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

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

16-19 октября 2014 г.

ИМЕТ РАН
Москва 2014

УДК 541.1 (082)
ББК 24.5я43
Р76 Росс

XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 сентября 2014г. / Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2014, 619 с.

ISBN 978-5-4253-0753-8

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

Материалы опубликованы в авторской редакции.

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

Проведение конференции поддержано фондом РФФИ (грант 14-38-10100 мол_г), ОХНМ РАН и Президиумом РАН.

Организаторы конференции:

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



Конференция проводится в рамках междисциплинарного форума
MOSCOW SCIENCE WEEK 2014

ISBN 978-5-4253-0753-8

© ИМЕТ РАН 2014

Организационный комитет конференции:

Председатель – академик Ю.В. Цветков (ИМЕТ РАН, Москва),
С.М. Баринов (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя,
В.Т. Заболотный (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя,
А.Г. Колмаков (ИМЕТ РАН, Москва) - зам. председателя,
Н.Д. Бахтеева (ИМЕТ РАН, Москва) - ответственный секретарь

Члены оргкомитета:

М.И. Алымов (ИСМАН РАН, Москва)
В.Ф. Балакирев (Институт Металлургии УРО РАН, Екатеринбург)
О.А. Банных (ИМЕТ РАН, Москва)
К.Е. Борисов (Департамент науки и технологий Минобрнауки России, Москва)
В.М. Бузник (ИМЕТ РАН, Москва)
Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН, Москва)
П.А. Витязь (Президиум НАН, Республика Беларусь)
С.В. Гнеденков (Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток)
Ф.В. Гречников (СГАУ, Самара)
К.В. Григорович (ИМЕТ РАН, Москва)
Е.А. Гудилин (МГУ, Москва)
В.В. Гусаров (СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург)
Б.И. Долгушин (НИИ КО РОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН, Москва)
В.С. Земсков (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Иванов (ОАО ВНИИХТ, Москва)
В.М. Иевлев (ВГУ, г.Воронеж)
А.Ф. Ильющенко (ГНПО порошковой металлургии, г.Минск, Республика Беларусь)
Е.Н. Каблов (ГНЦ ВИАМ, Москва)
С.А. Клименко (Ин-т сверхтвердых материалов НАНУ, Республика Беларусь)
Л.И. Леонтьев (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Лукашин (МГУ, г.Москва)
А.Н. Луценко (ГНЦ РФ ВИАМ, Москва)
В.И. Лысак (ВолгГТУ, г.Волгоград)
Н.З. Ляхов (ИХТТМ СО РАН, г.Новосибирск)
В.П. Мешалкин (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.И. Николаев (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г.Апатиты)
В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН, Москва)
А.Г. Падалко (ИМЕТ РАН, Москва)
А.В. Панин (ИФПМ СО РАН, г.Томск)
А.А. Парфенов (ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, Москва)
В.Н. Путляев (МГУ, Москва)
Р.Н. Ризаханов (ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва)
О.Н. Фомина (ИМЕТ РАН, Москва)
М.Л. Хейфец (НАНБ, Республика Беларусь)
А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ РАН, Москва)
Б.Б. Чайванов (НИЦ "Курчатовский институт", Москва)
М.Ф. Чурбанов (ИХВВ РАН, г.Нижний Новгород)
Е.В. Юртов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
А.Б. Ярославцев (ИОНХ РАН, Москва)

Локальный комитет конференции:

Н.Д. Бахтеева
Е.Д. Ковалева
И.Г. Куликова
Е.О. Насакина
Д.В. Просвирнин
М.Е. Пруцков
М.А. Севостьянов
Н.С. Сергеева
А.К. Скуратов
Е.В. Тодорова
Ю.Б. Тютькова

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» **20**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ТЕРМИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ НА КАЧЕСТВО СВАРНОГО ШВА
Абашкин Е. Е. *21*

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ, ПЛОТНОСТЬ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ АЛЮМОКОМПОЗИТОВ
Агуреев Л.Е. *22*

УВЕЛИЧЕНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Г - TIAL ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900^0C
Арнаутов Д.О. *23*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ НИТИНОЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Баикин А.С. *24*

АНАЛИЗ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОКОМПАКТИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ
Байдышев В.С. *25*

УПРОЧНЕНИЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ
Барабонова И. А. *27*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТА НА СОПРОТИВЛЕНИЕ КОНТАКТНОЙ УСТАЛОСТИ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ
Белоусов А.В. *28*

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СТАЛИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ГОРЯЧЕЙ КОВКИ
Бестаев А.Ш. *30*

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ
Боголюбова Д.Н. *31*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ NI_3AL С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ
Булахтина М. А. *33*

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ УПРОЧНЕНИЯ НА СВОЙСТВА И ТИРБОЛОГЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
Быков П.А. *35*

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-CU-LI
Вершинина Е.Н. *36*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
Власова Д.В. *37*

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВАХ FE-CR-CO С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА
Вомпе Т.А. *38*

ИЗУЧЕНИЕ РАЗНОЗЕРНИСТОСТИ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ
Воркачев К.Г. *40*

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х21Г11АН6 ДЛЯ ГАЗОВЫХ ТРАКТОВ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК
Геров М.В. *42*

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ AL-SI ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ
Дедяева Е.В. *43*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Дельгадо Рейна С.Ю. *44*

ОСОБЕННОСТИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ Э76Ф
Демина Ю.А. *46*

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ К ЛОКАЛЬНЫМ ВИДАМ КОРРОЗИИ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Денисов И.В. *47*

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СВАРНЫХ ШВОВ
Дубцов Ю. Н. *49*

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ КАЧЕСТВА СТАЛЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ
Железный М.В. *51*

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЛИТЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК
Игнатова А.М. *53*

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА TINI
Каплан М.А. *54*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ SIO_2 И W В НЕСТАЦИОНАРНОМ ПОЛЕ
Капланский Ю.Ю. 55
О СПОСОБАХ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОСТЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ОТ ПРЯМОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОРАЖАЮЩИХ ФАКТОРОВ ВЗРЫВА
Капустин Р.Д. 56
СОЕДИНЕНИЕ СТАЛИ С АЛЮМИНИЕМ И АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ (ОБЗОР)
Ковалев В.В. 57
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЗОЛОТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ И НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ
Комзолаков А.В. 58
РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
Кондрашина А.В. 60
ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ TI-NB СПЛАВОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ
Конопацкий А. С. 62
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА НИТИНОЛА
Конушкин С.В. 63
ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ TI-NI-NB И TI-NI-NB-ZR С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ
Ларькина Ю. А. 64
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «SIC-СТАЛЬ»
Леонов А.В. 65
ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА «SIC-СТАЛЬ»
Леонова Ю.О. 66
МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА ШВА
Линник А.А. 67
АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ В АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ
Лопатина Ю.А. 68
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 04Н9Х2А
Лукин Е.И. 69
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ MG-SM-TB-ZR ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
Лукьянова Е.А. 71
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УДАРНО-СЖАТОГО ГАЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ В БИМЕТАЛЛЕ "СТАЛЬ-ЖАРОПРОЧНЫЙ СПЛАВ" СВАКРОЙ ВЗРЫВОМ
Малахов А.Ю. 72
ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА В СПЛАВАХ FE-3%SI И FE-50%NI ПРИ ОТЖИГЕ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ.
Милютин В.А. 73
ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ 35ГС
Михеев Г.В. 75
ИЗУЧЕНИЕ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ ЖАРОПРОЧНОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР
Мишнев Р.В. 76
ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ В РЕЛЬСАХ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ЗАКАЛКЕ
Морозов К.В. 78
ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 05Х22АГ15Н8МФЛ
Мурадян С.О. 80
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ
Ниткин Н.М. 81
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ $R_2FE_{14}B$
Пелевин И.А. 82
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ
Политова Г.А. 83
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТИТАНА
Попкова Ю.Ф. 84
ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЪЕМНО АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ
Потапова И.Н. 85
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СВАРКИ ВЗРЫВОМ НА КАЧЕСТВО ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЫ ТЕРМОБИМЕТАЛЛА Л63+36Н
Сайков И.В. 87

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Севостьянов М.А. 87
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА NITITA ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
Сергиенко К.В. 89
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО МАТЕРИАЛА ЭПАН, УПРОЧНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВОЛОКНАМИ
Слюта Д.А. 90
СТРУКТУРА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАННИЯ ИТТРИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ
Соснин К.В. 91
АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА TA(MO)/TINI (001) И (110)
Тарасов К.Ю. 92
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИКРОПРОВОДОВ СПЛАВА ФАЙНМЕТ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА
Умнова Н.В. 94
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛИ Р9
Черноиваненко Е.А. 96
СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХРОМОСИЛИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
Шарипзянова Г.Х. 97
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГОРЯЧЕШТАМПОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ
Шишкина Ю. А. 98
ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ЕГО ПОРИСТОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ
Шустов В.С. 100
СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ FE-NBC
Язовских К.А. 101
СЕКЦИЯ 2 «РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» **104**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ АЛЮМИНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ АЭС С ИСП
Андреева Н.А. 105
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИНДЕНТИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ МИКРОТВЕРДОМЕРА
Барган Д.В. 106
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ НЕУПРУГОГО СДВИГА НА ГРАНИЦАХ ВОЛОКОН В МАТЕРИАЛЕ С ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ
Боровик А.В. 108
РАСШИРЕНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ФРИКЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ КОНТАКТНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С УЧЁТОМ ЯВЛЕНИЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ
Бреки А.Д. 110
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МЕДИ
Головенько Ж.В. 111
ПРИРОДА АНИЗОТРОПИИ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ В КРЕМНИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА
Драгомерецкая Е.А. 113
СИСТЕМА ЕДИНОЙ АВТОРИЗАЦИИ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИМЕТ РАН
Дударев В.А. 115
ЛАЗЕРНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С СУБМИКРОННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ
Ермалицкая К.Ф. 117
СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КОНДЕНСАЦИИ
Жиленко Т.И. 119
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МИКРОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА
Замотин К.Ю. 120
АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ НАНОКЛАСТЕРАХ РОДИЯ И ПАЛЛАДИЯ
Замулин И.С. 122
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ
Зелепугин А.С. 124
РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТАЛЕЙ МАШИН В УСЛОВИЯХ ДВУХОСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ
Зеньков Е.В. 125
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК
Зуев С.М. 126
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ТОНКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ СТЕРЖНЕЙ
Игнатенко В.И. 128

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКАПСУЛ И ГРАФИТОВЫХ НАНОЛИСТОВ
Илькив Б.И. *130*
ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЧАСТИЦ МОДИФИКАТОРА В РАСПЛАВЕ
Каверинский В. В. *130*
ПРОГНОЗ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПРИМЕСИ В РАМКАХ МОДЕЛИ АССОЦИАТОВ: ВКЛЮЧЕНИЯ TI-SI В A-TI
Картамышев А.И. *132*
ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ NIAL В УСЛОВИЯХ СВС
Ковалев И.Д. *134*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА U-MO. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Колотова Л.Н. *136*
ОПТИМИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ НИТРИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЛИЖНЕГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Курин С.Ю. *136*
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ
Лавит А.И. *138*
ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Леднев И.С. *139*
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ УРАНОМОЛИБДАТА КАЛИЯ $K_2[(UO_2)(MOO_4)_2]$
Лелет М.И. *141*
УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНО/МИКРОТРУБОК ИЗ 7-МИ КОНСТАНТНЫХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ
Лисовенко Д.С. *142*
К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРНЫХ ПОРОД
Лужанская Т.А. *143*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЛОЖНОЛЕНИРОВАННЫХ СПЛАВАХ MO-W С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МАТРИЦЫ
Мансурова Е.Р. *145*
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА
Мануковская Д.В. *145*
КОЭФФИЦИЕНТ ДИНАМИЧЕСКОЙ САМОДИФФУЗИИ И ЕГО РАСЧЕТ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛИТА НИКЕЛЯ
Маркидонов А.В. *147*
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ И УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИНДЕНТИРОВАНИЯ
Марченков А.Ю. *149*
МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГРАННЫХ И НЕГРАННЫХ УЧАСТКОВ КРИСТАЛЛОВ α-AL_2O_3
Маслов В.Н. *151*
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОСТНО-ТИТАНОВОГО КОМПОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ
Медведева Д.С. *152*
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ
Михайловский К.В. *153*
ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДИК ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК γ/γ' - ФАЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ.
Назаркин Р.М. *154*
ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ЭЙНШТЕЙНА В ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ
Найданова В.А. *156*
ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОМ ДИАГНОСТИРОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВА АМГ6
Панкин Д.А. *157*
ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ
Паунов А.К. *159*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ ПЕРЕХОДА ОТКОЛЬНОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ
Петров Е.В. *161*
ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕКОВ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ В UO_2
Писарев В.В. *162*
ИЗУЧЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРИДОВ ТИТАНА В ТИТАНОВОЙ МАТРИЦЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АССОЦИАТОВ
Полетаев Д.О. *162*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМОРФНЫХ НЕМТ-НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР С НАПРЯЖЁННОЙ КВАНТОВОЙ ЯМОЙ INALAS/INGAAS/INALAS МЕТОДОМ КАРТОГРАФИРОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
Пушкарёв С.С. 164
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭПР СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ SAO LUIS (БРАЗИЛИЯ)
Рахманова М.И. 166
АНАЛИЗ ФОРМ ПРИСУТСВИЯ КИСЛОРОДА В НАНАОПРОШКАХ КАРБИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО ГАЗВОГО АНАЛИЗА
Румянцев Б.А. 167
МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ ТРЕХ-ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ВАНАДИЯ
Савельев В.Н. 167
ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ МОНОКРИСТАЛЛА СПЛАВА ПО УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИИ ТЕКСТУРИРОВАННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛА
Санькова С.В. 168
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БАРИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
Северова В.М. 170
ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В A-TI
Семёнов А.С. 172
ПРИМЕНЕНИЕ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОДИФФУЗИИ В Г-U И СПЛАВАХ U-MO
Смирнова Д.Е. 173
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ В УСЛОВИЯХ СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ
Солдатенков А.П. 174
ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В НАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
Степанова В.Э. 175
РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС МЕТОДА ФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА АЗОТА В СТАЛЯХ
Табаков Я.И. 177
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ
Терехова Ю.В. 177
ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗА С ПОМОЩЬЮ КОМПРОМИССНОЙ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ
Хонелидзе Д.М. 178
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НИТРИДЕ УРАНА МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Цепляев В.И. 179
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА К РАЗРУШЕНИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ 3D ВЕРОЯТНОСТНЫМ КЛЕТОЧНЫМ АВТОМАТОМ
Чередниченко А. В. 180
ФРАКТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ ТРУБОПРОВОДА
Чернева Е.С. 181
РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕХОДА МЕТОДАМИ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Чирков П.В. 183
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИЗИНГОВСКИХ МАГНЕТИКОВ
Шабунина Е.В. 185
СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»..... 188
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЛИЙ-СИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ B-GA_2O_3:CR^{3+}
Абрамов А.Н. 189
ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КРЕМНИЯ НА ХАРАКТЕР ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СЛОЁВ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
Абрамова Е.Н. 190
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОКАЛОРИМЕТРИИ
Абрашова Е.В. 190
ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА ДИССИПАТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ НАТРИЯ – ЛИТИЯ
Абубакаров А.Г. 192
ТЭДС ГРАФИТА И СМЕСЕЙ ГРАФИТА С ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 6 ДО 44ГПА
Аминова Д.А. 194
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ХРОМИТА ЛАНТАНА
Анохин А.С. 195
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: МЕТАЛЛО-ПАРОВОЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АВТИВНОСТЬ
Апаршов Д. А. 196

БРОНЕВЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
Беспалов И.А. *198*
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТОЙ И LI-МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $PBFE_{0.5}NB_{0.5}O_3$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР (20 ÷ 300) К
Болдырев Н.А. *199*
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА УГЛЕГРАФИТ-СПЛАВ АЛЮМИНИЯ
Головинов П.С. *201*
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ
Гольдберг М.А. *202*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАНЫ ИЗ СПЛАВА ПАЛЛАДИЯ СО СВИНЦОМ ДО И ПОСЛЕ РАБОТЫ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ
Горбунов С.В. *203*
БРОНЕВОЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ
Житнюк С.В. *205*
НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА
Загайнов И.В. *206*
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ
Захлебаева А.И. *207*
БИОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ, АРМИРОВАННЫЕ ГРАНУЛАМИ КАРБОНАТСОДЕРЖАЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА
Зобков Ю.В. *209*
ТИТАНОВЫЕ ДЕНТАЛЬНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ: УЛУЧШЕНИЕ ОСТЕОИНТЕГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5×SBF
Климашина Е.С. *210*
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Ковалев И.А. *211*
КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ
Козлов А. Ю. *214*
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ NI/FE НАНОТРУБОК
Козловский А.Л. *215*
ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ВОДОРОДОСЕПАРИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ
Колчина А.С. *216*
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $GAN/AL_2O_3/SI$
Кондратьева О.Н. *217*
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $8(NA_2O+FE_2O_3) – 22B_2O_3 – 70SIO_2$
Конон М. Ю. *219*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСТРИЙНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА САМАРИЯ
Костяева А.В. *221*
ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ МАГНИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Краев И.Д. *222*
КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ NIO – AG – РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ BI_2O_3 И IN_2O_3 – AG – РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ BI_2O_3
Кульбакин И.В. *223*
ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ В МЕТАЛЛ-ГРФЕНОВОМ ИНТЕРФЕЙСЕ
Курбанова Э.Д. *224*
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $LI_{1.5}MN_{0.5}NI_{0.5}O_{2+\Delta}$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Куриленко К.А. *225*
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИТТЕРБИЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТРИЦ AL_2O_3-P_2O_5-SIO_2 И B_2O_3-AL_2O_3-P_2O_5-SIO_2
Липатов Д.С. *225*
РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ
Лучихина В.С. *227*
ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $BACE_{0.8-X}ZR_XY_{0.2}O_{3-\Delta}$
Лягаева Ю.Г. *229*
ПЕРСПЕКТИВНЕЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ
Марков А. В. *231*
МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $BI_{0.6}LA_{0.4}MNO_3$
Махиборода А.В. *232*
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ: ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВ ZGNR/H-BN(0001) ГЕТЕРОСТРУКТУР
Нгуен В.Ч. *233*

МАТРИЦА ДИСПЕРСНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ALBE-СПЛАВОВ
Никитин С.Н. 235
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ-ИНСТРУМЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПРОШИВКЕ
Оглезнев Н. Д. 236
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ТЭНА
Одинцова О.В. 238
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ $BIFEO_3$/РЗЭ
Павелко А.А. 239
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЕРАМИКИ $BA_{0.5}SR_{0.5}NB_2O_6$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 20 – 300 °С
Павленко А.В. 241
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА
Павлов Н.А. 242
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМА НА СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ЖЕЛЕЗА, УПРОЧНЕННОГО ВКЛЮЧЕНИЯМИ AL_2O_3
Парницкий Н.М. 243
КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ B_4C, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ
Перевислов С.Н. 245
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА ХРОМА-МЕДИ
Перегудова Н.Н. 247
УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ, БОР-НИТРИДНЫХ И КАРБИД-КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК: ЭФФЕКТ ИОНИЗАЦИИ
Петрушенко И.К. 248
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Полупуднова Е.Г. 249
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА
Пушкин Д.И. 250
НАНОКЛАСТЕРЫ НИКЕЛЯ КАК ЯЧЕЙКИ ПАМЯТИ ПРИ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ ТИПА «ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК»
Редель Л.В. 251
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
Рубина М.С. 253
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА
Скворцов П.А. 254
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Смирнов С.В. 256
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТДИГИДРАТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ
Смирнов И.В. 257
ВЛИЯНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА
Соколов А.А. 258
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ
Сорочкина Е.А. 259
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА, ВЫРАЩЕННЫХ В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Сугатов Е.В. 260
ВЛИЯНИЕ ПИРОГЕННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА
Сыч Е.Е. 261
ПОДАВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ, ВЫЗВАННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ БАРИЯ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ
Таланов МВ 262
КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ БИОПОЛИМЕР – ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ, АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ ГРАНУЛАМИ
Тетерина А.Ю. 263
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА
Тимофеева А. А. 264
МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНЫЕ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАНЫ $ZNO – BI_2O_3$ С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ
Федоров С.В. 266
СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ХИТОЗАНА
Федотов А.Ю. 267

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ ЖЕЛЕЗА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР
Фолманис Ю. Г. *268*
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХИТОЗАНА И ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА В ПРИСУТСТВИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ
Фомин А.С. *269*
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BIFEO_3$/TB, DY, HO, ER, TM, YB, LU
Хасбулатов С.В. *270*
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ЕЁ ПЛОТНОСТЬ, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
Холдеев К.И. *272*
ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ $CE_{0,09}ZR_{0,91}O_2$/MGO-AL_2O_3
Хрущёва А.А. *274*
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ХЛАДОЕМКОСТЬ ГАДОЛИНИЯ
Чжан В.Б. *275*
ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВА PD-IN-RU В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ
Чистова Т.В. *276*
ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ
Шашкеев К.А. *278*
МИКРОСТРУКТУРА ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1300° С
Шевцов С.В. *279*
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНОГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
Шорников Д.П. *280*
О ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК ОТ РАЗМЕРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ
Шуба А.В. *282*
СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» **285**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА
Антонова Е.В. *286*
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СЛОЯ ОСАЖДЕННОГО НАНОПОРОШКА ПО ВЫСОТЕ РЕАКТОРА ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
Асташов А. Г. *287*
СВС-ЭКСТРУЗИИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TI-AL-C
Бажин П.М. *289*
ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭДС ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ ТИТАН-УГЛЕРОД
Баринов В.Ю. *290*
РАЗРАБОТКА НА ОСНОВЕ МЕТОДА СВЕТЛОГО ПОЛЯ В ОТРАЖЁННОМ СВЕТЕ АЛГОРИТМОВ АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЕКАНИЕМ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ
Быков Р.П. *291*
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ NI-CD
Вальнюкова А.С. *293*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СВЯЗУЮЩЕГО АЛЮМОИТТРИЕВОГО СОСТАВА
Варфоломеев М.С. *294*
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
Воробьева М.И *295*
СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В НАНОСОСТОЯНИИ
Гарбузова А.К. *297*
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ КЕРАМИКИ
Гасими М.С. *299*
КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
Гребенников И.С. *301*
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ
Григоренко А.В. *301*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДСК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИСКЕРНЫХ СТРУКТУР
Грызунов А.М. *303*
ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ FE-CO-NI
Датий К. А. *305*

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ШИХТЫ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОРОШКА КАРБИДА ХРОМА
Дюкова К.Д. 305
ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕССОВОК ИЗ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ ЦИНКА И СЕРЫ
Евстратов Е.В. 307
ВИБРАЦИОННОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ СТЕКЛОМАССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ
Ерин Д.Ю. 309
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Казбанова А.В. 310
ПЕРЕСТРОЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКТОКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА В ГИДРОКСИАПАТИТ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА
Карпихин А.Е. 312
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И НАНОУГЛЕРОДА
Коцарева К.В. 313
МЕЗОПОРИСТЫЕ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЕ ТАНТАЛОВЫЕ ПОРОШКИ
Крыжанов М.В. 315
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА
Крылов А.И. 317
СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА
Кузнецова В.В. 318
РАЗРАБОТКА МЕДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ДЛЯ ПРОПИТКИ МАТЕРИАЛОВ ИЗ УГЛЕГРАФИТА
Лещинская К.В. 319
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФУЛЬВАТОВ
Литвин В.А. 321
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ В СВС-РЕАКТОРЕ
Лысенков А.С. 322
ВЛИЯНИЕ ВИДА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ЭТАНОЛА
Мальцев И. А. 324
ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА CU60-TA40
Малютина Ю.Н. 326
ЛИТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ: AL_2O_3 – CR_2O_3 X ZRO_2, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ
Милосердов П.А. 327
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИХТОВОЙ ЗАГОТОВКИИ И ФОРМУЕМОСТЬ МАТЕРЕИАЛА НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА
Михеев М.В. 328
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ RUAL ИЗ ОБРАБОТАННЫХ В АТТРИТОРЕ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ RU + AL.
Морозов А.Е. 330
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЦИНКА И СЕРЫ
Петров Е.В. 332
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЫЧНОМ И ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ СИСТЕМ С ДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ
Порталов М.Н. 333
УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА И ДИБОРИДА ТИТАНА В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АМПУЛАХ СОХРАНЕНИЯ
Сайков И.В. 335
РАСШИРЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ W, CU, AL_2O_3 И TIO_2, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР-ЖИДКОСТЬ-КРИСТАЛЛ
Синайский М.А. 336
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ УГЛЕЙ
Строгова А.С. 338
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ТЕРМОЛИЗА ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ
Сыченко Д.В. 340
СИНТЕЗ И ГОРЯЧАЯ ШТАМПОВКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА FE_3AL ИЗ ПОРОШКОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ
Толочина А.В. 342
ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПЕЧАТИ ВЫПЛАВЛЯЕМЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ БИОКЕРАМИКИ
Тютьков Д.А. 344
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА FE-26CR-16CO
Устюхин А.С. 345

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕДИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Фадеев А.А. *346*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ УГЛЕРОДА
Федотов М.А. *348*
ПЕРЕСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ
Хлопицкий А.А. *349*
РАЗРАБОТКА БЕЗГАЗОСТАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ
Черничкин Е.Е. *350*
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ
Чижиков А.П. *351*
УЛУЧШЕНИЕ ВАРОЧНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТРОНЦИЙ-АЛЮМО-СИЛИКАТНОГО СИТАЛЛОВОГО СТЕКЛА ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ
Шелаева Т. Б. *352*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОРОШКЕ TiO_2, ПОЛУЧЕННОМ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ
Шоков В. О. *354*
СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ» **356**
КОМПЛЕКСЫ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА (II) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ
Абдуллаева Ф.А. *357*
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ (ОД) УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА
Асадов С.М. *358*
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГЕМАТИТА (A-FE_2O_3) В ЖЕЛАТИНЕ
Балуян Т.Г. *359*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ZNO
Блинов А.В. *360*
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
Блинова А.А. *361*
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $YBACO_{2-Y-Z}FE_YCU_ZO_{6-\Delta}$
Брюзгина А.В. *362*
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СУЛЬФИДА МЕДИ(II) НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ЧАСТИЦ
Булгакова А.В. *364*
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНОЙ И ПРИМЕСНЫХ ФАЗ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА
Вербенко И.А. *365*
ХИМИЧЕСКОЕ ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ZNO КАК СПОСОБ ИНЖЕНЕРИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ
Вохминцев К.В. *366*
СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ
Ву Тхи Лиен *368*
ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ SM-CA-FE-CO-O
Галайда А.П. *369*
НЕПРЕРЫВНЫЙ МИКРОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА
Герасина Ю.С. *371*
ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $LA_{2-X}SR_XNI_{1-Y}FE_YO_{4\pm\Delta}$
Гилев А.Р. *373*
ВЫРАЩИВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С РЕЗКИМИ P-N-ПЕРЕХОДАМИ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ
Горский А.А. *375*
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
Денисова А.Г. *376*
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ SM-BA-CU-FE-O И SM-SR-CU-O
Дерябина К.М. *378*
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИТРАТНОАММОНИЙНОКАЛЬЦИЕВЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ
Дехканов З.К. *379*
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО МОНОКРИСТАЛЛА $(K_X(NH_4)_{1-X})_9H_7(SO_4)_8\ H_2O$
Дмитричева Е.В. *381*
ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЕГО ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ
До Тхюи Май *383*

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УКРЕПЛЕННОГО ТЕХНОГЕННОГО ГРУНТА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА КАРЬЕРНЫХ ДОРОГ
Егоров Г.В. *385*
СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ $EUCL_2 \cdot (THF)_2$ В ТГФ
Елисеева С.М. *387*
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА (II) И ЕГО ГЕКСАГИДРАТОМ
Зиновьева Е.Г. *388*
УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ SM_2O_3 - SRO - FE_2O_3
Зубаткина Л.В *389*
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ХЛОРСИЛАНОВ ПО РЕАКЦИИ КТАЛИТИЧЕСКОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА
Иванов А.С. *391*
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТА СТРУКТУРЫ MFI НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ГИДРОКОНВЕРСИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
Исаева Е.А. *392*
МЕХАНИЗМ КАТАСТРОФИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ
Климашин А.А. *393*
ОКСОГИДРОКСОФОСФАТЫ ТИТАНА(IV) – СОРБЕНТЫ ДЛЯ НАДЕЖНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ
Корнейков Р.И. *394*
ХАРАКТЕР ПРОВОДИМОСТИ И ПРИРОДА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В $MEMOO_4$ {ME=CA, SR}
Котенёва Е.А. *396*
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ SM-SR-CO-O:СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ
Маклакова А.В. *397*
РАЗРАБОТКА ПОЛИРУЮЩИХ ТРАВИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БРОМВЫДЕЛЯЮЩИХ РАСТВОРОВ H_2O_2 – HBR ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ С ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА
Маланич Г.П. *397*
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ B-GA_2O_3 ИЗ СОБСТВЕННОГО РАСПЛАВА В САПФИРООВМ ТИГЛЕ
Маслов В.Н. *399*
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕННЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО РАЗЖИЖИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ
Мозговой Г.В. *400*
ТЕТРАЭДРАЦИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ СИСТЕМЫ AG2SE–CDSE–SNSE–SE
Мороз Н.В. *401*
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ $SMBACO_{2-X}FE_XO_{6-\Delta}$ (X=0; 0.6): ДЕФФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
Мычинко М.Ю. *402*
ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ
Науменко О.В. *403*
ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ
Некрасов В.М. *404*
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
Немзорова М.А. *406*
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ B–OH
Огарков А.И. *408*
ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $BACO_{1-X-Y}Y_XME_YO_{3-D}$
Рудик В.В. *409*
СКОРОСТЬ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА СПИРТА
Рыбин В.В. *411*
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
Садыков Х.А. *413*
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА
Сипягина Н.А. *414*
СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОРМ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА
Спиридонов А.М. *414*
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДА $BA_3IN_2O_5F_2$
Тарасова Н.А. *415*
СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $EUBACO_{1.9}O_{5.4}$
Телегин С.В. *416*

