до 200 – 215 нм при увеличении степени деформации. По – видимому, небольшое понижение размеров структурных элементов при увеличении N с 5 до 15 может давать вклад в повышение твердости, но не является определяющим, поскольку с увеличением степени деформации микротвердость повышается вплоть до N = 15 оборотов (рис.2). Эта закономерность отличается от типичной закономерности, когда микротвердость при N = 5 оборотах выходит на установившуюся стадию [5]. Значения микротвердости для давления 4 ГПа находится несколько выше, чем для давления 2 ГПа, но в пределах погрешности. Различие в значениях микротвердости сплава Cu-Zr, продеформированного с разными степенями деформации и в исходном недеформированном состоянии, сохраняются при температуре до 400 °С. При нагреве на температуру 500 °С эти значения становятся близкими.

Рассматривая вклад в упрочнение растворения или выделения частиц следует отметить, что растворение должно привести к повышению электросопротивления, а распад твердого раствора – к его уменьшению. Электросопротивление в нашем случае увеличивается с повышением степени деформации, что, по-видимому, связано с частичным растворением фазы Cu_5Zr и дополнительным пересыщением твердого раствора (рис.3). В нашем случае выделение частиц Cu_5Zr маловероятно, так как деформацию проводили на образцах с исходно горячепрессованным, а не закаленным состоянием.

То есть, пересыщенный твердый раствор образуется за счет растворения первичных частиц Cu_5Zr в ходе КГД.

Пересыщенный твердый раствор Zr в Cu должен распадаться при нагреве с выделением дисперсных частиц Cu_5Zr, дополнительно упрочняющих субмикрокристаллический медный сплав и повышающих его термическую стабильность.

При нагреве значения электросопротивления мало изменяются до температуры 250-300°C, а затем начинают уменьшатся, что по-видимому связано со старением и началом рекристаллизации. При температуре нагрева 500°C значения электросопротивления для всех исследуемых степеней деформации (N = 3, 5 и 15 оборотов) становятся близкими или ниже значений для недеформированного состояния. Уменьшение значений электросопротивления при нагреве выше температур 250-300^{o}C сопровождается либо сохранением значений микротвердости после КГД вплоть до температуры 400^{o}C, либо некоторым повышением микротвердости, как в случае КГД с 4 ГПа и N=15 (рис.2). При температурах 200-300°C в УМЗ меди и медных сплавах обычно идет рост зерна. Следовательно, упрочнение за счет выделения дисперсных частиц Cu_5Zr при старении тормозит рост зерен при нагреве и компенсирует разупрочнение за счет некоторого подрастания зерен.

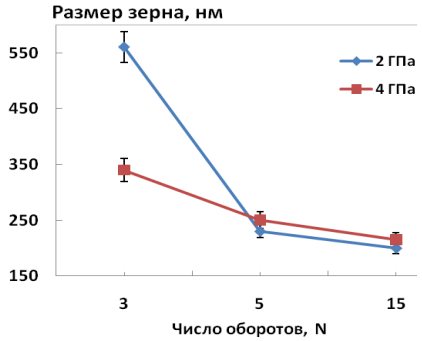


Рис. 1. Зависимость размера зерна от числа оборотов

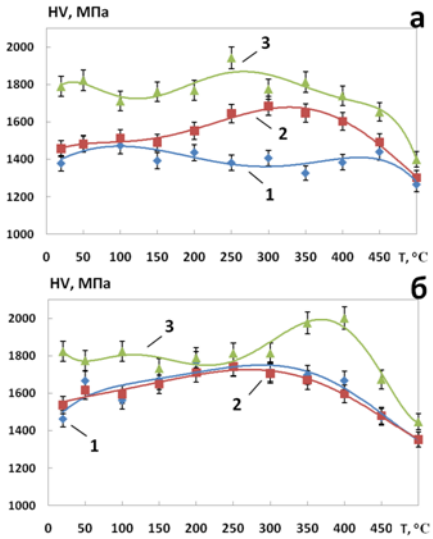


Рис. 2. Зависимость микротвердости сплава Cu-Zr после КГД 2 ГПа и 4 ГПа от температуры нагрева для различных степеней деформации а) Cu-Zr 2 ГПа; б) Cu-Zr 4 ГПа

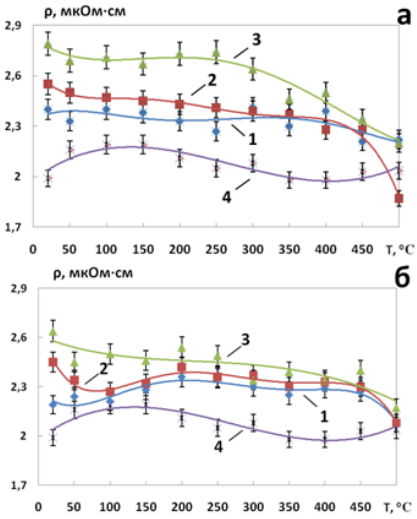


Рис. 3. Зависимость электросопротивления сплава Cu-Zr после КГД 2 ГПа и 4 ГПа от температуры нагрева для различных степеней деформации а) Cu-Zr 2 ГПа; б) Cu-Zr 4 ГПа

Таким образом, показана возможность старения в исходно горячепрессованном Cu-Zr сплаве после КГД при последующем нагреве за счет образования частично пересыщенного твердого раствора при растворении первичных частиц Cu_5Zr в ходе КГД.

Благодарность. Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00102, а также ERA.Net RUS (№ STP-219).

Список литературы:

1. M. Dopita, M. Janecek, R. Kuzel, H.J. Seifert, S. Dobatkin. Journal of Materials Science. 45. 4631–4644. (2010)

2. J. Wongsa-Ngam, M. Kawasaki, Y. Zhao, T. G. Langdon. Materials Science and Engineering A. 528. 7715– 7722. (2011)

3. J. Wongsa-Ngam , M. Kawasaki , T.G. Langdon. J Mater Sci. 47. 7782-7788. (2012)

4. P.W. Bridgman. J Appl Phys. 14. 273 (1943)

5. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Prog Mater Sci. 53. 893. (2008)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРАМЕТРА СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ РЕЖИМОВ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВИНТОВОЙ ПРОКАТКЕ

Медведева С.Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», Chepurinmv@mpei.ru, ukiko-tyan@yandex.ru

В процессе обработки металлов давлением важно учитывать историю нагружения, т.е. развитие процесса деформации во времени. При прокатке обжатие в очаге деформации и скорость непрерывно изменяются. В момент сжатия заготовки валками происходит динамическое упрочнение и рекристаллизация при высоких температурах, от степени полноты которых зависит сопротивление деформации.

Под сопротивлением металла деформации понимают равнодействующую внутренних сил, препятствующих формоизменению. Экспериментально сопротивление деформации можно определить как некое напряжение растяжения, которое необходимо создать в растягиваемом образце, чтобы осуществить бесконечно малое растяжение при заданной температуре, степени и скорости деформации. Последние параметры обычно называют термомеханическими.

Сопротивление деформации играет важную роль в процессе деформируемости металла, так как оно определяет энергосиловые и кинематические параметры процесса формоизменения. Энергосиловые параметры определяют расчетным способом с точностью до величины сопротивления деформации, поэтому достоверность полученных значений зависит от способа её определения.

Вопросы получения значений энергосиловых параметров технологических процессов и формоизменения металлов описаны многими авторами. Одним из первых предложений для анализа режимов формоизменения была феноменологическая теория деформируемости без разрушения Колмогорова В.Л. [1]. Теория определяет допустимые значения пластической деформации, которые не приводят к растрескиванию и локальному разрушению образца при определенном виде процесса обработки металлов давлением, т.е. возникновению микротрещин. Условие деформируемости без разрушения для процессов горячей обработки металлов давлением можно записать в виде:

$$\psi = \int_0^t E \cdot (t-\tau) \cdot B(\tau) \cdot \frac{H}{\Lambda_p[k_{ж}(\tau)]} \mathrm{d}\tau < 1, \qquad (1)$$

где ψ-трещиноватость; $E(t-\tau)$ – коэффициент наследственности, учитывающий историю предварительного процесса обработки металлов давлением или термомеханической обработки и исключенный из выражения (1) в последующих работах автора; $B(\tau)$ – степень немонотонности процесса, измеющая значения от 0 до 1 и часто принимаемая равной единице; $\Lambda_p[k_ж(\tau)]$ – степень деформации, при которой для данного материала наступает разрушение и зависящая от коэффициента жёсткости схемы напряженного состояния $k_ж$, изменяющегося во времени; $\int H\mathrm{d}\tau$ - накопленная степень деформации сдвига в исследуемом процессе.

В работе [2] был предложен коэффициент несоответствия $k_{ср}$, который учитывает условие непостоянства температуры, степени и скорости деформации в виде отношения:

$$k_{ср} = \frac{\sigma_{S2}}{\sigma_{S1}} \cdot \frac{\Lambda_{\Sigma 2}}{\Lambda_{\Sigma 1}}. \qquad . \qquad (2)$$

Решение задач, связанных с проектированием и расчетом параметров режимов прошивки, затруднено без изучения механических свойств металлов и сплавов. Для определения величины σ_s была использована формула Хайдука М. [3], которая учитывает структурные, химические и физические характеристики исследуемого материала, а также термомеханические параметры T, ε, $\acute{\varepsilon}$.

$$\sigma_S = \sigma_0 \cdot A_1 \cdot e^{-m_1 \cdot T} \cdot A_2 \cdot m_2 \cdot \varepsilon^{m_2} A_3 \cdot m_3 \cdot \acute{\varepsilon}^{m_3}, \qquad (3)$$

где A_1, A_2, A_3 и m_1, m_2, m_3 – реологические константы для расчета сопротивлении деформации при горячей обработке давлением, определяющие химический состав используемого металла или сплава.

Для сравнения режимов формоизменения с использованием сопротивления деформации как структурночувствительной характеристики были рассмотрены несколько режимов из таблицы прокатки для прошивного стана, подобранные так, чтобы наблюдалась зависимость от обжатий в

пережиме и перед носком оправки от коэффициента суммарной вытяжки. Также для выбранных настроек были посчитаны и рассмотрены параметры конечного формоизменения

Используя параметры σ_s и k_{cp}, можно в зависимости от поставленных задач сравнивать процессы обработки металлов давлением между собой.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю профессору, доктору технических наук Голубчику Р. М.

1. Колмогоров В.Л. Напряжения, деформации, разрушение. М.: Металлургия, 1970, с.229.

2. Голубчик Р.М., Меркулов Д.В., Шелест А.Е. О показателе процесса формоизменения при обработке металлов давлением//Металлы. 2009. №1. С. 21-24.

3. Хензель А., Шпитцель Т. Расчет энергосиловых параметров в процессах обработки металлов давлением: Справ. изд./Пер. с нем. М.: Металлургия, 1982. 360 с.

ФОРМИРОВАНИЕ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОЛОСЫ ИЗ СТАЛИ МАРКИ DC04 В УСЛОВИЯХ ЛИСТОПРОКАТНОГО ЦЕХА № 11 В ОАО «МАГНИТОГОРСКИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ»

Мешкова А.И.

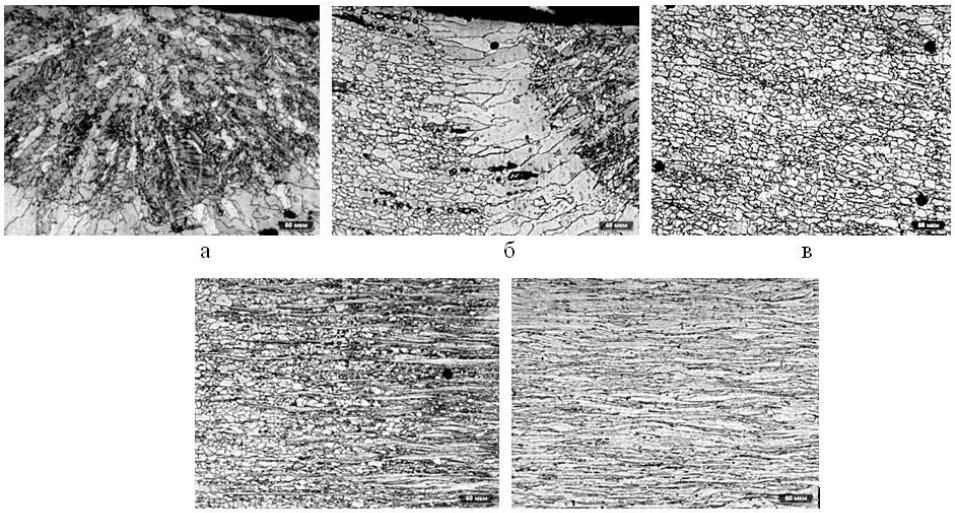
Россия, ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова», Nuta_Meshkova@bk.ru

Летом 2012 года в ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ОАО «ММК») была введена в эксплуатацию вторая очередь, включающая в себя линию непрерывного отжига, совмещенную с агрегатом непрерывного горячего цинкования (АНО/АГЦ). Одной из особенностей технологий, осваиваемых в ЛПЦ-11 ОАО «ММК», явилось применение в головных частях всех линий процесса укрупнения рулонов методом лазерной сварки на стыкосварочных машинах лазерного типа фирмы Miebach. Данный вид технологической операции впервые применен в практике отечественного прокатного производства. Отсутствие опыта лазерной сварки рулонного металлопроката в технологических потоках вызвало необходимость проведения металлографических исследований закономерностей формирования качественного сварного шва.

Целью данной работы является исследование кристаллических зон в сварных соединениях, полученных при лазерной сварке полосы. Работа выполнялась на образцах сварных соединений полосы из низкоуглеродистой стали марки DC04 (0,0275 % C, 0,01 % Si, 0,18 % Mn) толщиной 0,65 мм, прошедшей отжиг на агрегате АНО/АГЦ. Комплекс металлографических исследований был проведен с использованием светового микроскопа Meiji Techno при увеличении от 50 до 1000 крат. Испытания микротвердости осуществляли на твердомере Buehler Micromet методом вдавливания алмазной пирамиды с углом между противоположными гранями 136º в соответствии с ГОСТ 9450-76.

С помощью металлографическиго анализа выявлены особенности формирования микроструктуры сварного шва и околошовной зоны после осуществления лазерной сварки полосы без проведения предварительной и окончательной термической обработки (нагрева) области шва, а также после рекристаллизационного отжига. Установлено, что в сварном соединении наблюдаются следующие кристаллические зоны: зона кристаллизации сварного шва, зона перегрева, зона нормализации и зона основного металла (рис. 1). Протяженность каждой зоны, определенная по средней линии сварного соединения, приведена в таблице.

Микротвердость сварного соединения после рекристаллизационного отжига уменьшилась, а ее распределение в различных зонах по толщине полосы стало более однородным, чем непосредственно после проведения лазерной сварки (рис. 2).. При этом и в центральной, и в кромочной части листа распределение микротвердости оказалось практически идентичным. Построенные кривые распределения микротвердости позволили также определить, что зона разупрочнения после отжига практически отсутствует.



а – зона кристаллизации сварного шва, б – зона перегрева и зона нормализации, в, г – зона рекристаллизации, д - зона основного металла

Рис. 1 Микроструктура стали марки DC04 в поперечном сечении сварного соединения:

Таблица

Протяженность различных зон сварного соединения

Марка стали	Толщина полосы, мм	Протяженность структурных зон, мм				Протяженность зоны разупрочнения, мм	
		кристаллиза-ции шва	перегрева	нормализации	рекристаллизации	наибольшего	полная
ДС04	0,65	0,36	0,12	0,54	2,04	3,30	4,0

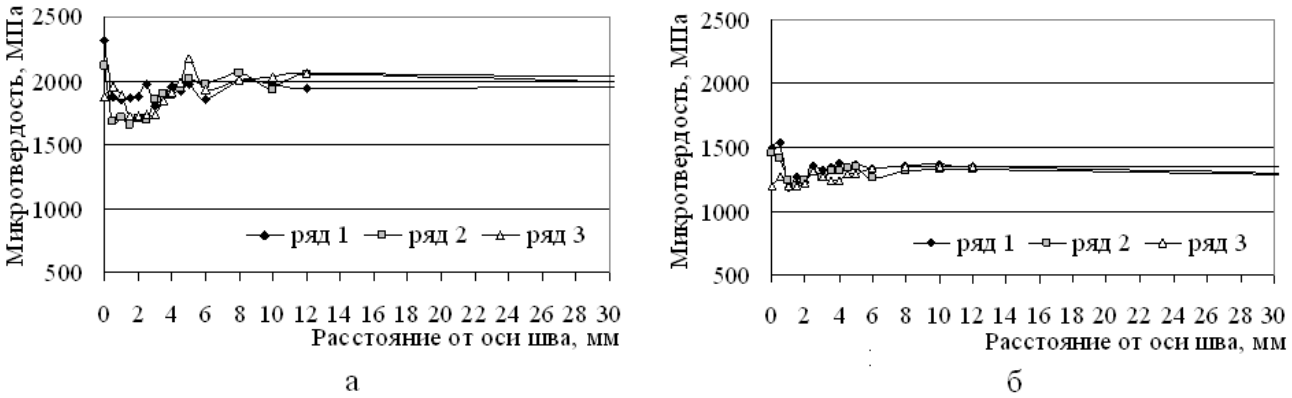


Рис.2. Распределение микротвердости в сварном соединении до (а) и после (б) рекристаллизационного отжига

Выводы:

1. Характер распределения микротвердости во всех участках по толщине полосы одинаков.
2. После рекристаллизационного отжига в агрегате АНО/АГЦ распределения микротвердости стало более однородным.
3. Зона в околошовной зоне после отжига практически отсутствует.
4. Разупрочнения металла при формировании сварного соединения и последующем отжиге ни в кромочной, ни в центральной части полосы не наблюдается.