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ
Тепанов А.А. 418
ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК IN_2S_3 И IN_2SE_3 И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ
Туленин С.С. 419
ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CDS – PBS С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННООБМЕННОГО СИНТЕЗА
Форостяная Н.А. 421
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Храменкова А.В. 423
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ SIO_2 – СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР SIKA®VISCOCRETE® 20HE В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
Чебакина В.К. 424
ЭФФЕКТЫ КЛАСТЕРОНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОРАБОТКИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ
Чепкасов И.В. 426
АНИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ СОНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
Чиркова Д.В. 429
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ SIO_2 – СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР SIKA®VISCOCRETE® 20HE В ПРИСУТСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
Шведова М.А. 430
ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПАРКЕНТСКОГО ПРОЛЮВИАЛЬНОГО ЛЁССА
Шерматов Ж.З. 432
СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ» 434
О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ
Абакумов С.А. 435
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ТИТАНА В АРГОНОДУГОВОЙ ПЕЧИ
Алекберов З.М. 436
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ПО ПРОДУКТАМ ПЛАВКИ ОТХОДОВ МЕДНО-БЕРИЛЛИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ
Алекберов З.М. 437
ВЛИЯНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПРОЧНОСТЬ ЛИТОСВАРНЫХ НЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ
Александров А.А. 438
РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ FE-NI, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН
Александров А.А. 439
ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛЕ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ РАФИНИРОВАНИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ
Алпатов А.В. 441
ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕМ ОБЖИГЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
Анисонян К.Г. 442
ГЕТЕРОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ НАНОФАЗ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА
Анучкин С.Н. 444
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. 446
СОЛЯНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА И СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ
Валеев Д.В. 448
К ВОПРОСУ О ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НОВОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
Гончаров К.В. 449
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ AL_2O_3 И $MGAL_2O_4$ С ПАВ-СЕРОЙ В МОДЕЛЬНОМ РАСПЛАВЕ FE-S
Гренев Н.Ю. 449
СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАЛЛЬНЫХ РУД
Грехов А.П. 451
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ МЕДИСТОЙ ПЛАВКИ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦИНКА, СВИНЦА, ОЛОВА И МЕДИ
Грудинский П.И. 452

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ДИОКСИДНОМАРГАНЦЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНЫХ РАСТОВРАХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ЦИКЛИРУЕМОСТЬ В ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ
Гусева Е.С. 453
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОЛЕСНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РАСКИСЛЕНИЯ
Демин К.Ю. 455
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРГАНЕЦ- И ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕНТАБЕЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ
Жданов П.А. 455
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ
Журавлева О.Е. 456
ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ В АВТОКЛАВЕ
Заблоцкая Ю.В. 457
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД
Загвоздин В.П. 459
УТИЛИЗАЦИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧУГУНА И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ
Зиновеев Д.В. 460
ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
Иканина Е.В. 460
ВАРИАНТ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ
Имидеев В.А. 462
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ВСТАВОК ДЛЯ ВОЗДУШНЫХ ФУРМ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ
Кириллова Н.Л. 463
ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ НАГРЕВЕ
Кирпичев Д.Е. 464
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ШЛАКОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ, РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
Комолова О.А. 466
СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КРЕМНИСТО-ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ
Копьёв Д.Ю. 467
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ОТХОДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ
Курбанов Р.Р. 468
АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИОДИДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ НА БАЗЕ ПЕЧЕЙ СКБ-5025 И АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ NATIONAL INSTRUMENTS
Лапидус А.О. 469
ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ВОЛЬФРАМА (VI) И РЕНИЯ (VII)
Левчук О.М. 470
СОРБЦИЯ ЦЕРИЯ(III) АМИНО-СУЛЬФО-КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ
Моисенко В. А. 471
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ НЕФЕЛИНОВЫХ И БОКСИТОВЫХ ПУЛЬП ФЛОКУЛЯНТАМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
Нефедьева М.В. 473
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕПЛАВА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА
Предеин В. В. 474
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ТИТАНА НА ОСНОВЕ ИОДИДНОГО ТИТАНА
Радушинский С.М. 475
О КОМПЛЕКСЕ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ
Суворков С.А. 476
СПОСОБ СЖИГАНИЯ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШЛАМОВ ШУБАРКУЛЬСКОГО УГЛЯ
Танашева Н.К. 477
СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА ПИРИТНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ
Тюшняков С.Н. 479
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТАЛЛИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ
Усипбекова Е.Ж. 481
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЫЛИ ДСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА
Хилько А.А. 483

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА
Чепуштанова Т.А. *484*
ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОДНОАТОМНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ
Щелокова Е.А. *486*
СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ» **488**
МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Арышева Г.В. *489*
ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ К ЭРОЗИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В СВЕРХ- И ГИПЕРЗВУКОВЫХ ПОТОКАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЫ
Астапов А.Н. *491*
ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК PBSE ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДОМ
Баканов В.М. *492*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ И МЕДИ
Бекболатова Р.А. *494*
ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА "НИТИНОЛ-ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ИЗ ТАНТАЛА"
Бикбова Г.Н. *496*
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ WO_3 – PB ДО И ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ
Бин С.В. *497*
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СЛОИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ AL-NI ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ
Богданов А.И. *499*
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ «СТАЛЬ СТ.3 – ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕННОЕ ПОКРЫТИЕ (ФБХ 6-2; NANOSTEEL)
Гладких Н.А. *500*
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНЕТИК-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК
Горшков А.Г. *502*
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЯ
Гравин А.А. *503*
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АЛИТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ
Гульцев Е.О. *505*
ОСАЖДЕНИЕ НАНОПЛЕНКИ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТОДНОГО ИСПАРЕНИЯ МАТЕРИАЛА МИШЕНИ
Демин А.С. *506*
СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ Г-AL_2O_3 ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ НОСИТЕЛЯХ ИЗ СПЛАВА ВТ-20
Дробаха Г.С. *508*
ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ TI-CU
Евстропов Д.А. *510*
МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ $\{[(CO_{41}FE_{39}B_{20})_{33.9}(SIO_2)_{66.1}]/[TE_3BI_2]\}_{101}$
Жилова О.В. *511*
ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА ДО И ПОСЛЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ T=473 K
Журавлева С.В. *512*
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ТЕРМООБРАБОТАННОГО В ВАКУУМЕ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ФБХ6-2
Иванников А.Ю. *513*
ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ YSZ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЛОТНЫХ КАТОДОВ LSM, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА И ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА
Калинина Е.Г. *515*
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ИЗНОСОСТОЙКОЙ НАПЛАВКИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ
Капралов Е.В. *516*
ШЛИКЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ, КАК НОВЫЙ СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ
Кириллова О.Г. *517*
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
Константинова Т.А. *519*
ИЗНОСОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР (NI-B)
Лещёв К.А. *520*

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZNO:AG ИОННО-ЛУЧЕВЫМИ МЕТОДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Лядов Н.М. *521*
МИКРОСКОПИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛА
Лядов Н.М. *523*
УПРАВЛЕНИЕ СКОРОСТЬЮ РОСТА ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ
Митин Д.М. *525*
ИССЛЕДОВАНИЕ АБРАЗИВНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ
Морозов А.В. *526*
ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ВОЛЬФРАМА ИМПУЛЬСНЫМИ ПОТОКАМИ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В УСТАНОВКАХ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС
Морозов Е.В. *527*
ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРА
Надарауа К.В. *529*
БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ
Насакина Е.О. *531*
РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНО-СТРУКТУРНЫХ WC-CO КЕРМЕТНЫХ ПОКРЫТИЙ
Радюк А.А. *532*
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК CU-ZN-SN-SE, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ
Ракитин В.В. *534*
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ВВЕДЕНИИ НАНОПОРОШКОВ В ЗОНУ СВАРНОГО ШВА
Силкин А.А. *536*
ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ КАЧЕСТВЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКАМИ НАНОУГЛЕРОДА
Симагин Д.Н. *537*
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК $MG(FE_{0.8}GA_{0.2})2O_{4-\Delta}$ НА ПОДЛОЖКАХ SI
Смирнова М.А. *538*
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛЯХ ПОСЛЕ ИОННО-ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Спрыгин Г.С. *540*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ AL_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ
Степнов А.А. *541*
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЙ
Стручков Н.Ф. *543*
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА
Суровая В.Э. *545*
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЁНОК FEZRN И FETIB, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ С НАГРЕВОМ МИШЕНИ
Теджетов В.А. *547*
МИКРОТВЕРДОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $CO_X(AL_2O_3)_{100-X}$, $CO_X(SIO_2)_{100-X}$, И $CO_X(CAF_2)_{100-X}$
Трегубов И.М. *548*
ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ
Тырышкина Л.Е. *549*
МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ ПЛЁНОК $FE_{77}ZR_7N_{16}$ С НАВЕДЁННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ
Харин Е.В. *550*
ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА CSD НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК $LA_2ZR_2O_7$ И $LA_2HF_2O_7$
Харченко А.В. *552*
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА С ВЫСОКИМ СТРУКТУРНЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ
Шапиев И.М. *553*
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
Шафеев М.Р. *554*
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА
Шевченко Т.Ю. *556*
МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ БОКОВОГО УХОДА ПОД МАСКУ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ТОЛСТОСЛОЙНОМ АНОДИРОВАНИИ AL
Шиманович Д.Л. *558*

СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»..... 561

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЬНЫХ ТРУБ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ
Акопян К.Э......*562*

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ - НИКАЛИНОВ АЦ6Н0,5Ж И АЦ6Н4
Акопян Т.К......*563*

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х18Н10Т
Атаев Ш.О......*565*

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
Богомолов Д.И......*567*

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
Денисов И.В......*568*

ЗВУКОИЗЛУЧЕНИЕ И ЗВУКОИЗОЛЯЦИЯ КОВАНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СТАЛИ
Жумадилова Ж.О......*569*

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРТОВОГО ПРОКАТА
Иванов Д.М......*570*

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИ БЕЗОПРАВОЧНОМ ВОЛОЧЕНИИ ТРУБ
Каргин Б.В......*572*

БЕЗОПРАВОЧНОЕ ВОЛОЧЕНИЕ ТОНКОСТЕННЫХ ТРУБ В БЛОК ВОЛОК
Каргин Б.В......*573*

МИКРОСТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-LA-NI-FE ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Колобылина Н.Н......*575*

ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ-ХРОМ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА
Красноперова Ю. Г......*576*

РАЗВИТИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОРОШКОВОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕН-ХРОМ-ВАНАДИЙ ПРИ ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ
Кутепов С.Н......*577*

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ СТЕРЖНЕВОЙ АРМАТУРНОЙ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ШПАЛ
Семак А.В......*578*

ДИФФУЗИЯ ИЗОТОПА NI63 В ИНТЕНСИВНО ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ СПЛАВЕ CU-CR-HF
Страумал П.Б......*579*

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ОТЖИГОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ И АНИЗОТРОПИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-ПЧ
Харькова М.А......*581*

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ В ЗОНЕ ИЗГИБА ПРИ ПРОФИЛИРОВАНИИ ЛОНЖЕРОННОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ СТАЛИ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ
Хохлов А.В......*581*

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ГЕТЕРОФАЗНАЯ СИСТЕМА FE-6W-5MO-4CR-2V ТРАДИЦИОННОГО СЛИТКОВОГО ПРЕДЕЛА И РЕСУРС ЕЁ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИ ВНЕШНИХ ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ
Цурин Ю.С......*583*

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ CU-CR СПЛАВОВ
Шаньгина Д.В......*584*

ВЛИЯНИЕ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
Штолик Т.Н......*586*

СЕКЦИЯ 9 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»..... 588

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНОМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ
Бирюкова М.И......*589*

НОВАЯ ПОЛИУРЕТАНОВАЯ ЛАКОКРАСОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ
Галкина Н.В......*590*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТРЕХМЕРНО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПАСТИКОВ МАРКИ «ГРАНИ»
Гареев А.Р......*591*

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-(П-ФЕНИЛЕНВИНИЛЕН) – МЕДЬ: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
Горьков К.В. *592*
ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ
Грушевская Е.Н. *593*
ЭЛАСТИЧНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Должников В.С. *595*
ВЛИЯНИЕ ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Жирнов А.Е. *596*
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ АНТИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Зарипов И.И. *597*
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ЭФФЕКТЫ ПРИ ИХ ВКЛЮЧЕНИИ В ЭЛАСТИЧНУЮ МАТРИЦУ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Ильясов Л.О. *598*
СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
Кириллина Ю.В. *599*
ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КАТОД ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
Ковынева Н.Н. *600*
РЕГУЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
Кочеткова А.С. *602*
ВОДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИАКРИЛАТОВ
Кочкина Н.В. *604*
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРНИГРАНИЛИНОВОВОЙ ФОРМЫ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Курбатов В.Г. *605*
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА
Тихонина К.В. *606*
НОВЫЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
Широкова Л.Н. *608*
ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ТЕРМО- И РЕАКТОПЛАСТОВ ВЛАГОЙ НА РАЗВИТИЕ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
Яковлев Н.О. *609*
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ПРОВАЛОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ
Арсенкин А.М. *610*
ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕКАТАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ДЛЯ ДЛИННОМЕРНОГО ПРОДУКТА ИЗ СПЛАВОВ NI-TI
Просвирнин В.В. *611*
КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ СЕРЕБРА
Егоров А.А. *613*
ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ФГА КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ
Антонова О.С. *614*
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EBSD ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИН В СВАРНЫХ ШВАХ
Судьин В.В. *615*
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ ТИПА ЭК181.
Просвирнин Д.В. *617*

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ТЕРМИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ НА КАЧЕСТВО СВАРНОГО ШВА

Абашкин Е. Е.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН, abashkine@mail.ru

Конкурентоспособность предприятий, специализирующихся на создании металлоконструкций в значительной мере зависит от стоимости используемых материалов и затрат на технологический процесс производства. Приоритетным направлением в повышении конкурентоспособности предприятий является использование ресурсосберегающих технологий производства продукции с использованием вторичного сырья. Одной из таких технологий является термитная сварка стальных металлоконструкций. Получение сварного соединения из термитного порошка, используемого в качестве наполнителя в электродной порошковой проволоке, представляется перспективным.

Такой процесс может значительно сократить трудоемкость и себестоимость сварки получением соединения деталей за счет выделения дополнительного тепла экзотермической реакцией.