Работа проведена в рамках реализации программы стратегического развития университета на 2012 – 2016 гг. (конкурсная поддержка Минобразования РФ программ стратегического развития ГОУ ВПО), а также гранта в форме субсидии на поддержку научных исследований (соглашение № 14.B37.21.0068).

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. Копцевой Наталье Васильевне.

Список используемой литературы:

1.Дубровский Б.А., Шиляев П. В., Ласьков С. А., Горбунов А.В., Лукьянов С.А., Голубчик Э.М. Освоение технологий производства проката в новом комплексе холодной прокатки. // Сталь. 2012. № 2. С. 63-65.

2.Ефименко Л.А., Прыгаев А.К., Елагина О.Ю. Металловедение и термическая обработка сварных соединений: Учебн. пособие. М.: Логос, 2007. – 456 с.

3. Малащенко А.А., Мезенов А.В. Лазерная сварка металлов. М.: Машиностроение, 1984. 44с.

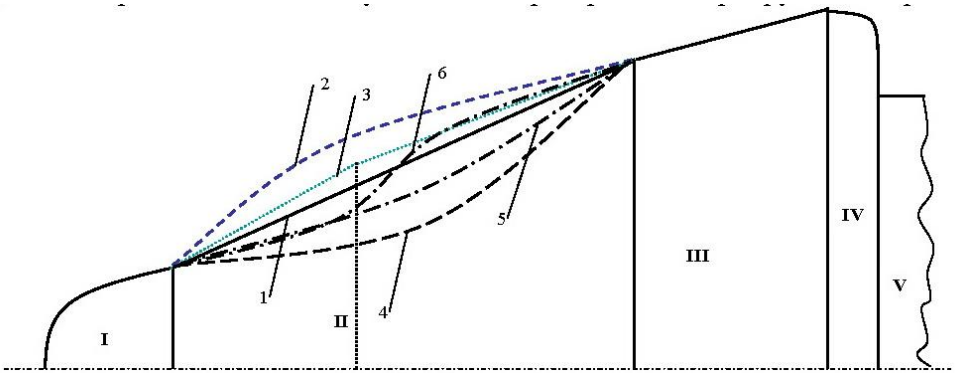
ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ОПРАВКИ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРОШИВНОГО СТАНА НА ПРОРАБОТКУ СТРУКТУРЫ НЕПРЕРЫВНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК

Парфенов В. А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», ChepurinMV@mpei.ru, vapar@mail.ru

В предлагаемой работе сделана попытка рассмотреть и учесть влияние формы оправки при воздействии на внутреннее строение заготовки-гильзы, которое оценивали по изменению параметров циклического формоизменения [1] и доли поперечной деформации [2, 3]. При этом определяли в каждом единичном обжатии: коэффициенты деформации по трем осям, долю поперечной деформации.

Для более подробного анализа влияния положения оправки по параметрам циклического формоизменения (ПЦФ) были подобраны несколько «модельных» режимов. Особенностью выбора настроек «модельных» режимов являлось уменьшение разброса по варьируемым параметрам.



1 – конический рабочий участок;
2 – сферический;
3 – «двухконусный»;
4 – «шлемовидный», вогнутый;
5 – [4],
6 – с линейно-возрастающим законом изменения деформации [5]

I – участок носка оправки; II – рабочий участок; III – калибрующий участок; IV – участок обратного конуса, V – стержень оправки;

Рис. Форма рабочей части прошивной оправки

Влияние на проработку исходной литой структуры циклического процесса винтовой прокатки исследовал Жаворонков В. А. с учениками [6], которые показали, что при деформации в трехвалковом стане винтовой прокатки литая структура при коэффициенте вытяжки $\mu = 4$ отсутствует, тогда как при продольной прокатке для устранения литой структуры требуется деформация с коэффициентов вытяжки $\mu = 8 \div 10$. Можно предположить, что подобное различие при винтовом движении заготовки-гильзы объясняется развитой поперечной деформацией, которая очевидно за счет макросдвигов способствует проработке литой структуры.

Для оценки величины поперечной деформации используем показатель имеющий вид [7]:

$$A_\theta = \frac{\ln \theta}{\ln \mu},$$

где $ln\mu$ и $ln\theta$ истинные коэффициенты вытяжки и поперечной (окружной) деформации.

По построенным в работе зависимостям можно утверждать, что форма оправки оказывают существенное влияние на величину поперечной деформации и следовательно на проработку исходной литой структуры.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке тезисов доклада, научному руководителю доценту кандидату технических наук Чепурину М. В.

Список используемой литературы

1.Golubchik R.M., Lebedev A.V. New methods piercing mills setting relaring to the cyclic forming of hollows. History and future of seemless steel tubes (7-th International Conference)/ Karlovy Vary, 1990, November, p. 1/8 – 1/17.

2.Галкин С.П. Показатель поперечной деформации при прошивке заготовок. Производство проката 2011, № 9, с. 18-23.

3.Golubchik R.M., Merkulov D.V., Toporov V.A., Parfenov V.A. Ways of structure reaming enhancement when piercing uninterruptedly casted sections. XIII INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering. Czestochowa, 2012, p. 341 - 347.

4.Оправка прошивного стана. Патент 2372159 Российской Федерации. Бюллютень изобретений, 2009, № 31.

5.Меркулов Д.В., Титова С.В., Новиков М.В., Чепурин М.В., Голубчик Р.М. Использование параметров циклического формоизменения для определения профиля рабочей части прошивных оправок // Технология металлов. – 2002. – № 2. – С. 5-8.

6.Жаворонков В.А., Мухин Ю.А., Леваева Г.В. Исследование процесса винтовой прокатки круглых профилей из литых заготовок. Известия вузов, Машиностроение, 1974, №4, с.139-141.

7.Меркулов Д.В., Голубчик Р.М., Топоров В.А., Чепурин М.В., Парфенов В.А., Медведева С.Е. Влияние диаметра заготовки на проработку литой структуры и количество дефектов. Труды IX международного конгресса прокатчиков, ООО “Объединение прокатчиков”, (Череповец, 16-18 апреля 2013) с. 184 - 193.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОБИМЕТАЛЛОВ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Сайков И. В.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, revan.84@mail.ru

Термочувствительные биметаллические материалы (термобиметаллы) находят широкое применение в различных отраслях промышленности при изготовлении измерительной, электро- и теплотехники, в приборостроении, выполняя функции измерительных, компенсационных, регулирующих и защитных элементов. Термобиметаллы состоят из двух и более слоев металлов с различными тепловыми коэффициентами линейного расширения, сваренных между собой по всей поверхности соприкосновения. Их основным свойством является термочувствительность, т.е. способность изгибаться при изменении температуры. Элемент из термобиметалла, имеющий, как правило, плоскую форму, в процессе нагрева деформируется за счет неравномерного распределения внутренних напряжений. Изгиб происходит таким образом, что при нагреве слой с большим коэффициентом теплового расширения испытывает напряжения сжатия, а слой с меньшим коэффициентом теплового расширения – напряжения растяжения. При охлаждении термобиметаллический элемент изгибается в противоположном направлении. Одним из важных требований при производстве термобиметаллов является обеспечение достаточной прочности сцепления слоев, качество границы раздела и отсутствие неметаллических включений на ней. В связи с этим представляется перспективным применение сварки взрывом при производстве термобиметаллов. В отличие от технологии литья, сварка взрывом не требует затрат энергии и сложного прокатного оборудования и способна обеспечить плакирование практически неограниченных площадей основного слоя.

Известно, что на качество соединения при сварке взрывом большое значение оказывают термодинамические параметры в сварочном зазоре, которые характеризуют режим сварки. После столкновения свариваемых пластин точка контакта движется вдоль них, образуя перед собой область ударно-сжатого газа (УСГ), выполняющую тем самым роль «поршня», размер которого с пройденным расстоянием увеличивается. Воздействие этого потока приводит к прогреву металла вплоть до расплавления его поверхности, что может оказывать существенное влияние на качество соединения [1, 2, 3]. Поскольку в качестве активного слоя в термобиметаллах применяются сплавы, содержащие легкоплавкие компоненты, такие как цинк, выбор режима сварки должен быть проведен с учетом недопущения эффекта «эжекции», когда поток УСГ с высоким давлением, движущийся в зазоре с большой скоростью, увлекает за собой среду низкого давления (легкоплавкие фазы), в результате чего снижается прочность соединения вплоть до непровара, а также нарушается фазовая (химическая) однородность слоев в околошовной зоне. Кроме того целью проводимых исследований помимо собственно получения сплошного соединения является поиск режима, позволяющего подавить либо минимизировать эффект волнообразования в околошовной зоне.

Теоретический рассчитаны параметры УСГ в сварочном зазоре и его влияние на поверхность свариваемых листов. Проведены оценка температуры на границе УСГ–металл и степень ионизации в пограничном слое. Проведены эксперименты по плакированию инвара 36Н (3-3,5мм) латунью Л63 (3,5-4,5мм). Размеры образцов составляли до 300х800 мм. В докладе будут представлены результаты получения сваркой взрывом термобиметалла ТБ130/17 и выпуска опытных партий.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук профессору Первухину Леониду Борисовичу.

Литература:

1. Бондаренко, С. Ю. Определение параметров ударно-сжатого газа в сварочном зазоре впереди точки контакта при плакировании взрывом / С. Ю. Бондаренко, Д. В. Рихтер, О. Л. Первухина, Л. Б. Первухин // Автоматическая сварка. – 2009. – № 11. – с.46 – 48.

2. Л. Б. Первухин, О. Л. Первухина, С.Ю. Бондаренко Очистка свариваемых поверхностей от окислов и загрязнений и их активация в процессе сварки взрывом / «Автоматическая сварка». – 2010. – №7. – с. 46-49.

3. Первухина, О.Л. Деформационные и термодинамические условия при плакировании титаном цилиндрических деталей методом сварки взрывом / О. Л. Первухина, И. В. Сайков, Л. Б. Первухин, Ф. Б. Хайдаров // Технология машиностроения. – 2010. – №7. – с. 30–33.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОГО ЛИСТОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ Ti-Al МЕТОДОМ ПРОКАТКИ

Смирнов Г.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения РАН, smirnovgennady@gmail.com

Одним из эффективных способов повышения функциональных характеристик металлических материалов является создание новых слоистых композиционных материалов из разнородных металлов.

Целью данной работы явилась разработка технологии получения композиционного материала системы Ti-Al, упрочнённого интерметаллидами.

Для слоистого материала на основе композиции Ti-Al были исследованы температурно-деформационные режимы процесса прокатки пакетов на вакуумном прокатном стане ДУО-170 ИМЕТ РАН. Основной целью при получении слоистого материала системы Ti-Al, явилось недопущение преждевременного образования интерметаллидов при их совместной деформации. Поэтому основными режимами деформирования были приняты: температура 400-450^{o}C и частные обжатия 10-15%. После сварки слоёв в твёрдой фазе в вакууме, последующая раскатка пакета проводилась на воздухе на стане Кварто 110/320х300 до толщины 0,5 мм. Затем раскат разрезался на мерные длины и вновь собирался в пакет и металлургический цикл сварки и раскатки повторялся. Максимальное обжатие, достигнутое в процессе эксперимента, позволило получить среднюю толщину слоя 100±20 нм, что соответствует более 4000 слоев на толщине 0,5 мм.

В работе выявлены особенности прокатки композиционных материалов из разнородных металлов, особенности послойной деформации. Установлена значительная неравномерность деформации титанового и алюминиевого слоёв. Степень деформации в приповерхностных слоях не превышала в среднем 50-60%, в то время как в центральных слоях она составляла в среднем 35 - 45%. В большей степени деформируются слои алюминия. Не смотря на предварительно проведённый отжиг, в титановых слоях образуются сужения, что в конечном итоге приводит к нарушению сплошности слоя.

С помощью математического моделирования исследовано напряжённо-деформационное состояние пакета при прокатке (поля напряжений и деформаций, в т.ч. послойные).

Установлена зависимость течения металла в процессе прокатки композита от соотношения толщин металлов в пакете. Показано, что при увеличении толщины алюминиевого слоя вытяжка титановых слоёв увеличивается. Разрыв титановых слоёв наступает при меньшем общем обжатии пакета. При соотношении толщин Ti-Al 100/200 мкм разрыв титанового слоя наступает уже при 30%, тогда как при соотношении 100/20 только при 93%.

Установлено влияние соотношения слоёв на свойства композита. Установлено что можно получать КМ с различным набором свойств. Так, изменяя соотношения толщин Ti и Al можно влиять

на неравномерность деформаций. Увеличение количества слоёв алюминия, за счёт увеличения количества интерметаллидов приводит к увеличению прочности и снижению пластичности КМ.

Выбрано рациональное соотношение толщин слоёв титана и алюминия (100/50 мкм) для преимущественного образования γ-TiAl при последующей высокотемпературной обработке композита.

Выбрана температура деформации 470 ^{o}C, позволяющая с одной стороны обеспечить диффузионную сварку при прокатке, а с другой стороны избежать образования интерметаллидных фаз.

Разрабатываемый материал может быть использован как высокопрочный легкий конструкционный материал для изготовления лёгкой обшивки, брони, а так же материалов, эффективно поглощающих энергию взрыва.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность Юсупову В.С., Карелину Ф.Р., Чопорову В.Ф.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СИСТЕМЫ Cu-Ag ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Страумал П.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, straumal.peter@yandex.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) часто приводит к фазовым превращениям в материалах. Даже ИПД обработка при температуре окружающей среды часто эквивалентна термической обработке при повышенной температуре $T_{эфф}$. Недавно было продемонстрировано, что концепция эффективной температуры $T_{эфф}$, изначально предложенная для материалов, находящихся под действием сильного облучения [1], также применима для ИПД [2]. Если движение атомов под действием внешнего воздействия (деформации или облучения) выше по сравнению с обычной диффузией под действием температуры, то материал вынужден перейти в состояние, эквивалентное состоянию при определенной повышенной (эффективной) температуре $T_{эфф}$. $T_{эфф}$ возможно оценить, если фазы в материале после ИПД обработки отличаются от фаз до ИПД [2]. Этот метод весьма эффективен, так как ИПД зачастую приводит к фазовым превращениям [3], таким как: образование или распад пересыщенного твердого раствора, распад фаз, разупорядочение упорядоченных фаз, аморфизация кристаллических фаз, синтез низкотемпературных, высокотемпературных аллотропических модификаций или аллотропических модификаций высокого давления, а также выделение нанокристаллов в аморфной матрице. Некоторые из этих превращений требуют лишь малого смещения атомов, а для других необходим массоперенос на большие расстояния. Результат подобной трансформации под действием ИПД невозможно объяснить объемной или даже зернограничной диффузией при температуре ИПД обработки (которая, как правило, немного превышает температуру окружающей среды).

В данной работе были исследованы превращения сплава системы Cu-Ag после ИПД обработки. В частности, проводились исследования структуры и свойств сплава Cu-8% Ag, полученного методом кручения под гидростатическим давлением (КГД) с разной степенью деформации: 0.25, 0.5, 1, 2, 3 и 5 оборотов. Деформация осуществлялась при комнатной температуре под давлением равным 5 ГПа и скоростью вращения 1 об/мин. Эксперимент проводился на образцах, имеющих форму диска с диаметром равным 10мм и толщиной 0,2 – 0,4 мм.

Измерения микротвердости образцов с разной степень деформации показали, что после 2 оборотов микротвердость, а значит и степень деформации остается постоянной и более не растет. Для определения эффективной температуры использовались образцы, прокрученные на 5 оборотов. Исследовались образцы, отожженные при 300°C в течение 1530 часов, при 780°C в течение 1530 часов и такие же образцы, но подвергнутые дополнительно КГД с n = 5 и скоростью вращения в 1об/мин.

Для определения фазового состава деформированных сплавов применялась фазовая рентгеновская спектроскопия.

Положения дифракционных максимумов, соответствующих твердому раствору на основе меди сплава Cu-8% Ag, составили:

для образца, отожженного при 300°C в течение 1530 часов – 43.1736°

для образца, отожженного при 300°C в течение 1530 часов и деформированного – 43.0764°

для образца, отожженного при 780°C в течение 1530 часов – 43.0863°

для образца, отожженного при 780°C в течение 1530 часов и деформированного – 43.0362°

Если сопоставить Углы дифракции и методы обработки, то можно заметить, что КГД обработка смещает состояние сплава в сторону определенной эффективной температуры $T_{эфф}$. Это показано на рис.1.

Сопоставив точки из рис. 1 и равновесную диаграмму системы Cu-Ag можно видеть, что $T_{эфф}$ в данном случае равняется приблизительно 720°C.

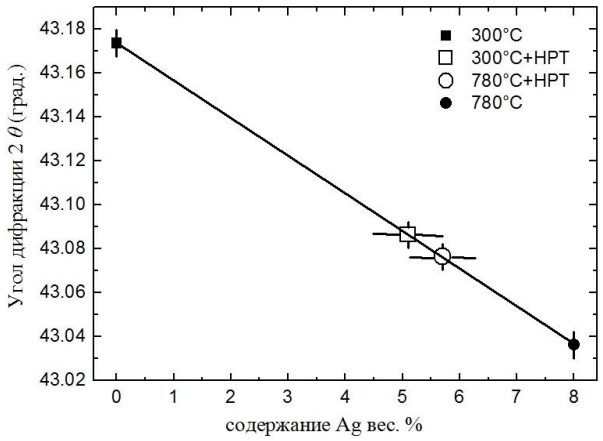


Рис. 1 Угол дифракции и содержание Ag вес. % в твердом растворе в зависимости от обработки образца

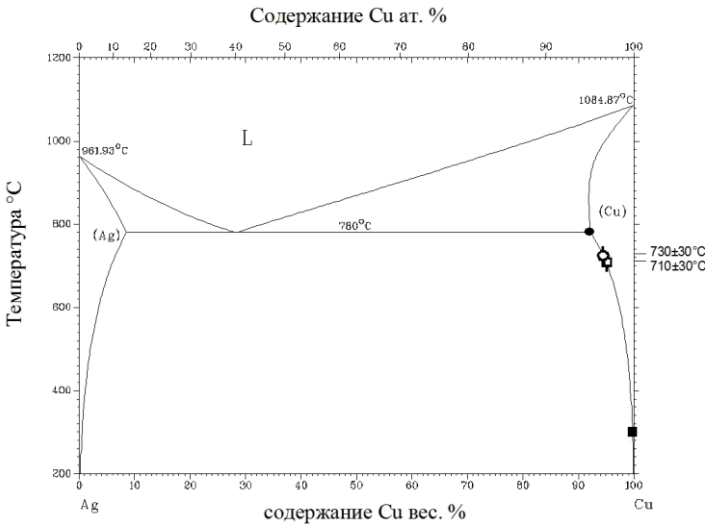


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Cu-Ag с обозначением состояний сплава на рис.1.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Добаткину С.В., а также консультантам к.ф.-м.н. Мазилкину А.А. и к.ф.-м.н. Протасовой С.Г.

Также автор благодарит Российский Фонд Фундаментальных Исследований за поддержку (грант № 12-08-31185 мол_а).

Список литературы:

1. G. Martin, “Phase stability under irradiation: Ballistic effects”, Phys. Rev. B 30, 1424–1436 (1984).

2. B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, B. Baretzky, E. Rabkin, and R.Z. Valiev, “Accelerated diffusion and phase transformations in Co–Cu alloys driven by the severe plastic deformation”, Mater. Trans. 53, 63–71 (2012).

3. X. Sauvage, A. Chbihi, and X. Quelennec, «Severe plastic deformation and phase transformations”, J. Phys. 240, 012003 (2010).

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ НА АНИЗОТРОПИЮ ПРОЧНОСТНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1ПЧ ПОСЛЕ РКУП И ОТЖИГОВ

Харькова М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, semolina2008@yandex.ru

Образцы горячепрессованного магниевого сплава МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn размером 20x20x100 мм подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) при температуре 245°C за 4 прохода по маршруту Вс и последующим отжигам. Исследование микроструктуры, текстуры и механических свойств проводили в трех взаимно перпендикулярных плоскостях (X, Y, Z). После РКУП в сплаве выявлена значительная анизотропия механических свойств в плоскостях X и Z, при этом в плоскости Y анизотропия механических свойств минимальна. Микроструктура после РКУП во всех исследуемых плоскостях имеет полосчатый характер, причем направление полос различно в разных плоскостях: в плоскости Y эти полосы ориентированы под углом 45-55° к направлению X; в плоскостях X и Z параллельно направлению Y. Пространство между полосами заполнено рекристаллизованными равноосными зернами со средним размером ~3мкм. Внутри полос присутствуют частицы выделений, а средний размер зерен значительно ниже, чем в областях вне полос. Текстура сплава после РКУП характеризуется рассеянными наклоненными на 45-55° к направлению прессования базисными ориентировками, представленными в различных плоскостях

образца. Последующие отжиги снижают уровень анизотропии механических свойств в плоскостях X и Z. Этот эффект сопровождается ростом рекристаллизованного зерна и выравниванием его среднего размера в полосах и за их пределами, а также дополнительным рассеянием основных ориентировок при сохранении типа текстуры, характерного для РКУП.

Полученные результаты обсуждали с применением уравнения Холла-Петча и методики расчета анизотропии предела текучести по текстуре сплава в рамках модели Тейлора.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00335-а).

ПРОЕКТИРОВАНИЕ КАЛИБРОВОК И МАРШРУТОВ ПРОФИЛИРОВАНИЯ ФАСОННЫХ ХОЛОДНОГНУТЫХ ПРОФИЛЕЙ ИЗ СТАЛИ ПОВЫШЕННОЙ И ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СИСТЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Хохлов А.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», lateray@mail.ru

Область применения фасонных холодногнутых профилей с каждым годом становится все больше, начиная от сельскохозяйственной техники и строительства, заканчивая каркасами судов и летательных аппаратов. Это обусловлено положительными качествами данной металлопродукции, а именно возможностью сочетания высокой жесткости конструкции при ее малом весе, и иметь практически любое поперечное сечение.

Основным направлением развития данного вида продукции является повышение прочностных свойств металла, за счет использования новых марок стали повышенной и высокой прочности. При этом вопросы формоизменения таких сталей при профилировании в настоящее время достаточно мало исследованы и описаны в технической литературе, что ограничивает развитие данных видов металлоизделий.

Учеными и аспирантами кафедры машиностроительных и металлургических технологий был предложен алгоритм проектирования и расчета эффективных калибровок для профилирования холодногнутых профилей (рисунок 1), а также разработана схема моделирования в программном комплексе DEFORM [1] позволяющая оценить и спрогнозировать вероятность возникновения дефектов, связанных с нарушением сплошности обрабатываемой заготовки, например, образование трещин [2].

Оценка нарушения сплошности производиться с помощью критерия разрушения Кокрафта-Латама. Данный критерий предназначен для анализа и вычисления места перелома или трещинообразования обрабатываемого тела в холодном состоянии, учитывая накопление пластической деформации, интенсивность напряжений и максимальное главное растягивающее напряжение. Помимо оценки возникновения дефектов нарушения сплошности данная схема направленна на возможность расчета ресурса пластичности, а также выявления закономерностей распределения интенсивности напряжений по сечению обрабатываемой заготовки.

Опытное моделирование было произведено на разрабатываемом профиле 258х72х8 мм из марки стали S550MC по EN 10149-2, по схеме поштучного профилирования в условиях профилегибочного стана 2-8х100-600 находящегося на производственной площадке ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат». По рассчитанным калибровкам и в соответствии с разработанными чертежами были построены объемные 3D модели обрабатывающего инструмента. В качестве реалогической модели материала был выбран ближайший аналог изучаемой нами марки стали из встроенной библиотеки программного комплекса DEFORM.

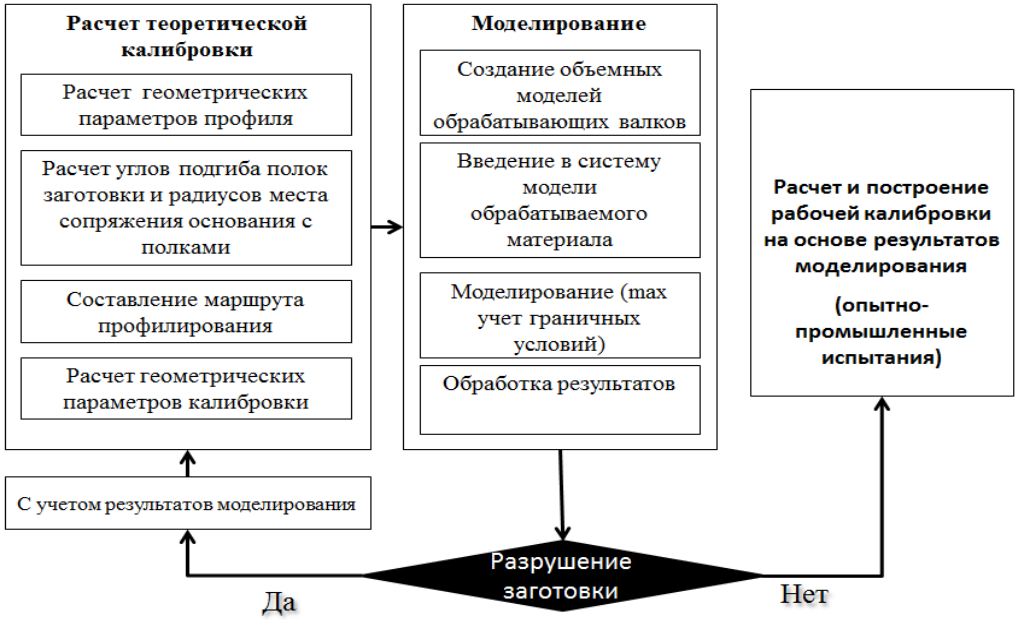
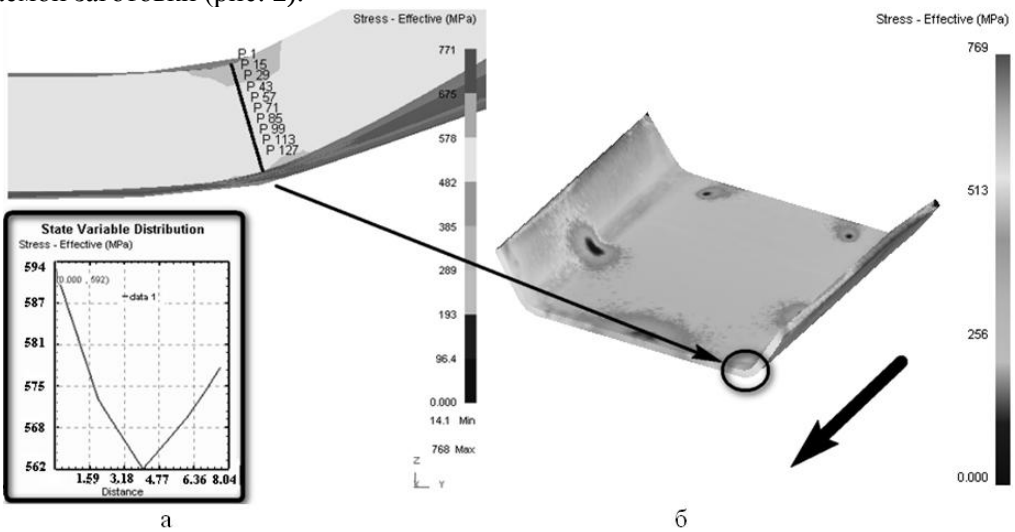


Рис. 1 Алгоритм проектирования и расчета калибровок для профилирования фасонных холодногнутых профилей из сталей повышенной и высокой прочности

Произведя моделирование, были получены поля распределений напряжений, деформаций, величины критерия разрушения по всем проходам в каждой профилегибочной клети, например распределение интенсивности напряжения в 3-м проходе по сечению и в 6-м проходе по поверхности обрабатываемой заготовки (рис. 2).



а б

Рис. 2 Распределение полей интенсивности напряжения в поперечном сечении места изгиба (третий проход) (*а*) и по поверхности обрабатываемого тела (*б*) (шестой проход)

На данный момент производится исследование и оценка полученных результатов, а также проведение физических экспериментов для сопоставления и проверки выведенных закономерностей.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доценту, к.т.н. ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технически университет им. Г.И.Носова» Голубчику Э.М.

Список литературы:

1. Голубчик Э.М., Архандеев А.В., Хохлов А.В. Особенности технологии профилирования фасонных гнутых профилей из высокопрочных сталей // Формообразование гнутых профилей: теория и практика (2012 г.):Сборник научных трудов / под науч. ред. д-ра техн. наук, профессора В.И. Филимонова. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – С. 26-30

2. Голубчик Э.М., Хохлов А.В. Моделирование процесса формоизменения при изготовлении гнутого профиля из стали повышенной прочности // Моделирование и развитие процессов ОМД: сб. научн. тр./ под ред. В.М. Салганика. Магнитогорск: ГОУ ВПО МГТУ, 2011. – С. 84-89

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ В НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ БРОНЗАХ

Шаньгина Д.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shanginadaria@mail.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) известна как эффективный метод повышения прочностных свойств металлических материалов за счет формирования ультрамелкозернистой структуры [1]. Однако термическая стабильность упрочнения для чистых металлов невысока. Поэтому особый интерес вызывает применение методов ИПД к дисперсионно-твердеющим сплавам, поскольку упрочняющие частицы второй фазы могут существенно затруднить рекристализационные процессы [2,3].

В настоящей работе рассмотрены процессы старения в бронзах Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr -0,9%Hf после кручения под гидростатическим давлением (КГД) при комнатной температуре с P=4 ГПа при N=5 (оборотов). Деформации подвергали сплавы в двух исходных состояниях: после закалки (1000°C для сплава Cu-0,7%Cr и 900°C для сплавов Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, выдержка 2 часа) и после отжига (1000°C для сплава Cu-0,7%Cr и 900°C для сплавов Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr- 0,9%Hf, выдержка 2 часа).

На Рис. 1 представлены зависимости микротвердости и электросопротивления от температуры нагрева сплава Cu-0,7%Cr после КГД. Видно, что КГД приводит к существенному упрочнению. В данном случае прочность мало зависит от исходного состояния и определяется в основном измельчением структуры. Средний размер структурных элементов для обоих исходных состояний составил 190-200 нм. Электронномикроскопий анализ не выявил новых дисперсных частиц, образованных в ходе КГД. В отличие от прочности, термическая стабильность сильно зависит от исходного состояния после КГД. Исходно отожженный сплав Cu-0,7%Cr после КГД имеет низкую термическую стабильность.