На качество порошкового наполнителя влияют такие исходные параметры термитной порошка, как: химический состав компонентов, плотность упаковки наполнителя и равномерность распределения компонентов в объеме смеси, фракционный состав продукта.

Для повышения стабильности горения и плотности упаковки по сечению образца требуется использовать вещества приблизительно равных фракций, как алюминия, так и железной окалины. Такие образцы будут иметь более однородный состав шихты, что в последствии повысит плакировочные свойства продукта. Наибольший массовый выход металла достигается при использовании фракции восстановителя более 0,5 мм, а относительное время горения термитной смеси меньше при использовании фракции восстановителя до 0,02 мм. При этом установлено, что мелкая фракция восстановителя (до 0,02мм) имеет большую площадь окисленной поверхности и, следовательно, меньший массовый выход металла. Однако более интенсивный процесс прохождения окислительно-восстановительной реакции наблюдается при использовании формы частиц восстановителя в виде мелкого порошка фракцией до 1 мм. Такое влияние фракционного состава на выходные параметры процесса можно объяснить, количеством оксида алюминия в исходном алюминии, а следовательно и выходом конечного продукта, и площадью соприкосновения в зоне контакте $Al – Fe_2O_3$.

Отсюда следует, что для изготовления термитного наполнителя надо применять приблизительно равные фракции, как алюминия, так и железной окалины. Это ведет к улучшению качества упаковки продукта и стабильности его горения. Рекомендуется придерживаться средних размеров фракционного состава смеси (Al; Fe_2O_3 – 0,315; 0,16 мм.). Он обладает достаточным массовым выходом восстановленного металла и хорошей воспламеняемостью. Использование, химически чистых составных компонентов шихты необходимо для обеспечения наилучшей восстанавливающей и теплотворной способности термитного порошка.

Для определения влияния плотности упаковки на физико-химические процессы протекание экзотермической реакции была проведена серия экспериментов. Целью, работы было определение оптимальной плотности шихты, массовый выход восстановленного металла, протекание экзотермических реакции плакированной и неплакированной термитных шихтах. По результатам исследований установлено, что технологически оправданным представляется плакирование частиц термитного наполнителя в течение 30 мин. По окончании плакирования насыпная плотность стабилизируется на уровне 2,5 кг/м^3; интенсивность горения составляет 20-21 г/сек, а массовый выход восстановленного металла – 49 – 50 %. Увеличение плотности упаковки термитной шихты позволяет не только сократить размеры технологической оснастки, но и повысить массовый выход восстановленного металла из термитной шихты. Наибольший выход металла (до 53 % от массы шихты) достигается при плотности упаковки смеси 3,5 г/см^3. Использование уплотненного наполнителя из плакированной смеси позволяет увеличить выход металла на 6 % в сравнении с использованием неуплотненной термитной смеси и на 8-10 % – с применением неплакированной уплотненной смеси.

Таким образом, теплотворная способность термитной шихты и массовый выход восстановленного металла в ходе реакции определяет эффективность применения экзотермических смесей в производстве, что достигается подбором химического, фракционного состава порошков, технологий их подготовки и степенью уплотнения. Это представляется технологически оправданным

и позволяет увеличить протяженность сварного шва из термитного металла с повышением его качества.

Автор выражает благодарность научному руководителю Сапченко Игорю Георгиевичу за помощь в подготовке материалов работы.

*Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 12-I-П26-02 «Экзотермические реакции в твердотельных смесях в качестве основных созидательных технологий утилизации техногенных образований», 14-III-В-03-004 «Необратимые деформации при сварке конструкций порошковой проволокой с алюмотермитным наполнителем», № 14-III-В-03-008 «Термохимическая активность окислителя и ее роль в процессах высокотемпературного синтеза расплава при формировании физико-механических свойств металлоизделий»

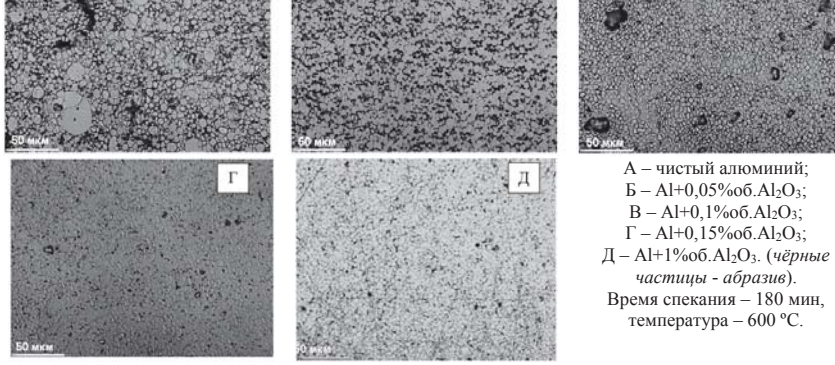
ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ, ПЛОТНОСТЬ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ АЛЮМОКОМПОЗИТОВ

Агуреев Л.Е.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», trynano@gmail.com

Ранее исследовалось влияние наночастиц на различные характеристики композитов и покрытий [1,2]. В настоящей работе были получены композиционные материалы с алюминиевой матрицей, содержащие малые добавки наночастиц оксида алюминия.

На рис. 1 показаны фотографии микроструктуры спечённых композитов с нанодобавками Al_2O_3 и немодифицированного алюминия, спрессованных при 400 МПа с использованием порошка АСД-4. На рис. 1А изображена микроструктура чистого алюминия без добавок наночастиц. Видны аномально выросшие зёрна. На остальных фотографиях можно наблюдать равномерное распределение зёрен алюминия с размером 3-10 мкм. Для сравнения влияния концентраций наночастиц на микроструктуру дана фотография композита с 1%об. наночастиц Al_2O_3 (рис. 1Д). Можно утверждать об одинаковом размере зёрен как при введении 0,05-0,15%об., так и 1% об. Al_2O_3.



А – чистый алюминий;
Б – Al+0,05%об.Al_2O_3;
В – Al+0,1%об.Al_2O_3;
Г – Al+0,15%об.Al_2O_3;
Д – Al+1%об.Al_2O_3. (*чёрные частицы - абразив*).
Время спекания – 180 мин, температура – 600 ºС.

Рис. 1. Фотографии с оптического микроскопа алюмокомпозитов

Исследовалась методом гелиевой пикнометрии плотность алюмокомпозитов, содержащих 0,05, 0,1 и 0,15 об.% наночастиц оксида алюминия, измеренная до и после спекания. На рис. 2 видно, что уплотнение возрастает с увеличением количества добавки.

Изучалась жаростойкость алюмокомпозитов на воздухе при 600 ºС, содержащих 0,5 и 1,5 об.% наночастиц оксида алюминия и спрессованных при различных давлениях 1, 2 и 5 МПа (рис. 3). До начала эксперимента взвешивали пустые, предварительно отожженные при 800 °С, тигли, затем тигли с образцами взвешивали на весах с точностью до 4-го знака после запятой. Общее время выдержки при высокой температуре на воздухе составило 30 часов. После каждой выдержки проводилось взвешивание для дальнейшего нахождения разницы масс (прироста или убыли массы образцов) и построения графиков. Из рис. 3 следует, что с ростом давления прессования существенно

понижается средняя скорость уноса массы для образца, содержащего 0,5 %об. наночастиц. Для образца с 1,5 %об. наночастиц она практически постоянная.

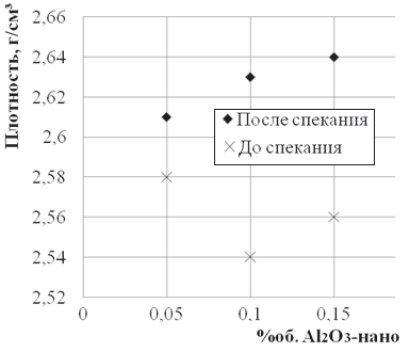


Рис. 2. Зависимость истинной плотности алюмокомпозитов до и после спекания от содержания нанодобавки.

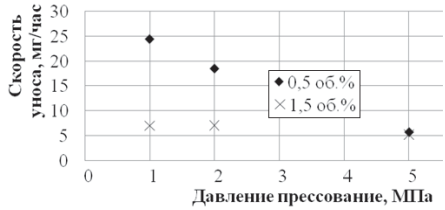


Рис. 3. Зависимость средней скорости уноса от концентрации наночастиц и давления прессования алюмокомпозитов.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям и коллегам: д.т.н., член.-корр. РАН Костикову Валерию Ивановичу, д.т.н. Еремеевой Жанне Владимировне, к.ф.-м.н. Ризаханову Ражудину Насрединовичу, к.т.н. Савушкиной С.В., к.т.н. Ситникову Н.Н., н.с. Казакову В.А.

Литература:

1. Котов А.Н., Агуреев Л.Е., Бармин А.А. и др. Энциклопедия «Новые наукоемкие технологии в технике». Том 30. «Нанотехнологии — новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ» — М: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2011 — 404 стр.

2. Коротеев А.С., Малиновская О.С., Ризаханов Р.Н. и др. Перспективы применения нанотехнологий в ракетно-космической промышленности.//Полёт, №1, 2013.

УВЕЛИЧЕНИЕ ЖАРОСТОЙКОСТИИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ γ - TiAl ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 900^{0}С

Арнаутов Д.О.

Россия, НИТУ "МИСиС", dao93@bk.ru

Выбор темы исследований данной дипломной работы обусловлен острой потребностью машиностроительной, судостроительной и, в первую очередь, авиационной промышленности в создании и использовании новых классов легких материалов, способных работать в условиях высоких температур. Наиболее критичными параметрами, обуславливающих применение новых жаропрочных материалов, являются: временный предел прочности, отнесённый к плотности, а также жаростойкость и термостойкость.

По этой причине наиболее перспективными материалами являются сплавы на основе γ–TiAl. Однако их жаростойкость при температурах более 700 °С и стойкость к тепловым ударам являются неудовлетворительными.

В связи с вышеизложенным основной целью работы являлось установление перспективности применения метода микродугового оксидирования (МДО) для увеличения жаростойкости и термостойкости сплавов на основе γ–TiAl.

Было установлено, что только при получении методом МДО относительно тонких покрытий (до 21 мкм), имеющих высокую пористость, значительно увеличивается термостойкость (приблизительно в 7 раз) и жаростойкость (более чем в 1.5 раз) сплавов на основе γ–TiAl. При этом усовершенствован механизм послойного роста (чередование слоев на основе Al_2O_3 и TiO_2) оксидного покрытия как на сплаве не прошедшем, так и прошедшем предварительное МДО. Показано, что наибольший эффект от микродугового покрытия достигается на легированном Nb и Mo сплаве на основе γ–TiAl.

Таким образом, показана перспективность применения методом МДО для увеличения температуры, при которой могут функционировать жаропрочные изделия из сплавов на основе γ–TiAl.

Научный руководитель работы – Ракоч А.Г.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ НИТИНОЛА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Баикин А.С.

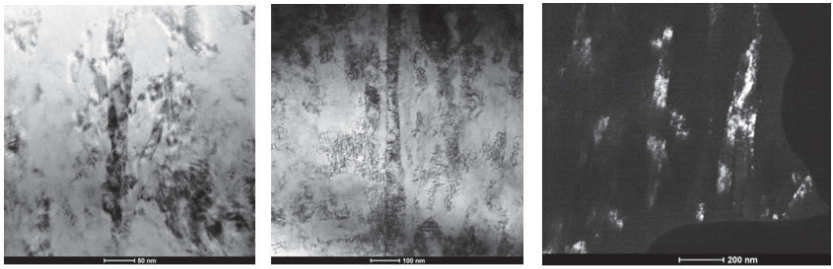
Россия, ИМЕТ РАН, baikinas@mail.ru

Медицинские изделия из нитинола получили широкое распространение в области эндоваскулярной хирургии [1]. Однако проблема достижение увеличения срока службы имплантата и его биосовместимости требует дальнейших исследований. Актуальным путем решения данной проблемы является получение наноструктурного нитинола, который будет обладать, предположительно, улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. Одним из возможных методов получения его является метод интенсивной пластической деформации [2-7]. В данной работе приведена технология создания наноструктурной проволоки из нитинола.

Для получения проволоки использовались титан марки ВТ1-00 (чистота 99,65-99,70%) и никель марки Н-0 (чистота 99,9%).

Изготовление проволоки осуществлялось в несколько этапов. В начале сплавляли титан и никель в слитки массой 30 г в семилуночном медном водоохлаждаемом поддоне в электродуговой вакуумной плавильной печи LK-8 с не расходуемым электродом в среде аргона при давлении 1,5 атм. Далее в этих же условиях полученные слитки сплавлялись на кольцевом поддоне в единый слиток массой 210 г. Следующим этапом являлся гомогенизирующий отжиг в вакуумной горизонтально-шахтной печи. Затем слиток подвергался деформации на прокатных станах дуо и кварто, ротационной ковке на ротационно-ковочной машине Muller. Из полученных заготовок на волочильных машинах ВМ-3000 и ВМ-1000 получали готовую проволоку.

Наноструктура полученной проволоки подтверждалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 1). На светлопольных и темнопольных изображениях ПЭМ (рис.1) можно видеть, что зерна нитинола напоминают нановолокна, имея размер поперечного сечения в пределах 30-70 нм, а продольного – микрометры.



а) б) в)

Рис. 1. Светлопольные (а,б) и темнопольные (в) изображения ПЭМ деформированных зерен и скоплений дислокаций.

Работа выполнена при поддержке РФФИ проекта № 14-08-31772мол_а.

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, перспективыразвития, 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., KazanthevD.Yu., Mikhrin V.V., Maleeva N.A., Nadtochya A.M., Petrov V.N., Shmidta N.M., Yakimov E.B. Surfacemonitoringof HEMT structures // SuperlatticesandMicrostructures, 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, д.т.н. А.Г. Колмакову, Б.А. Гончаренко и к.т.н. М.А. Севостьянову.

АНАЛИЗ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОКОМПАКТИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Байдышев В.С.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, bayd.vs@gmail.com

Одними из наиболее производительных и экономичных методов синтеза ультрадисперсных нанопорошков металлов являются взрывные методы позволяющие создавать высокие значения термодинамических параметров (температуру, давление) за короткое время. Исходный продукт подвергают ударно-волновому сжатию и нагреву, а затем полученные в результате взрыва наночастицы разлетаются и, взаимодействуя с окружающей газовой средой, быстро охлаждаясь, образуют ультрадисперсный порошок заданного состава. Так синтезируют, например, наночастицы Al, Mg, Ti, Zr, Zn с размером зерна от 5 до 10 нм, также получают ультрадисперсный порошок Al_2O_3, где преобладают частицы размером меньше 3 нм. Далее для получения нанокомпактированных материалов используется прессование с последующим высокотемпературным спеканием [1]. Естественно, что при таком способе создания компактированного наноматериала, частицы, составляющие его основу, содержат многочисленные дефекты упаковки, к основным из которых относятся вакансии. Исследования плотности компактированных образцов показали, что общая степень разупорядоченности структуры такого материала в результате наличия различного рода дефектов составляет от 5 до 30%. Несомненно, что данные единичные дефекты и их комплексы могут оказать существенное влияние на формирование внутреннего строения наноматериала на атомном уровне, поэтому основной целью работы было изучение влияния степени разупорядоченности нанокомпактированного алюминия на формирование кристаллической структуры в процессе термообработки с использованием имитационных методик компьютерного моделирования. Для решения поставленной задачи был исследован нагрев составляющих наноматериал отдельных кластеров Al диаметром D 3 - 4 нм с различным процентным содержанием единичных вакансий и их агломератов.