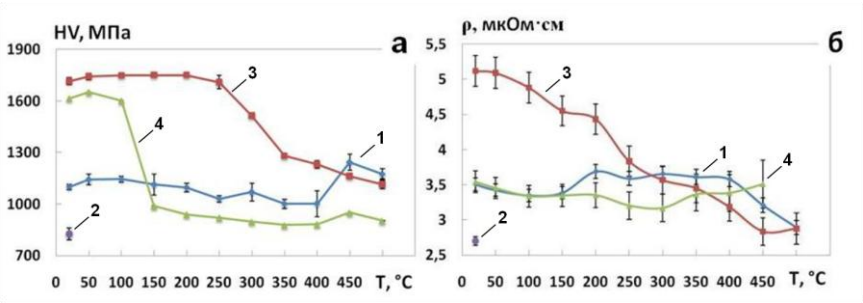


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а) и удельного электрического сопротивления (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,7% Cr после КГД в разных исходных состояниях: 1 – Закалка, 2 – Отжиг, 3–Закалка + КГД, 4–Отжиг + КГД

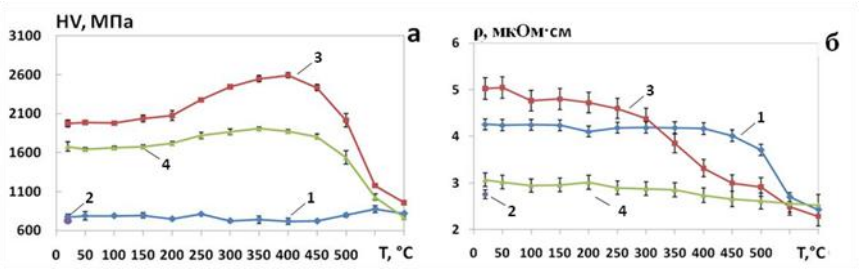


Рис. 2. Зависимость микротвердости (а) и удельного электрического сопротивления (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,9%Hf после КГД в разных исходных состояниях: 1 – Закалка, 2 – Отжиг, 3–Закалка + КГД, 4–Отжиг + КГД

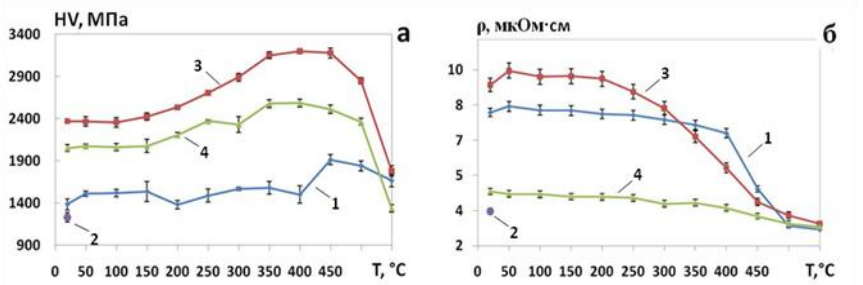


Рис. 3. Зависимость микротвердости (а) и удельного электрического сопротивления (б) от температуры нагрева сплава Cu-0,7%Cr -0,9%Hf после КГД в разных исходных состояниях: 1 – Закалка, 2 – Отжиг, 3–Закалка + КГД, 4–Отжиг + КГД

Увеличение температуры нагрева выше 100°C приводит к падению микротвердости за счет роста зерен. В данном случае термическая стабильность УМЗ Cu-0,7%Cr сплава соответствует термической стабильности УМЗ чистой Cu [4]. Исходная закалка перед КГД повышает термическую стабильность УМЗ сплава со 100 до 250°C благодаря распаду пересыщенного твердого раствора с

выделением дисперсной хромовой фазы, что подтверждается уменьшением электрического сопротивления при нагреве. Следует отметить, что КГД ускоряет кинетику распада пересыщенного твердого раствора. Температура максимального выделения частиц (максимум микротвердости) соответствует 450^{o}C для закаленного недеформированного состояния и – менее, чем 250^{o}C для закаленного состояния после КГД.

Как уже отмечалось, после КГД сплав Cu-0,7%Cr имел средний размер структурного элемента зеренной-субзеренной структуры 190-200 нм, повышенную плотность дислокаций и неравновесные границы зерен. В ходе последующего нагрева на температуру 250^{o}C, когда деформационное упрочнение сохраняется на первоначальном уровне, размер зерен (субзерен) сохраняется практически неизменным ~ 200 нм, формируется большая доля высокоугловых равновесных границ и выделяются частицы дисперсной Cr-фазы. Это значит, что выделения частиц хромовой фазы при старении тормозят рост зерна матрицы при нагреве до температуры 250^{o}C.

В двойном сплаве Cu-0,9%Hf упрочнение обусловлено уменьшением размера зерна (субзерна) до ~ 150 нм и выделением частиц Cu_5Hf. В отличие от предыдущего сплава, предварительная термическая обработка сплава Cu-0,9%Hf не влияет на термическую стабильность после КГД, но влияет на прочность. Значения микротвердости в закаленном сплаве Cu-0,9%Hf после КГД выше, чем в отожженном, причем различие увеличивается при старении (Рис.2). После закалки без деформации в этом сплаве старение протекает при температурах 500-550 °C и не сопровождается повышением прочности.

Упрочнение сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после КГД и старения объясняется измельчением структуры и выделением хромовой фазы и частиц Cu_5Hf. В этом сплаве влияние исходно закаленного состояния после КГД на прочность и термическую стабильность аналогично влиянию в сплаве Cu-0,9%Hf, но зависимость сильнее (Рис.3). Добавление Hf в хромовую бронзу повышает микротвердость сплава после закалки, КГД и старения до 3200 МПа, термическую стабильность – до 500^{o}C и уменьшает размер зерна (субзерна) после деформации до 100-120 нм.

Средний размер зерна (субзерна) после КГД в тройном сплаве в обоих исходных состояниях примерно одинаков. Но после нагрева на температуру 500^{o}C он различен: средний размер зерна после КГД в исходно закаленном состоянии и нагрева практически не меняется, а после КГД в исходно отожженном состоянии и нагрева средний размер увеличивается до ~ 200 нм. Это означает, что упрочнение при старении сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после КГД в исходно закаленном состоянии определяется выделениями дисперсной хромовой фазы и частиц Cu_5Hf и не уменьшается за счет роста зерна. После закалки без КГД в этом сплаве наблюдается старение при температурах 400-500 °C, причем, судя по предыдущим данным, увеличение микротвердости обусловлено выделением только хромовой фазы.

Таким образом, прочность и термическая стабильность низколегированных бронз после КГД и нагрева увеличиваются в ряду: Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Показано, что сепаратное выделение хромовой фазы и частиц Cu_5Hf по-разному влияют на прочность и термическую стабильность УМЗ медных сплавов. Но вместе они дают суммарный положительный эффект.

Исследование показало возможность одновременного повышения прочности и электропроводности в УМЗ медных сплавах. КГД и последующий нагрев на температуру начала разупрочнения приводит к повышению прочности. В то же время значение электросопротивления становится меньше, чем в исходном состоянии, за счет интенсивного распада пересыщенного твердого раствора.

Благодарность. Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Добаткина С.В. и ведущего научного сотрудника, к.т.н. Бочвар Н.Р. при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00102, а также ERA.Net RUS (№ STP-219).

Список литературы:

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2007, -397 с.

2. Vinogradov A, Ishida T, Kitagawa K, Kopylov VI (2005) Acta Mater 53:2181

3. Amouyal Y, Divinski SV, Estrin Y, Rabkin E (2007) Acta Mater 55:5968

4. Dobatkin S.V., Salishchev G.A., Kuznetsov A.A., Kon'kova T.N. Submicrocristalline Structure in Copper after Different Severe Plastic Deformation Schemes. Materials Science Forum, 2007, vols. 558-559, p.189-194.

ОСОБЕННОСТИ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛА: СВАРКА ВЗРЫВОМ + ПАКЕТНАЯ ПРОКАТКА

Шишкин Т.А.

Россия, ФГБУН ИСМАН РАН, smaimbrik@mail.ru

Комбинированный метод позволяет получить биметалл из износостойких материалов для инструмента и изготовления рабочих органов почвообрабатывающих машин, экскаваторов и других горнодобывающих машин защищая от абразивного и ударно абразивного износа, а так же для получения высокопрочной защиты бронетехники и личного состава и т.п. Износостойкие биметаллы соединяют в одном материале высокую износостойкость плакирующего слоя и конструкционную прочность основного слоя. Были созданы различные технологии получения биметаллов с плакирующим слоем из материалов высокой износостойкости, которые, как правило, содержат в своём составе карбиды различных элементов имеющих высокую твёрдость.

Износостойкие материалы в отожженном состоянии или состоянии поставки отличаются повышенной твёрдостью, низкой ударной вязкостью, склонностью к образованию трещин при деформации, чувствительностью к концентраторам напряжений, из-за чего они плохо свариваются традиционными методами прокатки, сварки давлением и плавлением. В докладе содержится анализ следующих технологий: электродуговой наплавки составами с высоким содержанием углерода, хрома, вольфрама и т.д., индукционной наплавки материалом типа сормайт, литейного плакированя, сварки взрывом и других. В результате анализа установлено, что каждый из методов имеет ограничения, которые не позволяют рекомендовать их для производства износостойких биметаллов.

Для изготовления биметалла с плакирующим слоем из износостойких инструментальных сталей и основой из углеродистых и низколегированных сталей создан комбинированный способ «сварка взрывом + пакетная прокатка». В докладе изложены особенности этого способа, позволяющего получить прочное соединение по всей поверхности без дефектов (трещин, разрушений, несплошностей и т.п.). При этом используются возможности сварки взрывом получать равнопрочное соединение между практически любыми металлами и высокая производительность горячей пакетной прокатки.

Методом сварки взрывом на поверхность основной стали и поверхность стали плакирующего слоя наносится тонкий слой малоуглеродистой стали. Затем из полученных двухслойных заготовок собирается пакет так, чтобы при горячей прокатке пакета соединение происходило между слоями из малоуглеродистой стали. Наличие на поверхности инструментальной стали слоя малоуглеродистй стали позволяет при сборке пакета произвести надёжную его герметизацию электродуговой сваркой.

Конструкция пакета предусматривала сварку слоёв низкоуглеродистой стали при горячей прокатке и герметизацию пакета наложением сварочного шва, герметизирующего пакет, на поверхность плакирующего слоя износостойкой стали.

В работе исследованы особенности образования соединения при сварке взрывом в краевых зонах и структура и свойства границ соединения на всех стадиях изготовления. Показано, что полученные трёхслойные листы из инструментальной, малоуглеродистой и низколегированной стали могут подвергаться при изготовлении деталей машин различным технологическим операциям (гибке, сварке и т.п.) без разрушения полученного соединения, включая термическую обработку - закалку на заданную твёрдость каждого слоя.

Технология термической обработки предусматривает закалку детали по режиму для стали тыльного слоя и последующую импульсную высокочастотную закалку для лицевого слоя.

Разработанная технология соединяет в себе преимущества сварки взрывом, которая обеспечивает прочное соединение трудносвариваемых сталей с малоуглеродистой сталью, высокопроизводительную сварку в процессе пакетной прокатки, а так же воздействие высокочастотной закалки на лицевой слой полученных биметаллических пакетов.

Биметалл перспективно использовать для рабочих органов почвообрабатывающих машин, экскаваторов и других горнодобывающих машин, а также в качестве броневого материала.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Первухина О.Л., д.т.н. Первухина Л.Б., к.т.н. Денисову И.В.

СЕКЦИЯ 9 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Абрашова Е.В.

Россия, ФГБОУ Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. В.И.Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», katabr@mail.ru

В настоящее время во всем мире большое внимание уделяется вопросам экологии и разумного природопользования. Ведутся интенсивные разработки в направлении создания газовых датчиков для мониторинга атмосферы, водных ресурсов, а так же состояния почвы, т.е. всех тех факторов, которые оказывают решающее влияние на здоровье биосферы в целом и человека в частности [1]. Одним из основных материалов, используемых для создания приборов и материалов сорбционного типа, является пористый диоксид кремния.

В работе методом каталитической сополимеризации (КСП) были получены полимерные композиции на основе воды и ТЭОС (тетраэтоксисилана) модифицированные рядом кислот. По завершении этапа созревания полученные материалы имели вид полупрозрачных объемных образцов, имеющих пористую структуру. Процесс созревания, за счет использования кислот в качестве катализаторов, имел продолжительность от нескольких минут до нескольких суток в зависимости от используемой кислоты. После этапа сушки (удаления избыточной влаги) материал принимал вид порошка. Сушка проводилась как на воздухе без использования тепловой обработки, так и при нагревании до 200 °С. Перспективность данного метода обусловлена возможностью гомогенизации ТЭОС, основы пористого остова -Si-O-, и воды. Вода, как хороший растворитель многих полярных веществ, может содержать различные соли или наноагрегаты, такие как частицы феррита (магнитная жидкость) или квантовые точки.

В процессе исследования был проведен эксперимент по внедрению магнитных наночастиц Fe_3O_4, находящихся в водном растворе, в объемную полимерную матрицу –Si-O-. По данным РФА было получено, что в исследуемом материале частицы сохраняют исходную стабильность. При этом другой кристаллической фазы, в том числе диоксида кремния, не обнаружено. Следовательно, составляющие раствора присутствуют в композиции в качестве полимерной матрицы.

Перспективным применением композиций в виде порошка является создание новых форм экологически безопасных удобрений длительного действия, что особенно важно на малоплодородных почвах. Использование традиционных минеральных удобрений в условиях промывного водного режима почв Северо-Западного региона приводит к усилению вымывания азота, кальция, магния и других элементов питания. За счет объединения минеральных солей и сорбционного комплекса диоксида кремния этот эффект может быть уменьшен в значительной степени по сравнению с обычными удобрениями, так как целенаправленное изменение емкости катионного и анионного обмена почвы приводит к изменению миграционной способности веществ в почвах [2].

Таким образом, метод каталитической сополимеризации позволяет получать широкий спектр функциональных материалов различного назначения. Среди возможных перспективных применений объемной формы исследуемого материала можно выделить получение твердотельной матрицы с однородным распределением нанообъектов, стабильных в водных растворах. Порошковая форма перспективна для создания экологически безопасных удобрений длительного действия, в том числе, для закрытого грунта.

Дальнейшие исследования будут направлены на совершенствование технологии получения и расширения спектра возможного использования исследуемого материала.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю докт. ф.-м. н., проф. Мошникову Вячеславу Алексеевичу, а так же научному консультанту канд. ф.-м. н., доц. Кононовой Ирине Евгеньевне.

Список литературы:

1. Moshnikov V.A. et al, Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, Т. 356, № 37-40, p. 2020-2025

2. Яковлева Л.В., Экологические аспекты известкования дерново-подзолистых почв Северо-Запада России, Автореф. дисс. докт. с.-х. наук. — С-Пб: Пушкин, 2009. — 45 с.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ФТОРПОЛИМЕРОВ

Аргунова А.Г.

Россия, г. Якутск; ФГБУН Институт проблем нефти и газа СО РАН, ag_argunova@mail.ru

Нанодисперсные вещества являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Подобные частицы практически без энергии активации вступают в процессы агрегации и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получаются вещества с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Это может приводить к возникновению необычных поверхностных явлений и реакций.

Использование наносоединений для модификации полимеров обеспечивает максимальное структурирование полимерной матрицы на различных уровнях структурной организации и получение материалов с уникальными механическими, электрическими, оптическими и другими свойствами, зачастую недостижимыми для традиционных композитов.

Широко распространенными в природе и активно используемыми для получения материалов классами неорганических соединений являются оксиды и гидроксиды. Среди них оксид алюминия – один из наиболее перспективных керамических материалов для широкого спектра применения в экстремальных условиях эксплуатации благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, с одной стороны, доступности и экономичности - с другой. Однако распространенные материалы на основе Al_2O_3 с крупнокристаллической структурой (размер кристаллитов 5 – 10 мкм) характеризуются хрупкостью, высокой чувствительностью к эрозионному и абразивному воздействию, что значительно ограничивает их применение.

Выбор тугоплавких наноструктурных оксидов алюминия обусловлен также тем, что в настоящее время этот наполнитель является самым распространенным коммерческим видом нанопродуктов на мировом рынке как наиболее стабильный и не требующий мер для длительного сохранения неравновесного нанометрового масштаба структуры.

Наиболее простым способом получения наноструктурного оксида алюминия является термолиз солесодержащих продуктов. Исходным материалом для получения керамических наночастиц служат гидратцеллюлозные волокна. Для приготовления пропитывающих растворов используются хлористые или азотнокислые соединения алюминия. Волокна после пропитки, высушиваются и термообрабатываются при температуре 600-1600 ^oC. При нагревании в материале происходят сложные физико-химические процессы, сопровождающиеся значительными потерями массы. В результате регулируемого термоокисления образуется волокнистый наноструктурный оксид алюминия с размерами зерен от 9-11 нм до 40-50 нм. А при добавлении к исходным солесодержащим растворам солей магния, образуется смесь оксидов алюминия и магния, названная «алюмагом». В результате термообработки солесодержащих гидратцеллюлозных материалов были получены оксидные волокна, сохранившие текстуру исходного полимера (рис.1).

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики нанопорошков оксидов алюминия и магния, полученных в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси.

Таблица 1.

Физико-химические свойства наноструктурных порошков оксидов алюминия и магния

Состав	Темп. обработки °С	Крист. структура	Насыпная плотность, г/см^3	Пикном. плотность г/см^3	Уд. поверхн. м^2/г	Размер зерен, нм
Al_2O_3	750	γ	0,46	2,94	160	9-11
Al_2O_3	1100	α	0,54	3,75	28	50
Al_2O_3 + 0,5% MgO	750	γ	0,41	2,89	128	7-9

В качестве полимерной матрицы был использован политетрафторэтилен (ПТФЭ). Наномодификаторы вводили в ПТФЭ с помощью лопастного смесителя в различных концентрациях.

Показано (рис.2), что при малом наполнении ПТФЭ нанопорошком (0,1-0,5 мас.%) значительно улучшаются физико-механические характеристики материалов. Прочность увеличилась на 10-35 %, эластичность в 1,5 раза, при этом скорость изнашивания ПКМ уменьшается в 1,5 – 2 раза. С увеличением концентрации нанонаполнителя до 5 мас.% износостойкость увеличивается в 200 раз при сохранении деформационно-прочностных характеристик на уровне ненаполненного полимера. Исследование технологии совмещения компонентов нанокомпозита выявило преимущества совместной механоактивации компонентов. Исследование фазового состава выявило преимущество

использования оксидов γ-фазы и алюмага, что связано с высокой поверхностной активностью и большей зернистостью волокон.