В качестве способа моделирования был выбран метод молекулярной динамики. При вычислении сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (TB-SMA) [2 4] с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно. Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [3 5]. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени h = 1 фс. Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения. В качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК кластеры алюминия, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки.

Для создания структуры с заданной степенью разупорядоченности из начального кластера случайным образом удалялось некоторое число атомов. Исследовались кластеры, в которых процент удаленных атомов (вакансий) составлял 5%, 10%, 20%, 25% и 30%, что соответствует реальным металлическим наноматериалам получаемым методом компактирования. Для каждого случая фиксированного значения вакансий рассматривался ансамбль кластеров. Все кластеры релаксировались при начальной температуре T = 60 K в течении 1нс, затем осуществлялся нагрев с шагом по температуре 10 K, и временем выдержки 0,5 нс.

По результатам проведенного моделирования был сделан вывод, что количество вакансий равное 5% приводило к появлению в структуре кластера небольших дефектных областей даже при T = 60 K. С увеличением температуры размер этих областей увеличивался, хотя в целом кластеры сохраняли исходную ГЦК структуру.

При числе вакансий 10 % в случае размера D=3 нм стабильной оставалась ГЦК структура с некоторым нарушением укладки атомных плоскостей. При увеличении размера кластеров до D=4 нм,

лишь в 20 % случаев в результате нагрева формировалась идеальная ГЦК структура, в 60 % формировалась бездефектная ГЦК структура с плоскостью двойникования и в 20 % в структуре наблюдались тройные стыки, которые существовали до температур 350-460 К, дальнейшее нагревание приводило к построению ГЦК структуры с плоскостью двойникования.

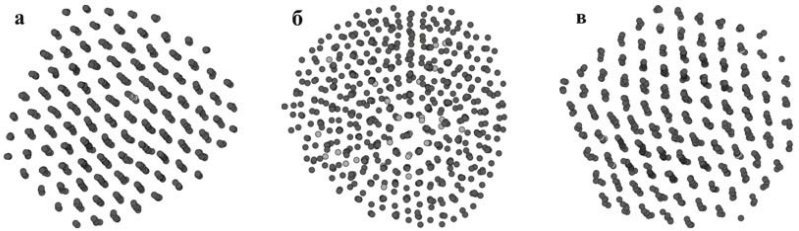


Рис. 1. Кластеры Al диаметром D = 3нм. а) декаэдрическая структура, б) икосаэдрическая структура, в) двойникование в ГЦК структуре

При увеличении количества вакансий до 20%, на этапе релаксации примерно 30% кластеров сохраняли первоначальную ГЦК структуру, а 70% формировали аморфноподобную структуру. В кластерах размером D=3 нм дальнейшее нагревание приводило к формированию различных типов кристаллических структур (см. рис.1). Так, в 10% случаев при температуре Т=100 К формировалась декаэдрическая (Dh) структура. В 40% случаев в температурном интервале Т = 240-440 К образовывалась икосаэдрическая модификация. В остальных 50% случаев наблюдалась ГЦК фаза. В случае кластеров размером D=4 нм в 60% случаев при температурах Т=140-260 К стабилизировалась Dh конфигурация, а в остальных 40 % при температурах Т=200-300 К ГЦК структура с плоскостью двойникования.

При числе удаленных атомов 25% и 30% на этапе релаксации все кластеры формировали аморфноподобную структуру. Увеличение разупорядоченности кластеров до 25%, приводило к увеличению структур с декаэдрической и пентагональной симметрией, причем для кластеров размером D=3 нм в температурном интервале Т=60-220 К в 30% кластеров стабилизировалась Dh структура (рис.1 а), а в температурном интервале Т = 220-340К в 50% кластеров формировалась Ih структура (рис.1 б). Тем не менее, несмотря на то, что начальное состояние было аморфноподобным в 20% случаев в интервале температур Т = 160-240К формировалась бездефектная ГЦК структура с двойникованием (рис.1 в). При увеличении диметра кластера до D=4 нм в 60 % при температурах Т=400-500К стабилизировалась Dh структура, в 30 % при температуре Т=100-150 К ГЦК структура имеющая тройные стыки, и в 10 % при температуре Т=250-300 К формировалась дефектная Ih структура.

В случае наибольшего числа вакансий равного 30% для кластеров D=3 нм вероятность формирования икосаэдрической структуры увеличивалась до 60%, а вероятность образования декаэдрической модификации уменьшилась до 10 %. Для кластеров диаметром D=4 нм с вероятность 40 % реализовывалась Dh структура, с вероятность 20 % Ih структура.

Таким образом, проведенное моделирование методом молекулярной динамики процесса нагрева кластеров Al содержащих от 5 до 30% вакансий, показало, что в разупорядоченных нанокластерах диаметром D=3-4 нм возможно формирование структур с пентагональной симметрией, в отличие от бездефектных структур, где при таком размере частицы более стабильным является ГЦК построение. Выявлено, что для кластеров размером D=3 нм увеличение числа вакансий приводит к увеличению кластеров с икосаэдрической симметрией, а для кластеров диаметром D=4 нм к увеличению структур с декоэдрической симметрией. Формирующиеся кластеры с пентагональной симметрией в большинстве случаев имеют дефектные структуры.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 13-02-98006-р_сибирь_а.

Библиографический список

1.Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. - М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

2.Cleri, F. Tight-bindinding potentials for transition metals alloys / F Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B 48, 1993. – с. 22.

3.Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / Nose S. // J. Phys. Chem. 81, 1984. – с. 511.

УПРОЧНЕНИЕ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКОЙ

Барабонова И. А.

Россия, Тверской государственный технический университет, barabonova_ia@mail.ru

Быстрорежущие стали, наряду с твердыми сплавами, являются основными инструментальными материалами в производстве металлорежущего инструмента высокой производительности. К основным свойствам быстрорежущих сталей относятся твердость (не менее 62 HRC), теплостойкость (не менее 620 ºС), предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) и ударная вязкость (КС). Эти свойства определяют как производительность процесса резания, так и круг обрабатываемых материалов. Требуемый комплекс механических, технологических и эксплуатационных свойств в быстрорежущих сталях формируется благодаря легированию сильными карбидообразующими компонентами – вольфрамом, молибденом, хромом, ванадием и сложной технологии упрочнения, заключающейся в закалке с высоких температур 1230 … 1280 ºС и последующего трехкратного отпуска при температуре 560 ºС. Так как быстрорежущие стали, изготовленные по стандартной технологии, содержат в структуре крупные эвтектические карбиды размером 10-15 мкм, то преждевременный выход из строя инструмента часто происходит из-за выкрошивания крупных карбидов в режущей кромке инструмента. Повышение стойкости металлорежущего инструмента, изготовленного из быстрорежущих сталей ледебуритного класса возможно с применением лазерной обработки.

Одним из наиболее перспективных путей повышения эксплуатационных свойств инструментальных материалов является создание поверхностных и приповерхностных слоев, с градиентами по составу, структуре и свойствам. Газолазерная резка (ГЛР) наплавленной быстрорежущей стали является не только разделительной, но и упрочняющей операцией, так как происходит повторная закалка в поверхностных слоях реза. Известно, что при газолазерной резке между зоной закалки и основным металлом образуется переходная зона (рис. 1), в которой возможно снижение твердости из-за процессов распада мартенсита. Объёмный высокотемпературный отпуск после лазерной закалки нежелателен, так как он может привести к дальнейшему разупрочнению переходной зоны. В настоящей работе предлагается после газолазерной резки выполнение лазерного отпуска, который обеспечит локальный нагрев поверхностных слоев стали на требуемую глубину.

Для проведения исследований на заготовки из низколегированной конструкционной стали 30ХГСА выполняли наплавку порошковой проволокой с химическим составом, близким к быстрорежущей стали Р2М8. Полученные биметаллические пластины разрезали на лазерном комплексе Bysprint 2 фирмы Bystronic. Сразу после лазерной резки выполняли лазерный отпуск непрерывным лазерным излучением на автоматизированном лазерном комплексе АЛТКУ – 3. Комплекс состоит из многоканального (40 лучей) CO_2-лазера с мощностью выходного излучения 3 кВт и технологического поста с пятью координатами манипулирования лучом и двумя координатами манипулирования обрабатываемой деталью.

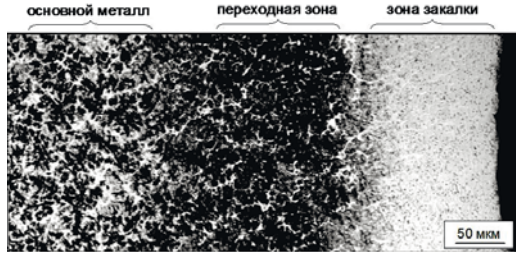


Рис. 1 Микроструктура наплавленной быстрорежущей стали Р2М8 в характерных зонах лазерного воздействия. Оптическая микроскопия

Расчет максимально достижимой глубины лазерного отпуска z на оси пучка лазерного излучения выполняли по следующему аналитическому выражению:

$$z = \left(\frac{4at}{\pi}\right)^{1/2} \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max}},$$

$T_{\max}$ и $T_{\min}$ – максимальная и минимальная температуры нагрева на требуемой глубине; a – температуропроводность обрабатываемого материала, м^2/с; t – время действия источника тепла.

Значение температуры T_{max} ограничивали точкой A_{c1}.. T_{max} = 815 ºС. T_{min}= 540ºС, это нижняя граница рекомендуемых температур для предварительно закаленной стали, при которой происходят процессы дисперсионного твердения.

На рис. 2 представлены результаты расчета максимально достижимой глубины отпуска z. Скорость сканирования луча v = 0,01…0,03 м/с, радиус пятна лазерного излучения на обрабатываемой поверхности r = 0,001…0,006 м (Линии – расчет, точки – эксперимент).

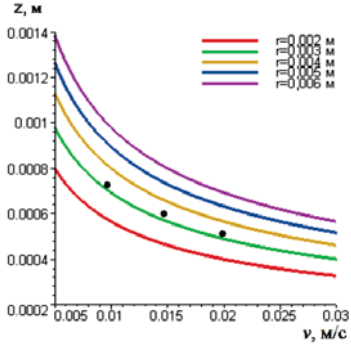


Рис. 2. Расчетные значения максимально достижимой глубины отпуска z, м.

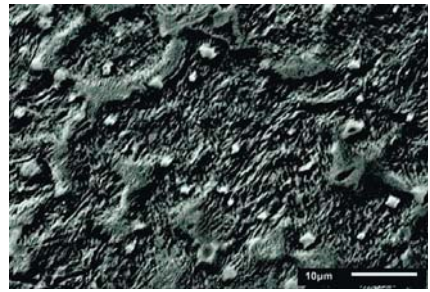


Рис. 3. Микроструктура наплавленной быстрорежущей стали после лазерного отпуска

Анализ данных рис. 2 показал, что выполнение лазерного отпуска на требуемую глубину возможно на различных режимах. Выбор нужных режимов лазерной обработки необходимо осуществлять в соответствии с технологическими возможностями используемых лазерных комплексов. В работе лазерный отпуск выполняли с помощью непрерывного излучения CO_2 лазера, на режимах, обеспечивающих максимальное дисперсионное упрочнение мартенсита в закалённом слое при отсутствии разупрочнения в переходной зоне (Мощность лазерного излучения P = 0,5 кВт, скорость сканирования v = 0,015 м/с, радиус пятна r = 3 мм). Микроструктура наплавленной быстрорежущей стали после лазерной закалки и лазерного отпуска быстрорежущей стали Р2М8 представлена на рис. 3. Структура – мартенсит, остаточный аустенит и карбиды. В результате выполнения лазерного отпуска микротвердость стали возросла на 200-250 МПа, что свидетельствует о прохождении процессов дисперсионного твердения в быстрорежущей стали.

Заключение. Применение для быстрорежущей стали лазерной закалки обеспечивает в оплавленной зоне растворение крупных карбидов, и получение структуры высоколегированных твердых растворов мартенсита и аустенита. Последующим лазерным отпуском устраняется остаточный аустенит, и протекают процессы дисперсионного твердения. Для более эффективного упрочнения быстрорежущей стали рекомендуется после лазерной резки выполнять многократный лазерный отпуск. Инструмент, упрочненный данным способом, будет обладать повышенным комплексом эксплуатационных свойств, снижается риск преждевременного выхода его из строя из-за выкрошивания крупных карбидных включений в режущей кромке.

Автор работы благодарен научному руководителю доценту Афанасьевой Л.Е. и профессору Зубкову Н.С. за необходимые консультации и помощь в проведении исследований.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТА НА СОПРОТИВЛЕНИЕ КОНТАКТНОЙ УСТАЛОСТИ СТАЛЕЙ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ КАЧЕНИЯ

Белоусов А.В.

Россия, Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Центральный научно-исследовательский институт Черной металлургии им. И.П. Бардина», iqs12@yandex.ru

Методом испытаний на контактную выносливость изучают способность материала сопротивляться контактной усталости (появление трещин, выкрашивания). Так как часть сплавов работает в условиях действия трения качения, то необходимо проводить испытания, условия которых близки к условиям работы материала. Целью настоящей работы является разработка методики и

специальной установки, с помощью которой проводятся испытания на контактную выносливость образцов.

Исходя из выше изложенного, основной задачей работы являлось повышение достоверности экспериментальных данных, полученных при проведении испытаний на контактную выносливость. Внешний вид испытательного стенда представлен на рис. 1.

Испытания заключаются в обкатке плоских образцов 1 расположенными между ними шариками 2, которые распределены равномерно по радиусу обкатки с помощью сепаратора. Охлаждение образцов (рис. 2) обеспечивается внешним обдувом образцов 1 и сепаратора 2 с шариками 3. Для ввода воздуха в зону испытаний к стаканообразному выступу пятки 4 приварен штуцер 5 с ниппелем 6 на шланг. Выходит воздух из отверстий 7, выполненных по всей цилиндрической поверхности выступа пятки.

Испытания материалов на контактную выносливость проводят на испытательном стенде ЧМ.01.00.000. Общая схема испытаний приведена на рис. 2.

Для шариков число циклов $N_ц$ удваивается, т.к. каждый шарик обкатывает два образца.

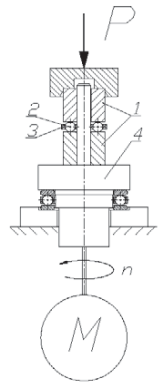
Разработанное оборудование (экспериментальный стенд для испытаний) и методика позволили провести сравнительные испытания на контактную выносливость сталей 110Х18М, 95Х18, 60Х13С, 8Х4В9Ф2. Испытаниям были проведены на образцах без химико-термической обработки и на образцах, после химико-термической обработки в среде компримированного азота.

Исследования контактной выносливости проводили согласно разработанной методике на опытных образцах формы кольца Д=40 мм,d=20 мм, h=5 мм. Образцы были обработаны на твердость 59-61 HRC (без ХТО) и 63-64 HRC (ХТО). Шарики использовали стандартные твердостью 65 HRC.

На основании сравнительных испытаний на контактную выносливость сталей 110Х18М, 95Х18, 60Х13С, 8Х4В9Ф2 установлено, что после проведения химико-термической обработки в среде компримированного азота стали выдерживают при одинаковых контактных напряжениях в 2-6 раз большее число циклов нагружения в зависимости от величины действующих контактных напряжений.



Рис. 1. Испытательный стенд



1 – образец,
2 – шарик,
3 – сепаратор,
4 - обкатной вал

Рис. 2. Схема испытаний на стенде

Выводы.

1.Разработан испытательный стенд и методика проведения испытаний на контактную выносливость в условиях скольжения шариков по плоской поверхности.

2. Проведены сравнительные испытания образцов из подшипниковых сталей 110Х18М, 95Х18, 60Х13С, 8Х4В9Ф2. Показано, что подшипниковая сталь после химико-термической обработки в среде компримированного азота обладает в 2-6 раз более высоким сопротивлением контактно-усталостным разрушениям.

Выражение благодарности

Автор доклада выражает благодарность за помощь и содействие в написании доклада следующим сотрудникам:

1. Директор института качественных сталей (ИКС) ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», д.т.н. Филиппов Г.А.;

2. Ведущий научный сотрудник ИКС ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», к.т.н. Белоусов Г.С.

Список использованной литературы
1. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с.
2. Терентьев В.Ф. Циклическая прочность металлических материалов. Нооовосибирск: Изд-во НГТУ, 2001. – 106 с.
3. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. – Новосибирск: Наука, 1986. – 216 с.
4. Школьник Л.М. Методика усталостных испытаний. – М.: Металлургия, 1978. – 304 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕМПФИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СТАЛИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ГОРЯЧЕЙ КОВКИ

Бестаев А.Ш.
Республика Казахстан, Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, bestaev_almat@mail.ru

Создание демпфирующих сталей и сплавов на основе железа улучшит условия труда, работоспособность работающих именно в металлургических и машиностроительных предприятиях, повысит срок службы машин и механизмов.

В связи с этим актуальным является обоснование и разработка легированных демпфирующих сплавов для деталей, работающих в режиме соударений.

При прочих равных условиях детали из сплавов с повышенными демпфирующими свойствами более надежны при вибрационных и ударных нагружениях, чем изготовленные из обычных стандартных конструкционных материалов. Повышенные демпфирующие свойства сплавов обеспечивают быстрое затухание свободных колебаний, значительно снижаются амплитуды вынужденных резонансных колебаний, резко падают напряжения в материалах, уменьшается чувствительность материала к надрезам, и другим технологическим воздействиям.

Во многих отраслях промышленности наблюдается усиливающая тенденция развития, которую можно охарактеризовать при помощи понятия «облегченных жестких конструкций». С этой точки зрения, конструкции из листового металла, благодаря их прочности, малому весу и хорошей технологичности изготовления, экономичны и технологичны. Однако переменные нагрузки, инерционные силы, толчки, удары вызывают корпусный шум в металлах. От конструкторов требуется создание малошумных металлических конструкций. Эффективным способом снижения корпусного шума является повышение входного импеданса, т.е. вибросопротивления в месте возбуждения: это может производиться за счет крепления добавочных грузов или за счет ребер жесткости. Однако детали часто находятся не в силовом потоке, а подвергаются скоростному возбуждению, т.е. в местах соединения они колеблются с частотой колебания силовых структур. В этом случае увеличение массы и повышение жесткости не дает эффекта, а в некоторых случаях конструкции с повышенной жесткостью являются более шумными.

При этом актуальной проблемой остается создание сплавов с повышенными демпфирующими свойствами с низким содержанием легирующих элементов, что положительно сказывается на их стоимости. Такими материалами являются сплавы железа с углеродом (стали и чугуны). Стали и чугуны – самые распространенные конструкционные материалы, из которых изготавливается большинство конструктивных элементов машин и механизмов, работающих в режиме соударений.

Одной из поставленных задач данной работы является разработка новых демпфирующих металлических материалов на основе железа. В связи с этим путем добавления легирующих элементов (хрома до 3,43%) в химический состав была разработана сталь с повышенными демпфирующими свойствами.

Химический состав стали Ст.1 следующее: C – 0,43%; Cr – 3,40%; Si – 0,22%; остальное - Fe. Исследуемые стали выплавляли в открытой индукционной печи и разливали в слитки массой 11 кг. Слитки сталей подвергали ковке. Ковку слитков осуществляли в интервале температур: 1150-1100 ^{o}C (начало ковки) и 950-900^{o}C (конец ковки). Нагрев слитков под ковку осуществляли в газовых печах. Ковку производили на молоте с весом падающих частей 350 кг. После ковки прутки отжигали по режиму загрузка в печь при температуре 400^{o}C, нагрев до 850^{o}C, выдержка 2 часа и дальнейшее охлаждение на воздухе.

Легирование кремнием повышает температуры закалки на 60-75 ^{o}C. В этом случае легирование абсолютно не изменяет твёрдость сталей после закалки с указанных температур, которая определяется содержанием углерода.

Ударная вязкость стали Ст.1 при твердости 48 HRC равна на KCU=2,10 Дж/м^2. А температура нагрева и вязкость исследуемой стали при пределе текучести 100кг/мм^2: при нагреве 490^{0}С имеет ударную вязкость 4,6 Дж/м^2.

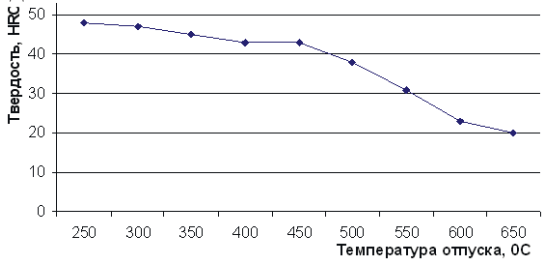


Рис. 1. Твердость стали Ст.1 в зависимости от температуры отпуска

Определяем демпфирующие свойства стали Ст.1. Для исследования демпфирующих свойств стали использовали устройству для исследования материалов по звукоизлучению [1].

Относительное рассеяние и внутреннее трение определяли расчетным путем.

Логарифмический декремент этого сплава определяли следующим образом [2, 3]:

$$\delta = \frac{1}{n}\ln\frac{A_0}{A_n} = \frac{1}{45}\ln\frac{93}{69} = 0.026 \qquad (1)$$

где A_o - начальная, максимальная амплитуда звукового импульса;

A_n - конечная, минимальная амплитуда звукового импульса;

n - число импульсов на экране осциллографа.

Относительное рассеяние:

$$\psi = 2\delta = 0.052 \qquad (2)$$

Внутреннее трение [2, 3]:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{\psi}{2\pi} = \frac{0.052}{2\pi} = 0.008 \qquad (3)$$

Многие авторы в основном исследовали демпфирующие свойства сталей и сплавов на основе железа после термической обработки. В основном были замечены, что демпфирующие свойства во многих случаи повышается после закалки за счет мартенситных структур. Но экспериментальные данные показывает, что параметры ковки, температура и коагуляция карбидов и обеднения твердого раствора при легировании хромом тоже влияет на демпфирующие свойства сплавов.

Список литературы

1. Жумадилова Ж.О., Сулеев Д.К., Утепов Е.Б. Инновационный патент №22198 KZ. Устройство для исследования материалов по звукоизлучению / опубл. 15.01.2010, Бюл.1.

2. Zh.O. Zhumadilova. Development of damping multiple alloyed steels. Monograph. LAP. LAMBERT Academic Publishing. Saarbrucken, Germany. Printed in the USA, U.K. 2011. 138p.

3. Zh.O. Zhumadilova. Defining mechanisms damping of steels. Modern Science: Problems and Perspectives. International Conference. Volum 4. Las Vegas, NV, USA. April 15, 2013. ICET International Center for Education & Technology, USA. 306 p.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность доктору Ph.D, доценту Жумадиловой Жанар Оразбеккызы за постоянное участие, помощь в постановке задач исследований и ценные консультации во время выполнения и написания работы.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Боголюбова Д.Н.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, bogdarya@bk.ru

Изучено влияние температуры деформирования (300…500 °С) при одноосном растяжении со скоростью 10^{-3} $с^{-1}$ на характеристики механических свойств сплава АК 8 (сплав состава 1: 3,8%Cu; 0,6%Si; 0,7%Mg; 0,2%Zn; Al - основа) и сплава, аналогичного состава, не содержащего медь, имеющую гранецентрированную кубическую кристаллическую ГЦК(К12) решетку, (сплав состава 2:

0,05%Cu; 0,6%Si; 0,7%Mg; 0,2%Zn; Al - основа) , предварительно отожженных при 500 °С в течение 1, 2, 3 ч. Зависимости предела прочности сплавов от температуры испытания приведены на рис. 1 и 2.

Из рисунков 1 и 2 видно, что увеличение температуры деформации приводит к монотонному уменьшению предела прочности, независимо от исходного состояния материала. Установлено, что при всех исследованных температурах деформации значения предела прочности сплава АК 8 превышают уровень $\sigma_в$ сплава, не содержащего медь.

Для анализа влияния меди на свойства сплавов двух составов, построили сетчатую диаграмму с нормированными величинами. Построенная диаграмма, отражающая влияние меди на механические свойства сплавов двух составов, приведена на рис. 3.

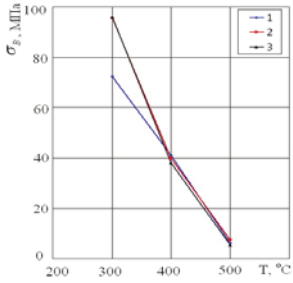


Рис. 1. Влияние температуры деформации на предел прочности сплава состава 1: 1 - отжиг 500 ˚С, 1 ч; 2 - отжиг 500 ˚С, 2 ч; 3 - отжиг 500 ˚С, 3 ч

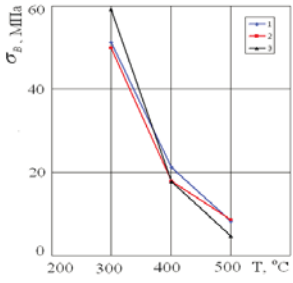


Рис. 2. Влияние температуры деформации на предел прочности сплава состава 2: 1 - отжиг 500 ˚С, 1 ч; 2 - отжиг 500 ˚С, 2 ч; 3 - отжиг 500 ˚С, 3 ч

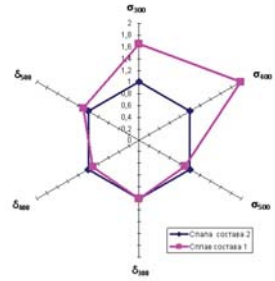


Рис. 3. Сетчатая диаграмма механических свойств сплавов составов 1 и 2

Проанализировав полученную диаграмму, можно отметить, что наличие меди повлияло на прочность сплава состава 1. Видно, что предел прочности сплава, содержащего медь (состав 1) при всех температурах деформации выше, чем у сплава состава 2.

Упрочнение твердого раствора при низких температурах (300 °С, 400 °С) связано с наличием кластеров и зон предвыделений упрочняющих фаз, а также и зон Гинье-Престона, которые образуются в областях скоплений дислокаций, формируя эффективные барьеры для их скольжения, повышая тем самым предел прочности. При этом основная масса этих предвыделений обладает решеткой, когерентной твердому раствору.

Дополнительным эффектом, влияющим на прочность, является стойкость сплавов к рекристаллизации. Развитие рекристаллизации, в том числе и динамической, может приводить как к измельчению зерна, так и, в случае рекристаллизации на месте или собирательной – к резкому укрупнению зерен. Установлено, что в исследуемых сплавах процессы разупрочнения, происходящие при горячей деформации и снижающие прочность, контролируются поперечным скольжением и переползанием дислокаций, приводящим к образованию субзеренной структуры. Рекристаллизация может развиваться также и по механизму миграции границ зерен. В результате одновременного развития рекристаллизации по различным механизмам происходит формирование смешанной структуры, состоящей из мелких и крупных зерен. Такая смешанная структура сплавов, состоящая из зерен различной дисперсности, характеризуется бимодальными гистограммами распределения зеренной структуры по размерам, что влияет на разупрочнение металлических сплавов и способствует проявлению экстремальных эффектов в металлических системах [1]. При этом за счет уменьшения площади границ зерен может резко увеличиваться зернограничная концентрация охрупчивающих примесей, что также может приводить к снижению прочности сплава.

Литература

1. Гвоздев А.Е., Колмаков А.Г., Сергеев Н.Н., Боголюбова Д.Н. Процессы разупрочнения и их природа при горячей деформации алюминия и меди и их сплавов // Материаловедение, 2014, №6.

Работа выполнена по научной теме 1840 в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания.

Выражение благодарностей. Выражаю благодарность научному руководителю профессору д.т.н. Сергееву Н.Н., а также доценту к.т.н. Тихоновой И.В. и профессору д.т.н. Гвоздеву А.Е.

В работе участвовали студенты гр. 621131 Новикова В.В. и Маркелов А.Н., гр. 650101 Казакова А.В. и Булатуков В.А факультета Технологий и бизнеса ТГПУ им. Л.Н. Толстого.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА ПРИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni_3Al С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

Булахтина М. А.