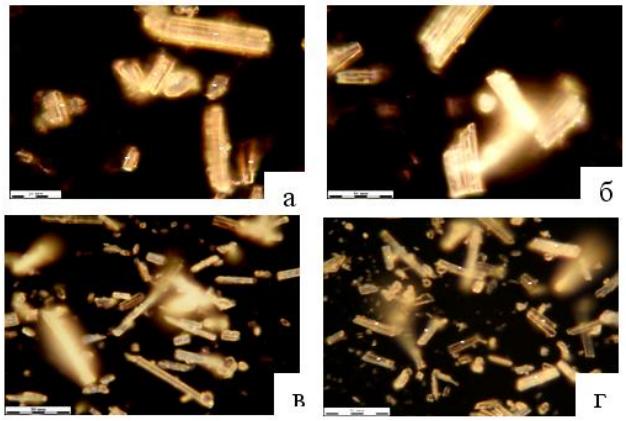


Рис. 2. Микрофотографии волокон наноструктурного оксида алюминия (верхний ряд) и алюмага (нижний ряд): а,в) α-фаза, б,г) γ-фаза.

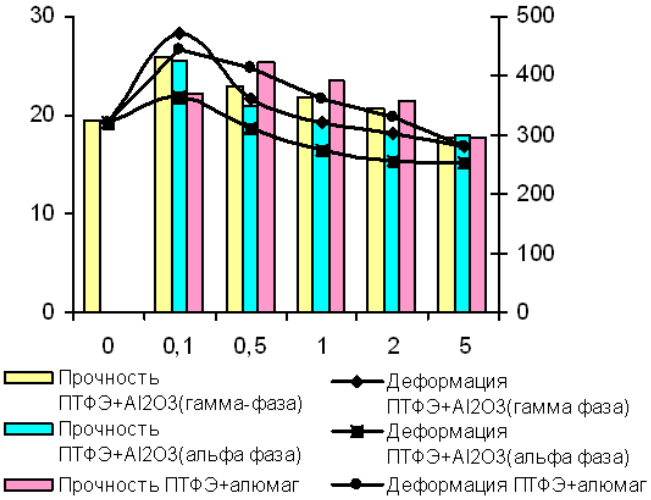


Рис.2. Зависимости деформационно-прочностных характеристик нанокомпозитов на основе ПТФЭ от концентрации и природы наполнителя

Была исследована надмолекулярная структура нанокомпозитов. Показано, что ламелярная структура ПТФЭ трансформируется в упорядоченную сферолитную под действием наночастиц, выступающих центрами кристаллизации полимерной матрицы. Показано, что с увеличением содержания наномодофикатора в полимерной матрице уменьшаются размеры сферолитов и возрастает плотность их упаковки. При сферолитной кристаллизации количество центров кристаллизации, образование которых инициировало адгезионное взаимодействие в межфазных областях, оказывается больше, чем в объеме расплава, т.к. поперечному росту такого сферолита на границе полимер-наполнитель мешают соседние сферолиты, формирование структуры происходит по нормали к поверхности наполнителя. Совокупность такого рода плотноупакованных столбчатых сферолитов подвержена пластическим деформациям и ориентации по направлению скольжения при трении. Это приводит к снижению, как коэффициента трения, так и повышению сопротивления материала к износу, и, соответственно, износостойкости.

Таким образом, применение наноструктурных оксидов алюминия и магния в качестве модификаторов ПТФЭ позволяет разработать универсальные материалы для узлов, пригодные для эксплуатации практически в любых средах в широком диапазоне рабочих температур.

Автор выражает благодарность научному руководителю – д.т.н., проф. Охлопковой А.А.

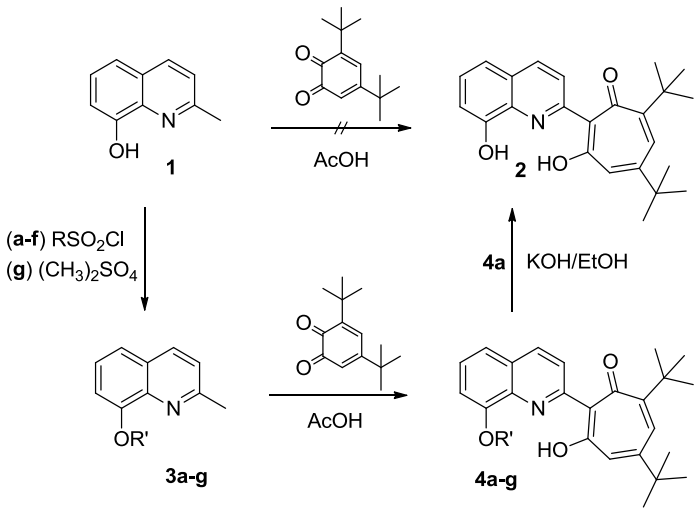
СИНТЕЗ 2-(β-ТРОПОЛОН)-8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Артюшкина Ю.М.

Россия, Южный научный центр Российской академии наук, artyushckina_julia@mail.ru

Металлокомплексы на основе 8-гидроксихинолина широко используются в качестве электролюминесцентных материалов в органических светоизлучающих диодах (OLEDs) [1]. Интерес к тропалоновым соединениям обусловлен их широкой биологической активностью [2,3]. В связи с этим, модификация 8-гидроксихинолиновых лигандных систем, путем введения во второе положение хинолинового кольца тропалонового фрагмента является актуальной задачей как для получения на их основе новых высокоэффективных фото- и электролюминесцентных металлокомплексов, так и биологически активных соединений.

Нам не удалось получить 2-(8-гидроксихинолин-2-ил)-1,3-тропалон (**4**) при непосредственном взаимодействии 2-метил-8-гидроксихинолина (**1**) с 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохиноном, однако защита гидроксила гетероцикла тозильной группой (**3**) и удаление ее после проведения реакции расширения *о*-хинонового цикла привели к целевому продукту **2** (схема 1).



R' = Ts (**a**); $MeSO_2$ (**b**); $PhSO_2$ (**c**); 4-$ClC_6H_4SO_2$ (**d**); 4-$FC_6H_4SO_2$ (**e**); 4-$CH_3CONHC_6H_4SO_2$ (**f**); Me (**g**); DNS (**h**)

Схема 1

Поскольку 1,3-трополоновые и 8-гидроксихинолиновые соединения обладают высокой биологической активностью, нами была синтезирована серия производных 8-гидроксихинолина с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении **4a-g**.

В спектрах ЯМР ^{1}H производных 2-(хинолин-2-ил)-β-трополона **4** и **2** сигнал протона гидроксильной группы трополонового кольца наблюдается в области 18-20 м.д. в виде узкого синглетного пика. Это свидетельствует об образовании им с хинолиновым атомом азота прочной внутримолекулярной водородной связи, замыкающей шестичленный хелатный цикл, Сигналы протонов трополонового фрагмента проявляются двумя дублетами в области 6.6-7.0 м.д., а дублетный пик протона в третьем положении хинолинового остатка смещается на 1 м.д. в слабое поле по сравнению с его положением (7.2 м.д.) в спектрах исходных хинолинов **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-00145а) и гранта Президента РФ (НШ-927.2012.3).

Автор выражает благодарность к.х.н А.А. Колодиной за помощь при выполнении данной работы.

Литература:

[1] *Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Стариков Д.А., Михайлова О.И., Минкин В.И.* // Вестник ЮНЦ. 2010. Т. 6. С. 32-45.

[2] *Banwell M.G.*// Aust. J. Chem. 1991. Vol. 44. P. 1–36.

[3] *Asao T., Oda M., Regitz M. Methoden der Organischen Chemie*. // Houben Weyl; George Thieme: Stuttgart. 1985. Vol. 5. № 2. P. 710–768.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Бирюкова М.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, marino4cka.b@yandex.ru

В развитии современных нанотехнологии значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. С целью создания материалов с заданными свойствами в базовые полимеры вводят различные добавки. Введением добавок можно изменять физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного полимера.

Полипропилен является одним из востребованных волокнообразующих полимеров. Это обусловлено доступностью сырья, простотой технологического процесса получения нитей и их свойствами: низкой удельной плотностью, прочностью, эластичностью, превосходной химической

устойчивостью, отличными теплоизоляционными, физико-механическими свойствами и особой гигиеничностью. Среди всех синтетических материалов, применяемых в этой области, он обладает самой низкой теплопроводностью практически нулевой впитываемостью, превосходной химической устойчивостью.

Целью данной работы являлось изучение влияния вида и концентрации металла, введённого в расплав полипропилена на свойства модифицированных полипропиленовых нитей. Были получены наноразмерные порошки железа, марганца и никеля, термодеструкцией растворов соответствующих металлсодержащих соединений в раствор-расплаве полиэтилен-масло при температуре 270°С. Согласно данным, полученным при помощи просвечивающей электронной микроскопии, средний размер синтезированных наночастиц составил порядка 5-7 нм. Формирование комплексных волокон осуществлялось введением порошков нанокомпозитов в расплав полипропилена, из полученной таким образом формовочной смеси были изготовлены комплексные волокна. Формование композиционных полипропиленовых нитей из расплава осуществляли при температуре 200-250^{o}С и скорости приемного устройства 100 м/мин на машине СФПВ-1. Свежесформованные нити подвергались ориентационному вытягиванию при температуре 120-125 ^{o}С и скорости приемного устройства 25 м/мин на машине ОСВ-1, после чего определяли физико-механические, электрофизические, биоцидные характеристики модифицированных волокон.

Установлено, что введение наночастиц металлов улучшает прочностные характеристики комплексных полипропиленовых нитей. Изучено влияние вида и концентрации металлов, на электрофизические свойства комплексных полипропиленовых нитей, проводимость модифицированных нитей возрастает на 4-6 порядков.

Для оценки биологической активности полученных материалов была изучена их устойчивость к ассоциации микробных культур – Candida ablicans и грамотрицательных бактерий – Escherihia coli, грамположительных бактерий – Staphylococcus aureus на твердой питательной среде диффузионно-дисковым методом. Показано, что все изученные образцы наночастиц металлов обладают антибактериальной активностью в отношении тест-культур клеток как $Г^{+}$ так и $Г^{-}$ микроорганизмов. Установлено, что наночастицы оксидов металлов проявляют более выраженное антибактериальное действие в отношении культуры Candida ablicans, полностью уничтожая её. Значительно подавляется рост грамположительных бактериальных клеток Staphylococcus aureus и грамотрицательными клеток E. Coli.

Волокна с биоцидными свойствами могут быть использованы в текстильной промышленности для изготовления текстильных изделий санитарно- гигиенического назначения - одежда, постельное и столовое белье для использования в медицинских учреждениях, на общественном транспорте, для личного использования в домашних условиях.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Юркову Г.Ю.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №11-08-00015а.

СДВИГОВАЯ ПРОЧНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

Геров М.В.

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

Введение. Передача нагрузки и её распределение между упрочняющими волокнами в композиционном материале (КМ) осуществляется матрицей, которая является непрерывной структурой материала и создаёт его монолитность. Внешняя нагрузка передаётся на волокна касательными напряжениями, возникающими между волокнами и матрицей на межфазной границе. Чем выше адгезия между волокном и матрицей, тем больше передаваемая нагрузка на волокно и тем прочнее КМ. В объёме КМ каждое волокно окружено другими волокнами и соединяется с ними через прослойку матрицы. Усилие от нагруженного волокна передаётся матрице через адгезионное соединение между ними, и затем от матрицы соседним волокнам через адгезионную связь с ними. Следовательно, в передаче и перераспределении нагрузки по всему КМ участвуют два адгезионных соединения и прослойка матрицы между волокнами. Толщина прослойки матрицы между волокнами, через которую передаётся нагрузка, зависит от соотношения между объёмной долей волокна (V_f) и объёмной доли матрицы (V_m) в КМ.

Адгезионная прочность соединения волокна с матрицей определяется физико-химическими процессами между ними на межфазной границе, которые происходят при получении КМ. Адгезионную прочность можно увеличивать, активируя волокно, то есть, повышая его поверхностную энергию, например, обработкой волокна плазмой [1]. Таким образом, предел прочности при сдвиге для однонаправленного КМ зависит от объёмной доли волокна и его активации. При сдвиге в КМ разрушается как прослойка матрицы между волокнами, так и межфазная граница между матрицей и волокном.

Цель работы состояла в том, чтобы определить какое влияние оказывает объёмная доля волокна V_f в композите, а также его активация неравновесной низкотемпературной (ННТ) плазмой на сдвиговую прочность КМ при приложении нагрузки вдоль волокна.

Методика экспериментов и материалы. Для экспериментов применяли ранее разработанный метод wet pull-out[2], позволяющий определять: 1) сдвиговую прочность τ; 2) зависимость τ от объёмной доли волокна V_f в КМ; 3) зависимость τ от активации волокна; 4) зависимость τ от величины капиллярного поднятия h матрицы по волокну при его пропитке; 5) закономерность распределения филаментов в матрице при создании КМ. Содержание матрицы изменяли, скручивая волокно. Чем больше скручено волокно, тем меньше в нём матрицы. Её содержание определяли гидростатическим взвешиванием.

Для изменения адгезии волокна к матрице, его активировали ННТ плазмой. В результате активации волокна адгезия увеличивалась, что подтверждает увеличение капиллярного поднятия h матрицы по волокну в результате его смачивания и пропитки.

Для армирования применяли многофиламентное непрерывное некручёное высокопрочное высокомодульное сверхвысокомолекулярное полиэтиленовое волокно (в дальнейшем СВМПЭ-волокно) марки Dyneema® SK–75 от Royal DSM Co, Ltd. (Голландия), а также кручёное волокно указанной марки (крутка составляла 0,5 об/мин). Плотность волокна составляла 0,97 г/см^3, прочность при растяжении - 3,4 ГПа, модуль упругости - 110 ГПа, удлинение при разрушении - 3,8%, количество филаментов диаметром 5-15 мкм в одном пучке волокна ~ 1020. Матрицей служила эпоксидная диановая смола Эпикот-828 с отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА).

Разрушающие испытания КМ проводили на универсальной испытательной машине Инстрон 3382 при скорости нагружения 5 мм/мин. Измеряемыми параметрами служили сила выдёргивания P волокна из матрицы, длина l заделки волокна в матрицу (толщина матрицы), величина капиллярного поднятия h матрицы по волокну. Определяли силу выдёргивания P и по формуле и рассчитывали сдвиговую прочность τ. Результаты экспериментов приведены в таблице (табл.1).

Результаты и обсуждение экспериментов. На сдвиговую прочность КМ одновременно влияют два параметра – адгезия матрицы к волокну и его объёмное содержание V_f в КМ. Для изучения этих явлений при постоянном уровне активации волокна плазмой, изменяли его объёмное содержание V_f в КМ (табл.1). Объёмное содержание волокна V_f определяет толщину прослойки матрицы между волокнами. Чем более скручено волокно, тем меньше матрицы в КМ, и тем тоньше прослойка, поскольку уменьшаются зазоры между филаментами. Максимальное содержание V_f в микропластике в скрученном состоянии составляло 56%, в некручёной ровнице оно снижалось до 37% (табл.1).

Табл.1

Волокно	Активация	Высота капиллярного поднятия матрицы h, мм	Толщина слоя матрицы (заделки) l, мм	Объемная доля волокна в КМ V_f, %	Сдвиговая прочность τ, МПа
Кручёное	нет	13,8	7	56	7,4
0,5 об/см	плазма	18	7,7	52	14,7
Ровница	нет	29	7,7	37	14
	плазма	34	7	37	20,3

Изменение объёмного содержания волокна сильно влияет на сдвиговую прочность τ. Для неактивированного плазмой исходного волокна величина τ снижается почти в 2 раза с 14 до 7,4 МПа при увеличении V_f с 37 до 56%. Активация плазмой некручёного волокна (ровницы) повышает значения τ с 14 до 20,3 МПа при V_f = 37% (табл.1), а для кручёного волокна активация повышает значения τ с 7,4 до 14,7 МПа при V_f = 52% (табл.1). Значения τ, полученные в экспериментах, находятся в хорошем соответствии с литературными данными для сдвиговой прочности термопластов,

которая составляет 10-25 МПА [3]. Это соответствие подтверждает обоснованность разработанной методики.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что при постоянном уровне активации волокна плазмой, сдвиговая прочность τ зависит от его содержания в КМ, то есть от толщины δ прослойки матрицы между волокнами. Толщина прослойки в свою очередь зависит от соотношения объёмов волокна и матрицы в КМ, диаметра филаментов и их распределения в матрице.

Выводы.