Россия, ИМЕТ РАН, m_sm@inbox.ru

В современных энергетических и теплотехнических устройствах, авиационных и стационарных газовых турбинах ответственные высокотемпературные детали изготавливают из высоколегированных многокомпонентных жаропрочных никелевых сплавов. Высокая жаропрочность, термическая стабильность и надежность эксплуатации в сложных условиях при температурах 950-1050ºС как зарубежных, так и отечественных суперсплавов, определяется их гетерофазной структурой, представляющей собой твердый раствор на основе γ-Ni, упрочненный 50-70 об. % дисперсных частиц γ′-Ni_3Al. Потолок рабочих температур $t_{раб}$ как литейных так и порошковых сплавов (~1050ºС) определяется их разупрочнением при указанных температурах прежде всего из-за уменьшения объемной доли вторичных выделений γ´-Ni_3Al вследствие повышения растворимости γ′-Ni_3Al фазы в γ-Ni матрице, а также огрубления не растворившихся частиц γ′-$Ni_3Al_{вт}$ вследствие развития диффузионных процессов при высокотемпературной работе деталей. Некоторое повышение $t_{раб}$ до 1075-1100ºС, а также замедление диффузионных процессов в объеме и на межфазных границах в жаропрочных никелевых сплавах достигаются увеличением суммарного содержания (до 18-22 ат.%) тугоплавких металлов, таких как вольфрам, молибден, тантал, рений и даже благородных металлов, таких как рутений, иридий и др. Это приводит к росту стоимости сплавов и, что особенно плохо, росту их плотности до 8,6-9,2 г/см^3 [1]. Утяжеление двигателя неизбежно ведет к уменьшению отношения тяги к весу, увеличению нагрузки на ротор (на диски и лопатки) и, следовательно, снижению срока службы и другим неблагоприятным последствиям. Следует также отметить, что легирование тугоплавкими металлами не устраняет основную причину разупрочнения никелевых суперсплавов при высокотемпературной работе – уменьшение объемной доли вторичных выделений Ni_3Al вследствие резкого повышения её растворимости в Ni-матрице. В связи с этим ведутся исследования направленные на разработку новых, более легких и жаропрочных сплавов, в частности на основе интерметаллидов.

Литейные сплавы на основе интерметаллида γ´-Ni_3Al являются перспективными легкими жаропрочными и жаростойкими материалами нового поколения, предназначенных для работы при температурах до 1200-1250ºС длительно и до 1300ºС кратковременно [2]. Одним из эффективных способов улучшения их физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик, ответственных за повышение ресурса и надежности рабочих лопаток и других ответственных деталей горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД) и повышение эффективности ГТД, является совершенствование технологических процессов их производства. Прежде всего, это касается процессов выплавки этих сплавов и получения деталей с более совершенной монокристаллической структурой.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу характера изменения структуры и свойств сплава на основе интерметаллида γ´-Ni_3Al, монокристаллы которого выращены высокоградиентной направленной кристаллизацией (ВГНК) с разными градиентами кристаллизации.

Для проведения исследований, в качестве базового, был выбран известный сплав на основе интерметаллида γ´-Ni_3Al типа ВКНА-1В, экономно легированный тугоплавкими металлами (W и Mo) и микролегированный присадками РЗЭ (~0,015 масс.% La). Химический состав сплава, масс.% (ат.%): Ni — осн.; Al 8,6(17,26); Cr 5,7(5,94); Mo 3,1(1,75); W 3,5(1,03); Ti 1,6(1,81); C 0,03(0,14). Содержание примесей, масс.%: S 0,005; P 0,005; Pb 0,001; Bi 0,0005; Sn 0,003; Sb 0,003. Шихтовые заготовки сплава выплавляли в вакуумной индукционной печи (ВИП) с основной футеровкой. После контроля химического состава литые прутки переплавляли в ВИП для последующей ВГНК (температурные градиенты кристаллизации G = 60 и 150°С/см, скорость кристаллизации V = 10 мм/мин). Монокристаллические образцы сплава получали с тремя кристаллографическими ориентациями (КГО): <001>, <011> и <111>. При выплавке и последующей ВГНК в сплаве формируется ячеисто-дендритная структура (рис. 1), представляющая собой первичные выделения γ´-фазы на основе Ni_3Al, которые окружены дендритами эвтектики. Дендриты имеют двухфазное строение (рис. 1 б, г, е): выделения γ-фазы (твердый раствор на основе Ni) равномерно распределены в γ′-матрице и образуют сетку прерывистых прослоек.

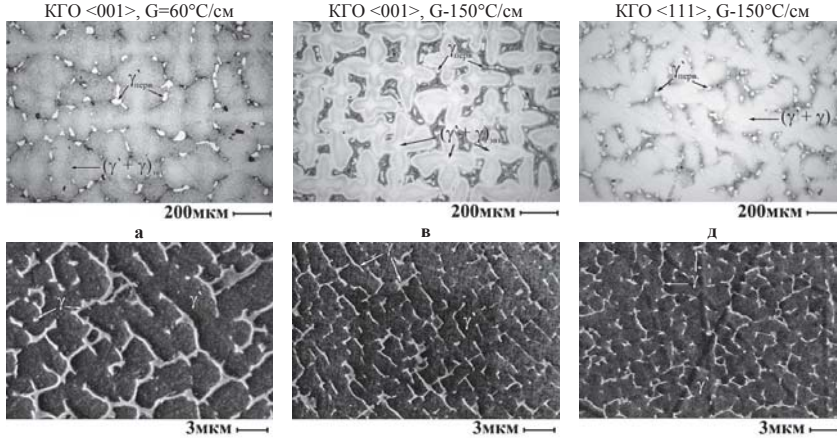


Рис. 1. Структура монокристаллов в поперечном сечении сплава ВКНА-1В с КГО <001> (а-г), <111> (д, е), G = 60°C/см (а, б) и 150°C/см (в-е) при R = 10 мм/мин.

Проведенное исследование структур сплавов методами оптической и электронной микроскопии показало что увеличение градиента кристаллизации с G=60°C/см до G=150°C/см (в 2,5 раза) приводит к измельчению всех структурных составляющих в 2-3 раза, морфология и взаимное расположение структурных составляющих от градиента кристаллизации не зависят.

Изучение влияния градиента кристаллизации на свойства сплавов в интервале температур 20-1150°С показало, что механические свойства (временное сопротивление, предел текучести, удлинение) монокристаллов сплава типа ВКНА-1В зависят как от кристаллографической ориентации, так и от градиента кристаллизации. При всех температурах и КГО характеристики прочности монокристаллов, полученных с G = 150°C/см на ~ 10% выше, чем полученных с G = 60°C/см. Способность к равномерной деформации (δ) сохраняется примерно на одинаковом уровне для обоих градиентов кристаллизации.

С повышением температуры испытания независимо от градиента кристаллизации монокристаллов сохраняется аномальная температурная зависимость предела текучести (и прочности) монокристаллов с КГО <001> и <011>: повышение до максимума (750-100 МПа) при 800-900ºС, а затем его снижение до 360-440 МПа при 1100ºС. Монокристаллы с КГО <111> имеют максимальные пределы прочности и текучести при комнатной температуре (в 1,5-2,5 раза выше). Предел текучести в интервале температур 20-900ºС монокристаллов с КГО <111> меняется незначительно (в пределах 680-645 МПа), а предел прочности плавно понижается. При температуре 1150ºС значения предела прочности колеблются в интервале 345-373 МПа, а предела текучести в интервале 324-355 МПа для монокристаллов со всеми КГО.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-12133 офи_м и научной школы (№ НШ-6207.2014.3).

Литература:

1. Каблов Е.Н., Петрушин Н.Е., Светлов И.Л. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы. // Труды международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С.Т. Кишкина. М. ВИАМ. 2006. С. 39-55.

2. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Бунтушкин В.П., Казанская Н.К., Базылева О.А. Особолегкие жаропрочные наноструктурированные сплавы на основе Ni_3Al для авиационного двигателестроения и энергетического машиностроения. // Вопросы материаловедения, №2 (54) 2008 г. с.85-93.

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

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ УПРОЧНЕНИЯ НА СВОЙСТВА И ТИРБОЛОГЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Быков П.А.

Россия, ИМЕТ РАН, pavel_imet@mail.ru.

Эффективным способом регулирования свойств алюмоматричных КМ является многоуровневое упрочнение, включающее полиармирование матриц ex-situ и in-situ фазами разной природы размерами от микронного до наноуровня, и дисперсионное твердение матричных сплавов при последующей термической обработке.

В настоящем исследовании оценивали совместное влияние упрочняющих частиц карбида кремния микронного размера, интерметаллидных фаз, образующихся непосредственно при изготовлении КМ в результате реакций in-situ между матричным сплавом и реакционно-активными добавками металлических порошков, и дополнительно введенных нанопорошков SiC на процессы трения и упрочнение КМ.

В качестве матричных материалов выбраны промышленные алюминиевый порошок и алюминиевый сплав АЛ25 (АК12М2МгН), упрочненные включениями интерметаллидов, частицами керамики Al_2O_3, TiC, SiC, а также модифицированные наноразмерными тугоплавкими частицами.

В таблице 1 приведены данные о составах образцов и режимах совмещения.

Для формирования в матрице интерметаллидных in-situ фаз в расплав вводили порошки Ti размером ≤300 мкм. Наноразмерные добавки SiC вводили на носителе из Al-гранул. Смешивание компонентов и механохимический синтез проводили в планетарной мельнице Retsch PM400. Из порошковых смесей готовили брикеты, которые вводили в расплав АЛ25 при температуре 750 ºС и выдерживали 10 мин. для формирования блочных интерметаллидов Al_3Ti

Таблица 1

Образцы для испытаний

№ п/п	Матрица	Наполнитель (лигатура)	Режим совмещения	Обработка компонентов*)
1	Al	10%SiO_2	T=600ºC, прессование	-
2		10%Al_2O_3	T=600ºC, прессование	-
3		1,5%C	T=450ºC, экструзия	-
4		3%MoS_2	T=300ºC, экструзия	-
5		4% CuS	T=300ºC, экструзия	-
6	АЛ25	12,5% (Al+22,5%Ti_{300})**)	T=750ºC, tвыд = 10мин	МА
7		14,5%брикет(Ti+28,5%SiO_2)	T=750ºC, tвыд = 10мин	МА
8		13,5%брикет(Ti+14,3%$SiC_{0,040}$)	T=750ºC, tвыд = 10мин	МА
9		8%брикет(Ti+14,3%$SiC_{0,017}$)	T=750ºC, tвыд = 10мин	МА
10		9%брикет(Ti+50%$SiC_{0,040}$)	T=750ºC, tвыд = 10мин	МА
11		5%брикет(Al+30%SiO_2+10%TiH_2)	T=750ºC	МА
12		5%брикет(Al+30%SiO_2+10%TiH_2)	T=750ºC	-
13		5%брикет(Al+7,5%BN+7,5%Al_2O_3+ 5%TiH_2)	T=750ºC	МА

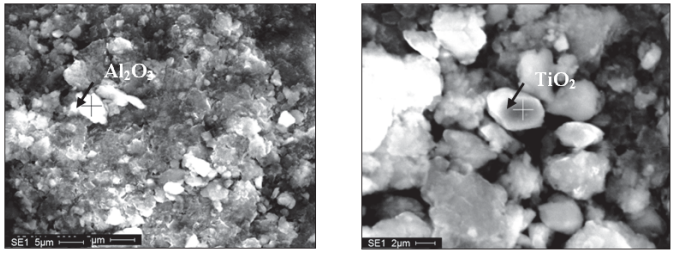
Примечание: *) МА - механическая активация порошков

**) в скобках состав брикетов

Проводили металлографическое исследование структуры образцов КМ, измеряли твердость НВ. Трибологические испытания образцов КМ проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: палец (КМ) против диска (контртело) из закаленной стали 45 (HRC≥63). Диаметр пальца - 6,3мм. Радиус установки пальца - 17 мм, скорость испытания (0,37 м/с). испытания проводили в непрерывном режиме при нагрузках 7, 11, 15, 19, 23Н. Время испытаний при каждой нагрузке составляло 10 мин. Потерю массы образцов фиксировали после полного цикла испытания взвешиванием образцов на аналитических весах. Испытания проведены на воздухе при температуре 20±1ºС и влажности 60±4%. Силы трения фиксируются с помощью тензодатчика. Коэффициент трения записывается и обрабатывается с помощью компьютера.

Металлографические исследования показали, что образцы, полученные методом порошковой металлургии, состоят из гранул матрицы, окруженных армирующими частицами или частично внедренных в гранулы при обработке в аттриторе. Поры, несплошности по границам зерен не

обнаружены. Литые образцы КМ на базе сплава АЛ25 имеют структуру, характерную для неравновесных условий затвердевания: дендриты α-Al, окруженные эвтектическими прослойками, содержащими кристаллы Si, армирующие керамические частицы и интерметаллиды. Введение в состав КМ TiH_2 заметно диспергирует структуру и увеличивает площадь на поверхности шлифов, занятую эвтектиками. Металлографические исследования показали, что исходные и механоактивированные частицы существенно отличаются по форме. В исходной шихте преобладают частицы в виде глобул, а после механоактивации частицы имеют неправильную деформированную форму (рис.1). Кроме того, наблюдаются наноразмерные частицы, форма которых близка к сферической. Предварительная механическая активация порошков практически не сказывается на дисперсности литой структуры.



а б

Рис. 1. Частицы Al_2O_3 (а) и TiO_2 (б) в порошке Al–7,5%BN–7,5%Al_2O_3–5%TiH_2 после механоактивации при t=19 мин.

Результаты трибологических испытаний показали, что в выбранном диапазоне нагружения коэффициент трения образцов весьма мало меняется с ростом осевой нагрузки, что говорит о преимущественном характере механизма изнашивания – окислительном. У образцов с алюминиевой матрицей явно выражено время приработки, достигающее 300-800 с, в то время как у образцов на основе сплава АЛ25 длительность приработки заметно меньше. В процессе испытаний оценивали стабильность процесса трения. Максимальный разброс значений коэффициента трения наблюдали у образцов на основе алюминиевой матрицы, что свидетельствует о развитии явления stick-slip в процессе трения и негативно сказывается на интенсивности изнашивания материала. Введение сухих смазок уменьшает разброс значений коэффициента трения.

Результаты измерения твердости показали, что упрочнение КМ определяется в основном уровнем прочности матричного сплава и объемным содержанием высокопрочного наполнителя. Такие добавки, как графит, MoS_2 и CuS_2 не увеличивают твердости КМ.

Автор выражает благодарность научному коллективу лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов (№10).

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Cu-Li

Вершинина Е.Н.

Россия, ФГУП «ВИАМ», Helen_ok07@mail.ru

В данной работе были исследованы особенности структуры и свойств листов из сплавов системы Al-Cu-Li, в зависимости от соотношения основных легирующих элементов (Cu и Li), микродобавок Ag, Sc, Zr, Zn, Mg, режимов термической обработки и правки растяжением.

Испытания на определение механических свойств при растяжении, ударной вязкости и вязкости разрушения проводили на образцах холоднокатаных листов толщиной 2,5±0,3 мм после различных режимов термической обработки, с применением правки растяжением после закалки и без нее.