1. Сдвиговая прочность КМ, упрочнённого многофиламентными непрерывными высокопрочными высокомодульными СВМПЭ-волокнами, зависит от активации волокон плазмой и толщины прослойки матрицы между ними.
2. Активация СВМПЭ-волокна ННТ плазмой повышает сдвиговую прочность в 2-3 раза.
3. Увеличение содержания СВМПЭ-волокна в композите уменьшает толщину прослойки матрицы между волокнами и снижает сдвиговую прочность КМ. Зависимость сдвиговой прочности от содержания волокна сохраняется при всех уровнях активации волокна.
4. Величина капиллярного поднятия матрицы по волокну определяет активацию волокна и уровень физико-химического взаимодействия волокна с матрицей, а также сдвиговую прочность КМ.

Автор выражает огромную благодарность научным консультантам д.т.н. Кудинову В.В., д.т.н. Колмакову А.Г., д.т.н. Корнеевой Н.В, с.н.с. Крылову И.К.

Список использованной литературы:

1. Кудинов В.В., Шаехов М.Ф., Корнеева Н.В. Влияние плазменной обработки и технологии пропитки на прочность соединения полиэтиленового волокна с эпоксидной матрицей при получении композиционных материалов // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 18 - 24.
2. Кудинов, В.В. Оценка физико-химического взаимодействия между волокном и матрицей методом wet-pull-out при получении композиционных материалов [Текст]/ В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров. // Физика и химия обработки материалов. – 2007. - № 6. – С.68-72.
3. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. – Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект”, 2010. – С. 79.

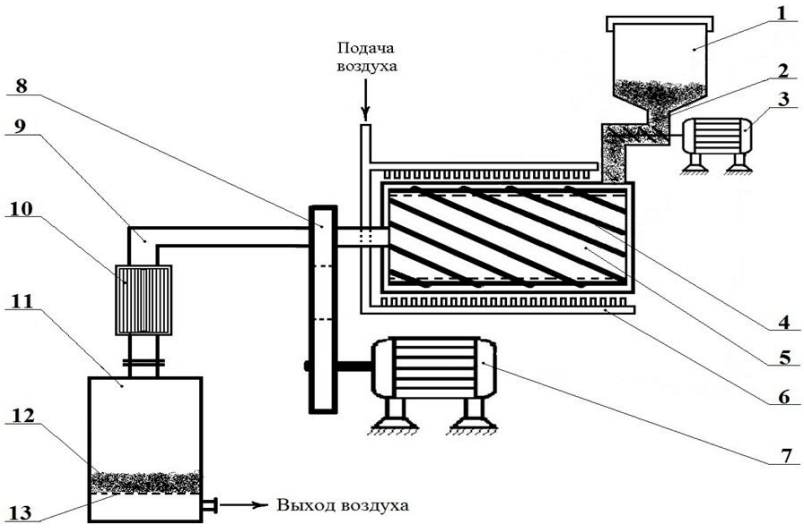
МЕХАНИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Досмаганбетов А.К.

Российская Федерация, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, dos_alibek@mail.ru.

Одном из важнейших классов соединений современной науки и техники являются фторопласты. Изделия из фторопластов играют огромную роль в повседневной жизни человечества. К важнейшим из представителей этой группы относится политетрафторэтилен. Политетрафторэтилен - это вещество, обладающее рядом уникальных свойств, которому, зачастую, не находят аналогов в различных отраслях промышленности. К таким свойствам можно отнести: химическая устойчивость в агрессивных средах, относительно высокая термическая устойчивость, наилучшие фрикционные свойства, и т.д. Основной проблемой индустрии политетрафторэтилена и материалов на его основе является большое количество отходов. Для решения этой проблемы необходима эффективная и рентабельная в промышленных масштабах переработка отработавших изделий из политетрафторэтилена [1].

Для получения и переработки политетрафторэтилена используют методы, берущие, в качестве основных, следующие стадии передела: термический, термохимический, полимеризационный, радиационный, механический, и прочие комбинированные методы. Как правило, изготовление изделий из ПТФЭ, в отличии от других полимеров, вследствии низкой текучести, проводят путём термического прессования из порошкообразного материала [1, 2]. Качество изделий, в свою очередь, зависит от структуры, а следовательно, метода получения порошка ПТФЭ. Механический метод получения порошкообразного ПТФЭ из отходов, в силу исключения стадий, требующих больших энерго- и материальных затрат, является наиболее дешёвым. Предложен новый способ механической переработки отходов из ПТФЭ, заключающийся в перемалывании их посредством барабанного измельчителя.



1) Бункер загрузки,
2) Отходы ПТФЭ,
3) Шнековый питатель,
4) Электроприводшнекового питателя,
5) Абразив,
6) Сетчатый цилиндр,
7) Коллектор подачи воздуха,
8) Электропривод барабанного вакуумного измельчителя,
9) Ременная передача,
10) Стальная труба,
11) Ролик снятия статического напряжения,
12) Бункер разгрузки,
13) Готовый продукт,
14) Сетка вакуумной системы.

Рис.1. Схема процесса переработки отходов ПТФЭ.

В бункер загрузки (1) рисунок 1 засыпаются, предварительно измельченные до размеров 2-5 мм, отходы ПТФЭ и подаются шнековым питателем (2) в барабанный измельчитель. Регулирование подачи отходов осуществляется электроприводом (3). В барабанном измельчителе происходит измельчение ПТФЭ до частиц, размером 100-500 мкм. Измельчение происходит путём истирания материалов абразивами (4), нанесенными на сетчатый цилиндр (6). Частицы, измельченные до достаточной степени, проходят сквозь сетчатый цилиндрический барабан (5). Для предотвращения забивания, из-за скопления и застоя частиц измельчаемого материала, аппарат оснащен системой воздушной продувки (6), что способствует постоянному интенсивному перемешиванию измельчаемой твёрдой массы. Вращение сетчатого барабана (6) осуществляется с помощью электропривода (7), через ременную передачу (8). Измельченный порошок ПТФЭ воздушным потоком направляется по стальной трубе (9) к ролику снятия статического напряжения (10), после чего,попадает в бункер разгрузки готовой продукции (11). Готовый к изготовлению изделий порошок (12) накапливается на сетке (13).

Барабанный измельчитель состоит из барабана, вращающегося посредством ременной передачи электропривода внутри цилиндрического стального корпуса с шероховатой внутренней поверхностью. Барабан представляет собой прочный цилиндрический каркас, обтянутый сеткой с отверстиями не более 500 мкм [1]. Каркас имеет полый вал, выполненный из стальной перфарированной трубы. Отверстия на валу выполняются с целью осуществления прохождения взвеси измельченных частиц ПТФЭ, степень измельчения которых достаточна для проникновения через сетку барабана во внутрь вала, и последующего направления их по трубе в бункер разгрузки. Все конструкционные материалы следует подбирать с учётом всех действующих механических напряжений и экономической рентабельности. На наружную поверхность сетчатого барабана спиралевидно нанесены полоски абразивов, что способствует истиранию материала о шероховатую внутреннюю поверхность корпуса, и одновременному распределению его по зоне измельчения. К зоне измельчения подведена система подачи воздуха, создающая взвесь из измельченных частиц в объёме зоны измельчения. Не смотря на применение вышеупомянутых мер, аппарат через определенный период работы будет забиваться, по причине застревания частиц, связанных с мелким диаметром ячеек сетки и в силу электростатических свойств политетрафторэтилена. В связи с этим, предложена разъёмная структура барабана, позволяющая производить его чистку.

В ряде случаев изготовления изделий из политетрафторэтилена, технология производства не нуждается в высоком качестве сырья. Однако, в связи с высокой стоимостью сырьевого ПТФЭ, причиной которой является тщательная очистка и, зачастую, нетребуемое повышенное качество сырья, себестоимость изделий значительно возрастает. Предложенный метод переработки отходов ПТФЭ предполагает существенное снижение себестоимости продукта, путём ликвидации энергозатратных стадий, расходов на дорогое оборудование и реагенты. Таким образом, производители изделий из ПТФЭ, не требующих особой чистоты сырья не будут нести бессмысленную переплату, что, в свою очередь, приведет к снижению цен на изделия. Равным образом, предложенный метод позволит решить экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды веществами, усваиваемость которых, известными на сегодняшний день микроорганизмами, невозможна [2].

Список литературы:

1) Пашнин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С., Фторопласты – Л., «Химия», 1978 – 232 с. стр.: 18, 43-53, 184, 195.

2) Матер. IV Междунар. Конф. (31 января – 1 февраля 2007 г., г. Харьков, Украина). – Х., 2007. – 336 с, стр.: 123.

Выражаю благодарность научному руководителю, ассистенту кафедры Химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, Национального исследовательского Томского политехнического университета, Александру Сергеевичу Кантаеву.

ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

Жирнов А.Е.

Россия, Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, jy@vms.chem.msu.ru

Полиметилметакрилат (ПММА) является широко применяемым материалом для остекления благодаря своей высокой прозрачности (до 92% светопропускания, «органическое стекло»). В настоящее время на его основе создана большая гамма стеклообразных материалов, различающихся по механическим свойствам и условиям переработки, в том числе анизотропных. Часто полиметилметакрилат используется в качестве основы конструкционных и функциональных нанокомпозитов.

В то же время зачастую стоит задача получения прозрачных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии при комнатной температуре, а также с контролируемой температурой стеклования. Использование полиметилметакрилата в качестве основы таких материалов удобно тем, что именно в его случае возможны процессы приполимеризации, то есть создания многослойных материалов с изменяемыми по толщине механическими и функциональными свойствами.

Оказалось, что введение полипропиленоксидов (ППО) различной молекулярной массы (200-2000) в ПММА приводит к пластификации и снижению температуры стеклования вплоть до комнатной. При этом материал получали следующим образом: растворяли ППО в мономере – метилметакрилате, а затем проводили полимеризацию. Удалось получить прозрачные материалы вплоть до содержания ППО 60% по массе (для ППО с молекулярной массой не более 400). Экстракция ППО этиловым спиртом показала, что ППО вымывается полностью, то есть его включение не носит химический характер. Введение ППО приводило к снижению модуля эластичности, порога вынужденной эластичности. Также введение ППО в состав полимеризуемой смеси приводило к ускорению полимеризации.

Ранее в нашей лаборатории был разработан способ введения в полиметилметакрилат немодифицированных наноразмерных примесей. Способ основан на регулировании вязкости полимеризационной системы и обеспечении седиментационной стабильности дисперсии наночастиц в ходе полимеризации. Регулирование вязкости осуществляли за счёт растворения в мономере низкомолекулярной фракции полиметилметакрилата.

Ранее мы сообщали о новом композите на основе ПММА с армирующими сферическими наноструктурными микрочастицами ZrO_2 с размером частиц 14 нм. Полученный материал обладал повышенной стойкостью к трению, несколько увеличенной прочностью, обладал способностью задерживать лазерное излучение. Было решено получить эластичный нанокомпозит на основе полиметилметакрилата и диоксида циркония. Для этого предварительно создавали гомогенную вязкую матрицу с добавкой ППО. В матрицу вводили наноразмерный ZrO_2 до 2% по массе, диспергировали в ультразвуковой ванне, а затем полимеризовали с использованием вещественного инициирования. Полученный материал является эластичным, а распределение частиц в нём – равномерное. Указанный композит может использоваться как сам по себе, так и при послойной полимеризации, для создания тонких эластичных плёнок на поверхности блочного полиметилметакрилата, в то же время устойчивых к механическому истиранию.

Квантовые точки различного состава (полупроводниковые нанокристаллы) обладают функциональным свойством – способностью флуоресцировать. Для эффективного использования в лазерах и светодиодах необходимо помещение их в прозрачную полимерную матрицу. Оказалось, что введение квантовых точек CdSe размером 3 нм, стабилизированных олеатом, приводит к незначительной пластификации полиметилметакрилата. Были получены эластичные нанокомпозиты,

содержащие равномерно распределённые в объёме квантовые точки. Оказалось, что в стеклообразной матрице квантовые точки ведут себя подобно раствору в гексане, а высокоэластическое состояние матрицы приводит к сдвигу спектров поглощения и флуоресценции квантовых точек в коротковолновую область.

Указанный метод получения эластичных нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата может быть применён и для других наноразмерных добавок вне зависимости от их плотности и полярности, что открывает широкие перспективы в создании новых материалов.

Научный руководитель работы - Луковкин Г.М.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Зиновьева Е.Г.

Россия, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,zinelgen@mail.ru

Поливинилхлорид (ПВХ) получил разнообразное применение в различных отраслях промышленности: электротехника, строительство, упаковочные материалы, автотранспорт, мебель и т.д. Применение ПВХ в электротехнике в качестве изоляции проводов и кабелей требует высокой термо- и огнестойкости изоляционного материала в условиях длительной эксплуатации. Однако, известно, что ПВХ обладает невысокой теплостойкостью, при нагревании выше 100°С заметно разлагается с выделением хлороводорода (HCl), вследствие чего может приобретать окраску от желтоватой до черной и терять свои эксплуатационные свойства; причем разложение ускоряется в присутствии O_3, HCl, некоторых солей, под действием УФ, β- или γ- облучения, сильных механических воздействий. Известные методы модификации не всегда приводят к положительным результатам, зачастую при повышении термостойкости ПВХ материалов, ухудшаются их другие не менее важные характеристики, например прочность и эластичность [1-6]. Поэтому *актуальной задачей* и *целью* нашей работы являлось повышение термо- и огнестойкости, а также других эксплуатационных свойств с сохранением высокой прочности ПВХ.

В работе проведена диффузионная модификация ПВХ электротехнического назначения глицидиловыми эфирами, акрилатами и изоцианатами в присутствии органо(неорганических) соединений полифункционального спектра действия. Модификацию проводили методом экспозиции образцов ПВХ в соответствующих модифицирующих составах, при этом изучали как технологические параметры (время экспозиции, глубину проникновения, кинетические параметры набухания и др.), так и эксплуатационных характеристики (термостойкость, огнестойкость, прочностные параметры). Для ряда модифицированных образцов было установлено резкое (в 2,5 – 2,7 раза) возрастание температуры деструкции при сохранении уровня прочностных характеристик, что свидетельствует о перспективности данных исследований. По результатам испытаний горючести методом «огневой трубы» было установлено, что все модифицированные образцы обладают самозатухаемостью (после удаления источника огня они моментально перестают гореть).

Таким образом, нами разработан способ диффузионной модификации ПВХ, изучено влияние модификаторов и полифункциональных добавок на различные эксплуатационные свойства ПВХ-композиций.

Литература

1. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. М.: Химия, 1992. 288 с.

2. Пахомов С.И., Трифонова И.П., Бурмистров В.А. Поливинилхлоридные композиции: учеб. пособ. Иваново: Иван. гос. хим. – технол. ун-т, 2010. 104 с.

3. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид / Пер. с англ; под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.

4. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368с.

5. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200с.

6. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.

Выражение благодарности кандидату химических наук, доценту Ефимову Владимиру Ангеновичу.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ТРИБОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ MoS_2 И УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кузнецова В.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vikvikk90@gmail.com

Моторные масла, имеющие в своем составе модификаторы трения на основе дисульфида молибдена, обеспечивают эффективное предотвращение износа деталей двигателя, в том числе в период запуска двигателя, снижают трение на всех нагрузочных режимах, что приводит к экономии топлива и повышению долговечности деталей двигателя. Недостатком дисульфида молибдена является то, что продукты его разложения при повышенной температуре и присутствия влаги являются абразивные и коррозионно-опасные соединения. Для нивелирования этого в представляемой работе созданы образцы композитов на основе микрогранул ультрадисперсного политетрафторэтилена и наночастиц дисульфида молибдена. Композиты были синтезированы методом термического разложения металлсодержащих соединений в кипящем слое политетрафторэтилена над разогретым до 300°С минеральном масле.

Для подтверждения образования наночастиц на поверхности микрогранул УПТФЭ использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Методом рентгенофазового анализа показано образования композиции на основе дисульфида молибдена и политетрафторэтилена. Были изучены трибологические свойства полученных композиций, которые использовались, как модификаторы минеральных масел. Было отмечено улучшение смазывающих и защитных свойств модицированных масел по сравнению с исходным. Были определены число Зоммерфельда, зависимости коэффициента трения от концентрации модификатора и скорости вращения трущихся поверхностей при высоких нагрузках Q порядка ~1000 Н.

В результате проведенных исследований было установлено, что с ростом концентрации добавки коэффициент трения падает, а с увеличением скорости скольжения – падение коэффициента трения усиливается, в отличие от базового масла, что говорит о режиме граничного или смешанного трения.

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность д.т.н. Юркову Г.Ю. и акад. Бузнику В.М.

Работа поддержана грантами РФФИ 11-08-00015а, 13-03-12168-офи_м и 12-08-31317.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПВХ И НАНОЧАСТИЦ

Лапковская Е.Ю.

РФ, Сибирский Федеральный Университет, кафедра НФМиНТ , ley_ko@mail.ru

Термоэластопласты нашли свое применение во многих отраслях промышленности. Их уникальные свойства в сумме со способностью к многократной переработке делают их все более востребованными, однако для расширения областей применения данного материала необходимо повысить их эластичные свойства и стойкость к растрескиванию. Ранее проведенные исследования показывают, что введение в резиновую смесь ультрадисперсных частиц может значительно повысить их эластичные свойства.

В данной работе исследовалось влияние ультрадисперсных частиц на физико-механические показатели и структуру термоэластопластов(ТЭП) на основе ПВХ. В качестве модификатора был выбран ультрадисперсный порошок алмаза (УДП-А), в концентрациях до 1%. Совмещение порошка с массой ТЭПа осуществлялось по следующей методике: навеска модификатора помещалась в растворитель и обрабатывалась ультразвуком, затем одна треть термоэластопласта перемешивалась с полученным раствором до однородной консистенции. После этого смесь распределялась тонким слоем и высушивалась до полного выделения растворителя. Высушенный пласт измельчался и смешивался с исходным ТЭП.

Таблица 1

Полученные результаты

Параметры	Базовый ТЭП	Состав№1	Состав №2	Состав№3
Усл.прочность при разрыве, Мпа	9,69	10,26	10,87	9,60
Сопротивление раздиру, кН/м	30	38,8	37,7	29,8
Твердость по Шору А, усл.ед	76	70	77	71
Истираемость, %	1,11	2,47	0,99	1.17

Полученные результаты показывают, что при введении УДП-А в ТЭП возрастают прочностные показатели, такие как сопротивление раздиру, разрыву, повышается сопротивление к истиранию, полимер при этом не становится заметно более твердым.

Также были сделаны снимки микроструктуры композита на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7001F, увеличение в 200 раз.

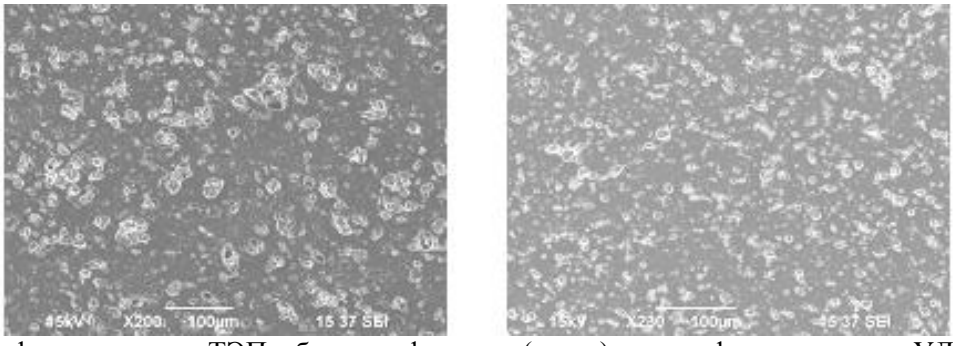


Рис. 1 Фотографии структуры ТЭПа, без модификатора(слева) и модифицированного УДП-А(справа)

Как видно из рисунка, приповерхностный слой частицы плотно прилегает к полимеру. Так же важно отметить, что, введение модификатора делает структура матрицы более упорядоченной и мелкозернистой, а матрица с такой структурой, будет лучше сопротивляться внешним воздействиям и различного рода деформациям.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что малые концентрации ультрадисперсного порошка при равномерном распределении в полимерной матрице могут существенно улучшить физико-механические показатели ТЭПа на основе ПВХ. Заметное влияние небольших добавок ультрадисперсных порошков, таких как УДП-А, на механические свойства материалов вызывает определенный интерес к исследованиям в данной области.

Выражаю благодарность своему научному руководителю, к.т.н., профессору СФУ, Редькину В.Е.; к.т.н., декану кафедры ХТПЭ, Ершову Д.В. и аспиранту Науменко Л.С., за помощь в работе. Также хочу выразить благодарность Центру Коллективного Пользования в лице директора, зам. начальника НИЧ Любочко В. А., и зав. «Лабораторией прикладной электронной микроскопии», к.т.н., доцента Зеер Г.М. за помощь в проведении испытаний.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОКАПСУЛ ПОЛИКАРБОНАТА ДОПИРОВАННЫХ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Осипова В.В.

Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, К. Маркса, 68, valchuv@mail.ru

Полупроводниковые наночастицы CdSe, или квантовые точки (КТ), представляют особый интерес для использования в электронике, оптике, биологии и медицине, в качестве эффективных люминофоров с размерно-зависимой люминесценцией в пределах всего видимого диапазона. Для стабилизации оптических свойств КТ в различных средах применяется множество подходов, основным из которых является внедрение КТ в полимерные матрицы с целью получения нанокомпозитов, как непрерывной, так и дискретной морфологии (микрокапсулы, мезопористые структуры). Поэтому актуально решение следующих задач: поиск полимеров совместимых с КТ, разработка подходов к получению нанокомпозитов с однородным распределением КТ. В рамках

решения первой задачи были использованы несколько полимеров различной полярности: полиметилметакрилат, полистирол, поликарбонат (ПК). Наилучшие результаты по однородности распределения КТ в полимере были получены для ПК. Перспективным подходом к созданию нанокомпозитов является сверхкритическая флюидная технология [1], позволяющая удалять растворитель из совместного раствора полимера и наноразмерного модификатора (в данном случае КТ) в квазиравновесных условиях. Такие условия позволяют создавать однородные нанокомпозиты дискретной морфологии. В данной работе для создания микрокапсул ПК допированных КТ CdSe (Рис. 1) была применена оригинальная сверхкритическая флюидная технология в системе «поликарбонат-CO2-дихлорметан» разработанная на кафедре ТОТ КНИТУ. Высоколюминесцентные КТ CdSe были получены на кафедре ФКХ КНИТУ по новому экологически-безопасному методу синтеза [2, 3].

Наличие КТ в микрокапсулах ПК было показано исследованием их люминесцентных свойств (Рис. 2).

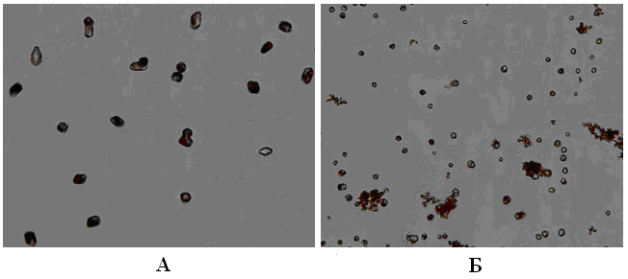


Рис. 1 Микрокапсулы поликарбоната допированные квантовыми точками CdSe полученные по сверхкритической флюидной технологии в системе «поликарбонат-CO_2-дихлорметан» при различных давлениях: а – средний размер 500нм (10МПа, 113К); б – средний размер 50нм и 200нм (15 МПа, 313К)

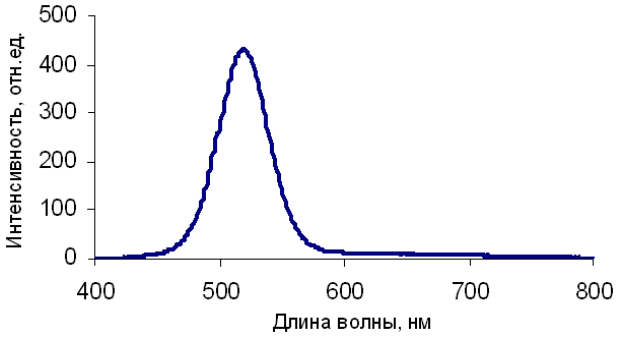


Рис. 2 Спектр люминесценции микрокапсул поликарбоната допированных квантовыми точками CdSe полученных по сверхкритической флюидной технологии в системе «поликарбонат-CO_2-дихлорметан»

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-31405 мол_а.

1.*Заворотный, Ю.С.* Получение флуоресцентных нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe/CdS методом дисперсионной полимеризации в сверх критическом диоксиде углерода / Ю.С. Заворотный, Л.И. Кротова, В.К. Попов, А.О. Рыбалтовский, П.С. Тимашев // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика – 2011. - №2. - С. 74-82.

2.*Хомяков Е.Г.* Коллоидный синтез люминесцентных наночастиц CdSe и CdSe/CdS в водно-этанольной среде / Е.Г. Хомяков, Ю.Г. Галяметдинов // Вестник КГТУ – 2012. - №5. - С. 45-47.

3.*Reiss P.*, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals / P. Reiss, M. Protiere, L. Li // Small – 2009. – V. 5. - N. 2. - P. 154–168.

Соавторы работы - Идрисова Г.И., Галяметдинов Ю. Г.

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Федюк Р.С.

Россия, Дальневосточный федеральный университет, roman44@yandex.ru

В начале 60-х годов XX в в Австрии было предложено заменить способ возведения стен с последующей оклейкой их пенополистирольными плитами на изготовление несъемной опалубки из пенополистирола в виде блоков, с последующим монтажом на строительной площадке и заполнением товарным бетоном.

В нашей стране первые здания, построенные до данной технологии начали появляться намного позднее, ближе к рубежу веков

Анализ применения домостроительной системы «изодом» показал, что использование данной технологии в должной мере не изучено и, соответственно, не обосновано применение для различных природно-климатических условий Российской Федерации. Теплозащитные качества данной системы в основном зависят от вида и состояния утеплителя, качества выполнения работ по изготовлению, а также наличия теплопроводных включений.

Производители элементов «изодома» и строители зданий из них заявляют, что по сравнению с другими видами наружных ограждений, система «изодом» обладает рядом преимуществ, таких как легкость конструкций, отсутствие мостиков холода, удобство монтажа. При этом, в ряде случаев производится оперирование недостоверными данными по физико-механическим и эксплуатационным свойствам материалов и конструкций из них.

Про недостатки «изодома» также нет достоверной информации, так как производители про них умалчивают, а потребители просто предполагают, не имея научно подтвержденной базы.

Одним из самых серьезных недостатков пенополистирола является низкая степень огнестойкости. В последние годы проводился ряд исследований по данному вопросу. В Украине проведение натурных огневых испытаний систем утепления на распространение огня по фасаду проводятся согласно методике, разработанной на основе национального стандарта США U. B. S. Standards №17-6 Method of test for the evaluation of flammability characteristics of exterior, nonload-bearing wall panel assemblies using foam plastic insulation. Аналогичные подходы и методы оценки пожарной опасности систем утепления существуют и в других странах. Например, в Германии испытания систем утепления и материалов входящих в их конструкцию проводят по методам DIN 4102-1 и EN 13785-1. В Швеции используют метод испытаний установленный национальным стандартом SP FIRE 105. В России пожарную опасность систем утепления оценивают по результатам испытаний согласно ГОСТ 31251-2003. Следует отметить, что ЦНИИСК им. Кучеренко и ФГУ ВНИИПО МЧС России разработан ГОСТ «Стены наружные с внешней стороны. Методы испытания на пожарную опасность», который предлагается в настоящее время принять как межгосударственный. В ряде стран для натурных испытаний систем утепления применяют метод по международному стандарту ISO 13785-2:2002 Reaction-to-fire tests for façades – Part 2: Large-scale test. В Белоруссии лабораторные и натурные огневые испытания систем утепления фасадов проводят согласно НПБ 36-2002. Метод натурных испытаний, регламентированный этими нормами в целом соответствует требованиям стандарта ISO 13785-2:2002, и предполагает выполнять монтаж фрагмента системы утепления на двух фасадных стенах, угол между которыми составляет 90 градусов. Такая конструкция испытательного оборудования позволяет создать условия наиболее благоприятные для развития пожара. Результаты исследований показывают, что лабораторные методы испытаний не всегда позволяют объективно оценить пожарную опасность, как отдельных материалов, так и конструкций систем утепления наружных стен зданий в целом.

При некорректном проведении экспериментов возможно неправильное определение группы горючести пенополистирола. Одной из ошибок является испытание материала без сочетания с негорючей основой, что является нарушением методики проведения испытания. В результате этого при воздействии пламени на образец он прогорает насквозь, оставшаяся его часть сжимается под влиянием температуры, и пламя горелки уже непосредственно не воздействует на вертикально расположенный образец.

Пенополистирол — легковоспламеняющийся материал, воспламенение которого может произойти от пламени спичек, паяльной лампы, от искр автогенной сварки. Пенополистирол не воспламеняется от прокаленного железного провода, горящей сигареты и от искр, возникающих при точке стали. Пенополистирол — относится к синтетическим материалам, которые характеризуются повышенной горючестью. Он способен сохранять энергию от внешнего источника тепла в поверхностных слоях, распространяя огонь и инициируя усиление пожара. Учитывая это свойства, нормативные документы обязывают использовать пенополистирол только *«…в качестве среднего слоя строительной ограждающей конструкции…»*, исключающей возможность случайного воспламенения материала. При хранении пенополистирола с соблюдением правил пожарной безопасности со стороны самого материала опасности не ожидается.

По одним источникам температура воспламенения пенополистирола — 310 °С; температура самовоспламенения — 440 °С (*для самозатухающего беспрессового пенополистирола ПСБ-С — $T_{восп.(jm1)}$=335 °С, $T_{самовосп.(jm3)}$=483 °С*). По другим источникам полистирол характеризуется как материал с температурой воспламенения — 210—343 °С и температурой самовоспламенения летучих продуктов его термической деструкции — от 380 °С. *(Для сравнения — температура самовоспламенения бензинов автомобильных — 255—370 °С бумаги — 233 °С, хлопка 407 °С)*. Загорается от пламени спички (*температура пламени спичек — 650—835 °С*). Горит в расплавленном состоянии с выделением большого количества теплоты. Удельная теплота сгорания пенополистирола 39,4 — 41,6 МДж/кг (по уточненным данным — до 62 МДж/кг), что в 6,4 раза выше чем у сосновой древесины естественной влажности и превышает теплоту сгорания бензина.

Соавторы работы Мочалов А.В., Ильинский Ю.Ю.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ ПММА ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Яковлев Н.О.
РФ, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Nick_62@mail.ru

Органическое стекло (ОС) – аморфный полимер, относящийся к классу термопластичных материалов. При деформировании в нем помимо упругой деформации проявляется обратимая во времени, зависящая от строения и состояния полимера, температуры и времени высокоэластическая деформация (ВЭ). Она является следствием теплового движения длинных и гибких цепных молекул высокомолекулярных соединений, которые могут изменять свою конформацию под воздействием внешней силы. К проявлениям ВЭ деформации относят такие эффекты, как зависимость модуля упругости от скорости деформирования, релаксацию напряжений при постоянной деформации и др.

Рассматривая типовую диаграмму деформирования ОС можно выделить две области (рис. 1):

- область I, в любой точке которой протекает процесс развития ВЭ деформации (сопровождается релаксацией напряжений);
- область II, в любой точке которой протекает процесс спада ВЭ деформации (сопровождается ростом напряжений).

Области I и II разделены кривой равновесного деформирования (КРД).

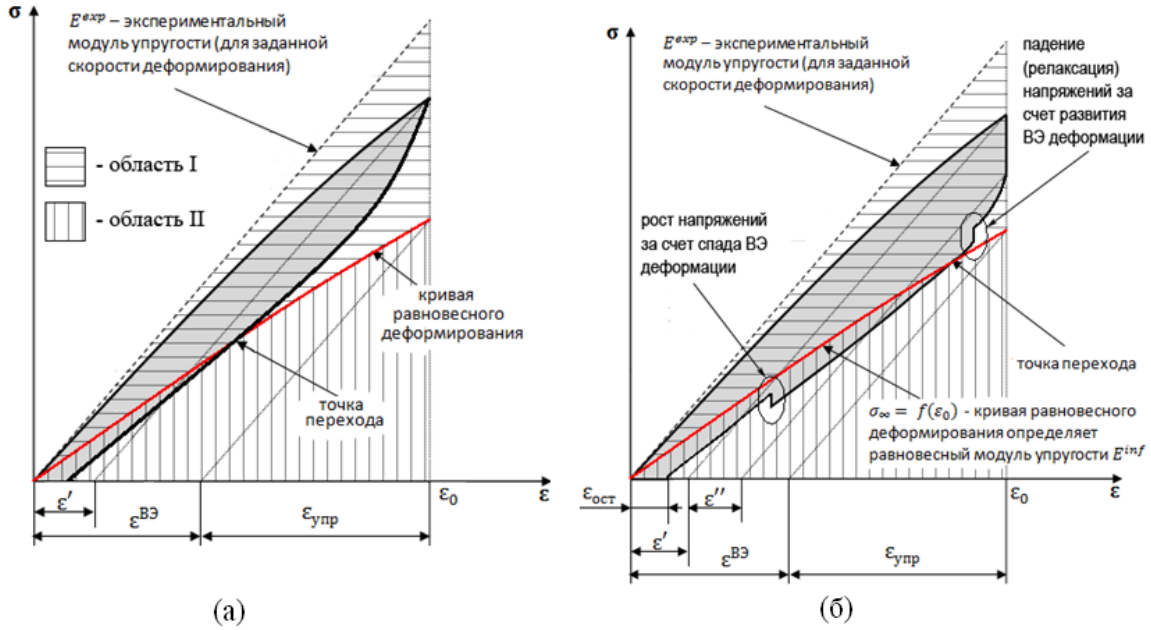


Рис. 1 Типовые диаграммы деформирования органического стекла при жестком режиме нагружения и постоянной температуре без выдержек (а) и с выдержками при постоянной деформации (б).

При разгрузке образца, разгрузочная ветвь диаграммы деформирования пересекает КРД в точке перехода (ТП). ТП – величина деформации, при которой при разгрузке прекращается развитие ВЭ деформации и начинается ее спад. Множество ТП при одной температуре образуют КРД.

Очевидно, что текущее напряженно-деформированное состояние ОС относительно КРД, а также предыстория нагружения, определяют изменение напряженно-деформированного состояния в текущий момент времени. Последнее, определяет важность определения температурных зависимостей КРД полимеров.

По разработанным ранее методикам испытаний [1, 2] при жестком (управление по деформации) одноосном программном нагружении для полиметилметакрилатных (ПММА) ОС линейной и редко сшитой структур получены температурные зависимости модулей упругости для скоростей деформирования: равновесной и $0{,}17 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ (средняя скорость деформирования, характерная для условий эксплуатации изделий из ОС в авиационной технике).

Аппроксимация температурных зависимостей выполнена с использованием асимметричной многопараметрической функции:

$$E = \frac{E_{-}^{\infty}}{1 + f \cdot e^{b_1 \cdot \frac{T - T'}{T_P}} + (1 - f) \cdot e^{b_2 \cdot \frac{T - T'}{T_P}}}, \qquad f = \frac{1}{1 + e^{\frac{b_1 + b_2}{b_1 \cdot b_2} \cdot \frac{T - T'}{T_P}}} \qquad (1)$$

где E_{-}^{∞} – значение верхней асимптоты, соответствующее величине модуля упругости, при которой ВЭ деформации не развивается, ГПа;

T’ – температура, град;

b_1, b_2 – константы уравнения.

Данные зависимости в координатах E/E_{-}^{∞} от T/T_P приведены на рис. 2, а значения коэффициентов уравнения (1) в таблице 1.

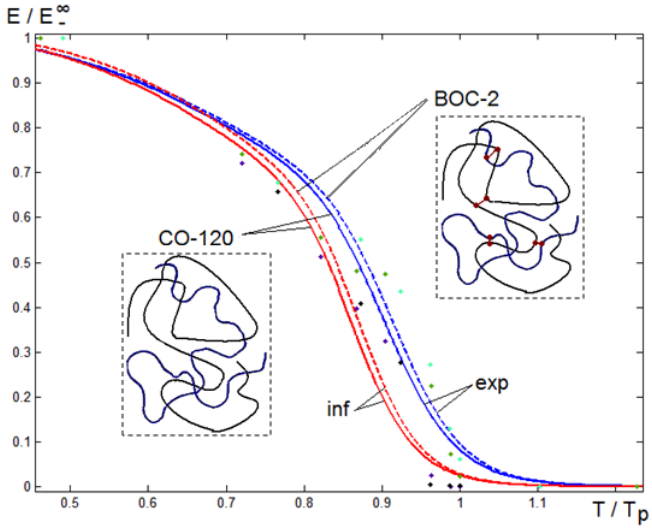


Рис. 2 Температурные зависимости равновесных «inf» и определенных при скорости деформирования $0{,}17 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} «exp» модулей упругости.

Таблица 1.

Коэффициенты уравнения

Марка ОС, структура, температура размягчения	Кривая	Коэффициент b_1	Коэффициент b_2	T'/T_p
ВОС-2, редко сшитая, T_p = 148 °С	inf	7,24	21,9	0,825
	exp	6,38	19,4	0,863
СО-120, линейная, T_p = 120 °С	inf	7,91	22,7	0,837
	exp	6,57	20,0	0,876

Получено, что температурные зависимости равновесных модулей упругости стекол линейной и редко сшитой структур имеют аналогичный гладкий вид и могут быть аппроксимированы асимметричной многопараметрической функцией сигмоидального типа.

[1] Н.О. Яковлев, В.С. Ерасов, Г.М. Харитонов. Методика определения упругих, высокоэластических и пластических характеристик органического стекла. III-я Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – 2009, том 2, С. 272 – 273.

[2] Н.О. Яковлев. Оценка области равновесного деформирования ПММА. IV-я Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – 2011, С. 649 – 650.

Автор благодарит за обсуждения и ценные замечания научных консультантов: к.т.н. Ерасова В.С. и к.т.н. Сентюрина Е.Г. (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ).

УСТАНОВКА РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Просвирнин В.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ProsvirninV@meritogroup.ru

Одной из актуальных задач металлургии и машиностроения является повышение физико-механических свойств изделий и полуфабрикатов. Решение таких задач лежит в области создания высокоэффективных технологий с применением современных и передовых методов обработки. Одними из таких являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Использование методов ИПД может приводить к формированию УМЗ структуры . Одним из методов ИПД и является равно канальное угловое прессование (РКУП).

РКУП производится, как правило, на прессах с вертикальной станиной, поэтому один из каналов - вертикальный. В вертикальный канал помещается исходная заготовка и пуансоном пропрессовывается в «горизонтальный» канал. Извлечение заготовки из «горизонтального» канала происходит при прессовании следующей заготовки. Многократное прессование одной и той же заготовки приводит к существенному изменению ее исходной крупнозернистой структуры вплоть до формирования УМЗ (ультрамелкозернистой) и НС (наноструктур) зерен. Интенсивность формирования УМЗ структур во многом зависит от угла пересечения каналов, а также от маршрута прессования. Традиционно используемая схема РКУП и маршруты прессования представлены на рис.1.

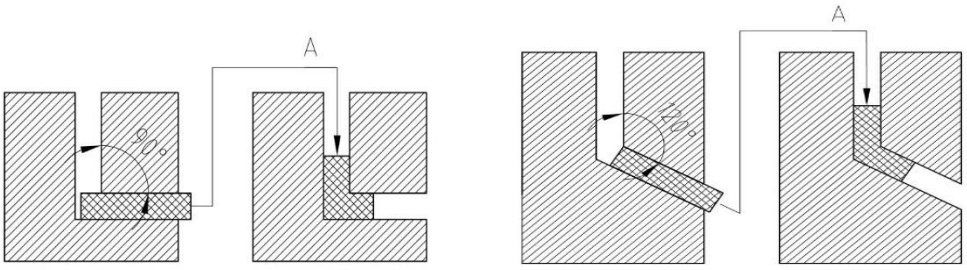


Рис 1. Маршрут прессования заготовки
(а – угол пересечения каналов 900, б – угол пересечения каналов 1200)

Исследовательский комплекс РКУП (рис.2) позволяет получать в условиях экспериментальной базы ИМЕТ РАН УМЗ структуру в металлах и сплавах по схеме простого сдвига в диапазоне рабочих температур на заготовке от 20°С до 800°С. В качестве образцов используются заготовки круглого сечения диаметром до 20 мм, максимальная длина которых 80 мм. Они могут быть изготовлены из сплавов, максимальный предел текучести которых не превышает 800 МПа.



Рис 2. Исследовательский комплекс РКУП

Установка РКУП оснащена современным нагревательным элементом, что позволяет поддерживать неравномерность температуры внутри муфеля не более 3%, а время разогрева до 550 0С без загрузки занимает 40 минут. Конструкция позволяет прессовать образцы с углом пересечения каналов 900 и 1200. Усилие прессования определяется с одной стороны сопротивлением деформации металла, а с другой максимальным усилием пресса - 160 т.

На данной установке была выполнена деформация магнитотвердого сплава 33Х12К2Д и получены образцы для изучения механических и магнитных свойств. В результате исследования было установлено, что при РКУП сплава 33Х12К2Д максимальное усилие пресса составило 24 тс.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Юсупову В.С. за помощь, оказанную при постановке задач работы, обработке данных и обсуждении полученных результатов.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ОБРАЗЦА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ ТРИП – СТАЛИ

Просвирнин Д.В.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, imetran@yandex.ru

Испытания на статическое растяжение и усталость проводились на двух типах образцов (рис. 1), изготовленных из холоднокатаной ленты (толщиной 0,28 мм) стали ВНС 9-Ш производства металлургического комбината «Мечел». Образцы типа 1 имели ширину 20 мм, а образцы типа 2 – 7 мм. Химический состав ленты из трип-стали приведен в таблице 1. Статические механические свойства проводились на 10 тонной механической машине Instron 3380.

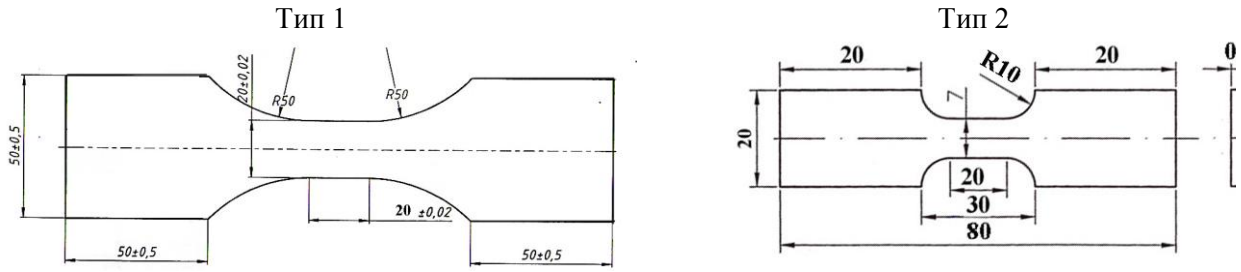


Рис. 1. Образцы для испытания на усталость и статическое растяжение

Были получены следующие статические механические свойства холоднокатаной ленты толщиной 0,28 мм: образцы типа 1 – σв=1537 МПа; σ0,2=1305 МПа; δ=53%; образцы типа 2 – σв=1492 МПа; σ0,2=1290 МПа; δ=33%. Видно, что более широкие образцы обладают лучшим комплексом механических свойств при статическом растяжении. Испытания на усталость проводились в условиях повторного растяжения при комнатной температуре Все усталостные испытания проводились с частотой нагружения 30 Гц и при постоянном минимальном напряжении цикла σmin = 100 МПа.

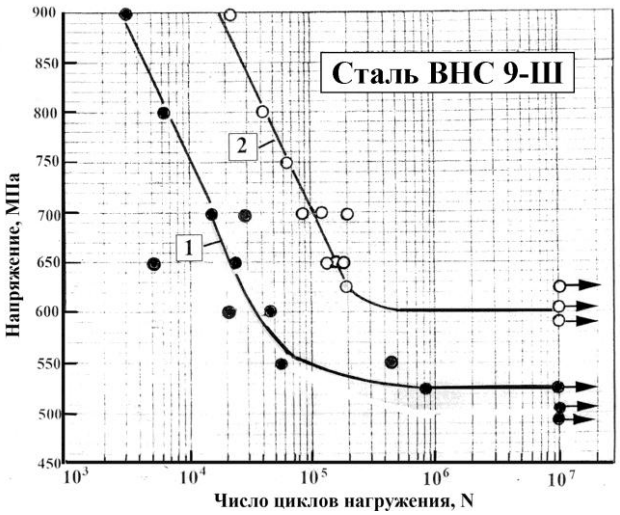


Рис. 2. Кривые усталости образцов из холоднокатаной ленты стали ВНС – 9Ш производства ОАО «МЕЧЕЛ»: 1 – образцы типа 1; 2 – образцы типа 2.

Из представленных на рис. 2 кривых усталости видно, что образцы типа 1 имеют лучшие характеристики циклической прочности: почти на порядок большую долговечность до разрушения в интервале циклических напряжений от 600 до 900 МПа и более высокий предел выносливости, чем у образцов типа 2 (600 МПа и 500 МПа соответственно).

Во-первых, концентрация напряжений при переходе от широкой части образца к рабочей части у образцов типа 1 значительно меньше, чем у образцов типа 2 (радиус перехода 50 мм и 10 мм соответственно).

Во-вторых, при одинаковом состоянии кромок образцов у более широкого образца стадия распространения трещины должна быть более продолжительной из-за высокой пластичности трип – стали.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Терентьеву В.Ф. за помощь, оказанную при обработке данных и обсуждении полученных результатов.

Литература

В.Ф. Терентьев, Л.Е. Алексеева, С.А. Кораблева и др. Циклическая выносливость высокопрочной коррозионно-стойкой стали // Деформация и разрушение, 2013, № 3. 24-30.

В.Ф. Терентьев, С.А. Кораблева. Усталостная прочность высоколегированных коррозионно – стойких трип-сталей (обзор) // Деформация и разрушение, 2012, № 2, с. 2-8.

В.Ф. Терентьев, А.К., Слизов, Д.В., Просвирнин и др. Исследование усталостных свойств материала торсионов несущих винтов вертолетов до и после эксплуатации // Деформация и разрушение, 2013, № 5, с. 18-24.

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СТРЕСС-КОМПОЗИТОВ

Нагаев И.Р.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, molokano@imet.ac.ru

В последнее время отмечен растущий интерес к новой группе «умных» материалов, так называемых стресс-композитов. Перспективные области использования таких композитов: мониторинг состояния ответственных конструкций, узлов летательных аппаратов, состояния взлетно-посадочных полос, шахт, ледовых переправ, мостов, трубопроводов и т.п. Особый интерес представляют стресс-композиты, содержащие высокопрочный аморфный ферромагнитный микропровод, обладающий особой доменной структурой. Такой провод является упрочняющим элементом композита и одновременно служит высокочувствительным датчиком вида и уровня действующих напряжений.

В лаборатории аморфных и нанокристаллических сплавов ИМЕТ РАН разработаны составы, технология и оборудование для получения «толстых» ферромагнитных аморфных проводов с диаметром жилы 30 -200 мкм. В настоящей работе приведены результаты разработки лабораторного стенда для исследования свойств стресс-композитов с полимерной, металлической, ледяной матрицей, упрочненных «толстым» аморфным микропроводом. Стенд позволяет фиксировать распределение напряжений по длине провода и образца композита, исследовать влияние растягивающих напряжений, напряжений кручения, влияние термической обработки на способность к перемагничиванию в слабых электромагнитных полях. Кроме того, стенд позволяет подготовить образцы композитов с предварительно нагруженным и термообработанным по оптимальному режиму микропроводом ,

Принципиальная схема стенда приведена в докладе. Противоположные концы исследуемого провода длиной до 70 см закреплены в обоймах. Вращением обойм создаются напряжения кручения. Жесткая нить, скрепленная с образцом, передает растягивающие напряжения, создаваемые подвешенными грузами. Растягивающие напряжения могут также быть созданы за счет перемещения обоймы с помощью микрометрического механизма. Для подготовки различных композитов, содержащих свободный или нагруженный по выбранной схеме аморфный провод, предусмотрен набор литьевых форм, размещенных на специальном столике стенда. Для проведения различных термических воздействий при температуре до 800°С и полимеризации композитов предусмотрена трубчатая двухсекционная печь сопротивления, снабженная регулятором температуры. После нагрева до заданной температуры, печь по направляющим надвигается на исследуемую часть провода или

образца композита. Датчик свободно перемещается по направляющим вдоль провода или образца композита диаметром до 7 мм. Принцип действия датчика основан на дистанционном воздействии переменного электромагнитного поля частотой f = 1 кГц на анализируемый участок помещенного в поле катушки протяженного микропровода и анализе возбуждаемых микропроводом собственных электромагнитных колебаний. Блок, состоящий из генератора поля накачки и регистрирующего устройства (цифровой осциллограф), соединяется с датчиком гибким проводом. Полученные данные выводятся на экран осциллографа и передаются на ПК.

В докладе приведены примеры изменения амплитуды сигнала перемагничивания под действием упругих растягивающих напряжений и напряжений кручения в аморфном ферромагнитном проводе Co-сплава. Показан также характер распределения напряжений в образце композита ЭДП с аморфным микропроводом Fe-сплава. Показаны образцы композитов с различной матрицей, подготовленные для исследований.

Предложенная конструкция стенда позволяет проводить широкий круг исследований по выбору оптимальных режимов деформационных и термических воздействий, обеспечивающих максимальный уровень магнитных и механических свойств аморфных проводов и композитов.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Заболотному В.Т. за руководство и помощь в проведении работы.

Сборник материалов

X Российская ежегодная конференция
молодых научных сотрудников и аспирантов

«Физико-химия и технология неорганических материалов»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

ООО «Ваш полиграфический партнер»
127238, Москва, Ильменский пр, д. 1, стр.6
Подписано в печать 12.09.2012
Тираж 50 экз.

ISBN 978-5-4253-0614-2