Установлено, что повышенными значениями вязкости разрушения $K_c^y \geq 68$ МПа$\sqrt{м}$ (В=100 мм) при сохранении достаточных прочностных характеристик $\sigma_в \geq 540$ МПа, $\sigma_{0,2} \geq 510$ МПа, обладают листы из сплавов системы Al-Cu-Li с микродобавкой Sc, характеризующиеся преимущественно нерекристаллизованной структурой. На листах с повышенным содержанием Mg, имеющих полностью рекристаллизованную структуру с равноосными зернами размером 20-40 мкм, получены более низкие значения вязкости разрушения и показатели прочности ($K_c^y \geq 57$ МПа$\sqrt{м}$ при В=100 мм, $\sigma_в \geq 530$ МПа,

$\sigma_{0,2} \geq 495$ МПа). Для всех исследованных сплавов правка растяжением увеличивает величину предела прочности на 30-120 МПа, предела текучести на 55-145 МПа, в зависимости от состава сплава.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Колобневу Н.И. и консультантам к.т.н. Хохлатовой Л.Б. и к.т.н. Оглодкову М.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Власова Д.В.

Россия, Московский Государственный Технический Университет имени Н.Э. Баумана (МГТУ им. Баумана), vlasova-dari@list.ru

Актуальной научно-технической задачей современного машиностроения является снижение габаритно-весовых параметров деталей и элементов конструкций, решение которой позволяет существенным образом повысить эксплуатационные показатели изделия в целом. Использование многослойных металлических материалов дает возможность значительно увеличить ресурс деталей и конструкций, работающих в условиях высоких температурно-силовых нагрузок с одновременной экономией дорогостоящих легирующих элементов. Производство подобных материалов путем прокатки является наиболее эффективным и экономичным по сравнению с другими методами, такими как, например, горячее прессование. Наряду с известными слоистыми материалами, имеющими в структуре ограниченное количество слоев, перспективна технология получения многослойных материалов листового сортамента, состоящих из сотен и тысяч слоев с толщинами субмикро- и нанометрического диапазона.

Образование прочного соединения при горячей прокатке, как известно, обусловлено протеканием диффузионной сварки между составляющими многослойного материала в твердом состоянии под воздействием высокой температуры и давления. Дополнительным фактором, влияющим на строение межслойной границы, является соотношение прочностных и пластических характеристик материалов, составляющих многослойную композицию [1].

Однако, образование общих зерен в материалах, обладающих истинно ламинарной структурой, является недопустимым из-за нарушения регулярного расположения слоев с различным типом решеток, делающего невозможным постепенное утонение слоев деформацией прокатки. Решение этой задачи открыло бы возможность синтезировать многослойные конструкционные материалы с заданным уровнем свойств, в частности, с высокими значениями ударной вязкости и трещиностойкости [2].

Учитывая, что получение многослойного материала сопровождается повторением циклов нагрева и деформирования [3], можно ожидать, что нарушение ламинарного строения, обусловленное фазовой либо структурной перекристаллизацией, должно проявиться именно в высокотемпературной области [4]. Поэтому актуальной является задача исследования диффузии легирующих элементов в многослойных материалах при циклическом высокотемпературном нагреве.

В качестве основных объектов исследования были выбраны многослойные материалы, полученные методом горячей прокатки по технологическому маршруту [5] и прошедшие два полных технологических цикла. Исходные заготовки были составлены из попеременно чередующихся слоев сталей толщиной 0,5 мм каждый. Составы исследуемых композиций: 08Х18+08Х18Н10, У8 + 08Х18Н10, У8 + 08Х18, 08кп + 08Х18Н10, 08кп + 08Х18.

Анализ послойного распределения легирующих элементов, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA TS 5130, показал, что наблюдается активная диффузионная подвижность легирующих элементов, которая возрастает с увеличением градиента концентрации на межслойной границе многослойного материала [6]. В частности установлено, что наиболее подвижным легирующим элементом в исследованных композициях, участвующим в направленном диффузионном перемещении через межслойные границы, является хром. При этом диффузия хрома, происходящая вследствие высокотемпературного деформационного воздействия на многослойный материал, не приводит к протеканию структурной перекристаллизации на межслойных границах. Выравнивание концентрации хрома по сечению происходит при проведении как первого, так и второго технологического цикла. Наряду с этим установлено, что диффузия таких элементов как никель, марганец, кремний является менее выраженной, что может быть следствием малой концентрацией данных элементов в структурных составляющих многослойных материалов.

Для анализа структурного строения исследуемых материалов был применен метод микрорентгеноспектрального анализа, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа. В качестве основных объектов исследования были выбраны композиции, которые при анализе структуры с помощью световой и растровой электронной микроскопии демонстрировали ламинарное строение с четко выраженными границами слоев. Образцы исследуемых композиций прошли первый технологический цикл и были прокатаны до толщины от 10 до 2 мм. Из полученных образцов в направлении перпендикулярном направлению проката были изготовлены металлографические шлифы, структура которых выявлялась химическим травлением.

Для анализа каждой композиции в поперечном сечении шлифа выбирались произвольные участки составляющих исходной заготовки, и проводилось определение химического состава отдельного слоя.

В частности, при исследовании послойного распределения основных легирующих элементов в композициях, находящихся в исходном горячекатаном состоянии, было проанализировано не менее 7 спектров различных участков многослойного материала, наиболее характерные из которых приведены на рисунках.

По результатам проведенного анализа были построены концентрационные профили распределения легирующих элементов в каждом из слоев исследуемой композиции.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.т.н., доценту Андрею Ивановичу Плохих, за помощь при работе над данной темой.

Список используемых источников:

1. Pozuelo M., Carreno F., Cepeda-Jimenez C.M., and Ruano O.A. Effect of Hot Rolling on Bonding Characteristics and Impact Behavior of a Laminated Composite Material Based on UHCS-1.35 Pct C // Metallurgical and Materials Transactions A. vol.39, № 3 P. 666-671.
2. Микляев П.Г., Нешпор Г.С., Кудряшов В.Г. Кинетика разрушения. - М.: Металлургия, 1979. - 279 с. 15
3. Колесников А. Г, Мечиев Ш. Т., Панова И. Ю. Состояние и перспективы применения многослойных металлических заготовок // Заготовительные производства в машиностроении. - 2008. - №1. - С. 42-43. 16
4. Суханов Д.А. Деградация структуры многослойных сталей при высокотемпературном нагреве // Сб. науч. трудов НГТУ. - Новосибирск, 2001. № 3 . - С . 109-114. 18
5. Колесников А.Г., Плохих А.И., Комиссарчук Ю.С., Михальцевич И.Ю. Исследование особенностей формирования субмикро- и наноразмерной структуры в многослойных материалах методом горячей прокатки // МиТОМ.–2010.– № 6.–С. 44–49 Плохих А. И., Власова Д. В., Ховова О. М., Полянский В. М.

Исследование влияния диффузионной подвижности легирующих элементов на стабильность структуры многослойных металлических материалов //Наука и образование: электронное научно-техническое издание. – 2011. - № 11, Эл № ФС 77 – 30569, № гос. регистрации 0421100025, страница размещения: http://technomag.edu.ru/doc/262116.html.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВАХ FE-CR-CO С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОБАЛЬТА

Вомпе Т.А.

Россия, ИМЕТ РАН, tvompe@gmail.com

Магнитотвёрдые сплавы на основе системы Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта представляют повышенной интерес для промышленного освоения с экономической точки зрения. 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 [1, 2]. Особый интерес появился к производству магнитотвердых материалов Fe-Cr-Co методами порошковой металлургии, который связан с возможностью производства изделий сложной формы, а также с перспективой использования существующих резервных мощностей предприятий-производителей постоянных магнитов.

Цель данной работы изучить фазовые превращения в магнитотвердых сплавах Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта методами дилатометрического анализа, измерением намагниченности насыщения и твердости HV30 для применения полученных данных для оптимизации режимов термической и термомагнитной обработки сплавов.

Изучение фазовых превращений в сплавах при нагреве и охлаждении проводили с помощью дилатометрического метода на высокотемпературном дилатометре DIL 402 C7G производства фирмы NETZSCH Geraetebau GmbH (Германия). Образцы нагревали со скоростью 10 °C/мин в интервале температур от 20 °C до 1300 °C при постоянном продувании аргона со скоростью 75 мл/мин.

Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, расположенной в непосредственной близости от образца.

Для изучения были изготовлены порошковые образцы: Fe-28%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si, Fe-24,6%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si и Fe-25%Cr-7,5%Co (в масс. %). Для приготовления использовали промышленные порошки высокой чистоты. Смешивали осуществляли в турбулентном смесителе С2.0, компактирование 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. Значения абсолютной плотности получали путем деления массы прессовок на объем, определяемый геометрическими характеристиками, которые измерялись с помощью микрометра с ценой деления 0,01 мм. Точность измерения плотности составляла ~0,3 %. Относительная плотность вычислялась посредством деления абсолютной плотности на значение теоретической. Сырые прессовки имели относительную плотность 77,3-83,1 %. 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 99,0-99,8 %. Химический состав образцов контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра с волновой дисперсией ARL OPTIM'X фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария).

Закалку образцов проводили от температуры 1300 °С в воде для получения однофазного состояния. Термическую обработку проводили в отпускных муфельных печах. В зависимости от времени отпуска определяли намагниченность насыщения в поле 1250 Э на гистерезисографе УИ.ФИ-400\5-003, измеряли твердость HV30 методом Виккерса на универсальном твердомере фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments марки DIGI-TESTOR 930.

Результаты дилатометрического исследования были получены в виде температурной зависимости относительного удлинения образцов:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0},$$

где L – длина образца при температуре T, L_0 – при температуре начала эксперимента (20 °С).

Сравнение полученных критических точек при нагреве и охлаждении показало их заметное различие, т.е. температурный гистерезис (рис. 1).

Было показано, что кобальт повышает температуру начала высококоэрцитивного распада, а температура Кюри α-твердого раствора снижается с увеличением содержания Cr.

Результаты дилатометрических исследований сопоставимы с результатами измерения намагниченности насыщения и твердости сплава HV30 (рис. 2). Установлен интервал существования однофазного α-твердого раствора для исследуемых сплавов. Определена температура начала расслоения α-твердого раствора. Для сплава Fe-24,6%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si она составляет 660 °С.

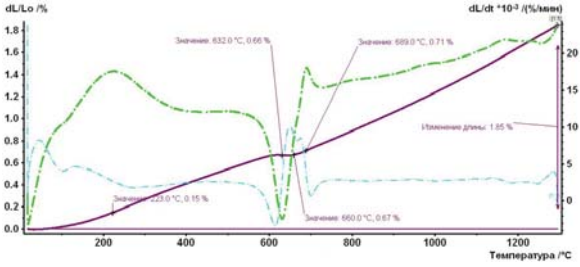


Рис. 1. Дилатограмма магнитотвердого сплава Fe-24,6%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si

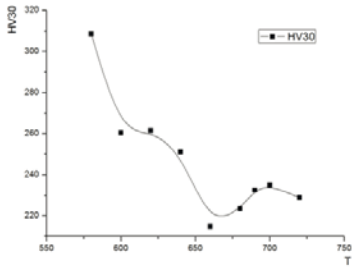


Рис. 2. Изменение твердости магнитотвердого сплава Fe-24,6%Cr-10%Co-2%Mo-0,5%Si в зависимости от температуры отпуска

Полученные экспериментальные данные о фазовых превращениях в магнитотвердых сплавах Fe-Cr-Co с пониженным содержанием кобальта в дальнейшем будут использованы для оптимизации режимов термической и термомагнитной обработки магнитотвердых сплавов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИМЕТ РАН лаборатории № 15 д.т.н. Миляеву И.М. и д.т.н. Юсупову В.С., а также лаборатории № 33 м.н.с. Лысенкову А.С. и м.н.с. Титову Д.Д.

Работа поддержана программой УМНИК («Участник молодежного научно-инновационного конкурса»).

Литература

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

2. 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 РАЗНОЗЕРНИСТОСТИ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

Воркачев К.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, vorkachevk@gmail.com

Механические свойства малоуглеродистых низколегированных сталей в значительной степени обусловлены неоднородностью микроструктуры: размером и распределением зерен, формой зерен, количеством, видом и распределением неметаллических включений [1].

Одним из проявлений неоднородности в микроструктуре малоуглеродистых низколегированных сталей является разнозернистость. Разнозернистость в действительной микроструктуре может быть обусловлена особенностями микроструктуры бывшего аустенита. Для определения причин возникновения разнозернистости в микроструктуре сталей подвергшихся различной термической обработке проведено исследование особенностей исходной и действительной микроструктуры.

В качестве объектов исследования были выбраны три структурных состояния стали 09Г2С по ГОСТ 19281-89 [2]: с ферритно-перлитной микроструктурой после горячей прокатки и после нормализации, а также с ферритно-карбидной микроструктурой в состоянии после термического улучшения – закалки и высокого отпуска.

Выявление микроструктуры бывшего аустенита в малоуглеродистых низколегированных сталях является трудной задачей из-за малого содержания углерода, особенно при низком содержании фосфора [3]. Разработана методика выявления и характеристики предшествующей аустенитной микроструктуры в малоуглеродистых низколегированных сталях с применением подогретого водного раствора пикриновой кислоты, оптического микроскопа и системы анализа изображений.

Микроструктура бывшего аустенита для различных состояний поставки стали 09Г2С приведена на рис.1 а-в.

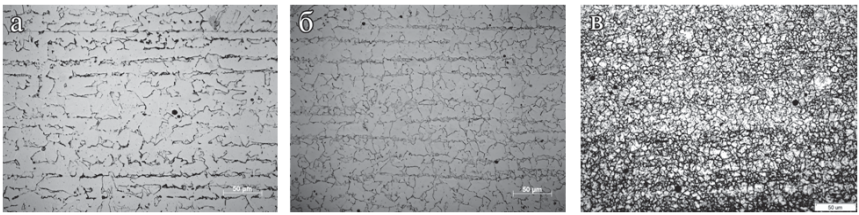


Рис.1. Микроструктура бывшего аустенита стали 09Г2С в различных состояниях поставки, ОМ:
а) после горячей прокатки; б) после нормализации; в) после термического улучшения

Микроструктура бывшего аустенита в стали после горячей прокатки характеризуется самым большим средним размером зерен – 18 мкм при максимальном размере в 44,7 мкм. Зерна располагаются полосами различной толщины в направлении прокатки. Исходная микроструктура в стали после нормализации представляет из себя совокупность зерен бывшего аустенита, преимущественно ориентированных в направлении прокатки со средним размером в 13,6 мкм, максимальном размере в 37,7 мкм. Микроструктура бывшего аустенита в стали после термического улучшения состоит из значительно более мелких зерен полигональной морфологии со средним размером в 4,8 мкм при максимальном размере зерен 21,5 мкм.

Для оценки разнозернистости микроструктуры бывшего аустенита получены частотные распределения размеров зерен, а также распределения площадей занимаемых зернами по интервалам, рис. 2. Частотные распределения по эквивалентным диаметрам для всех трех структурных состояний ассимметричны – смещены влево, в сторону мелких зерен. Построение распределения по площадям, позволило выявить наличие популяции крупных зерен. Сопоставление двух распределений дает возможность разделить популяции мелких и крупных зерен в малоуглеродистых низколегированных сталях.

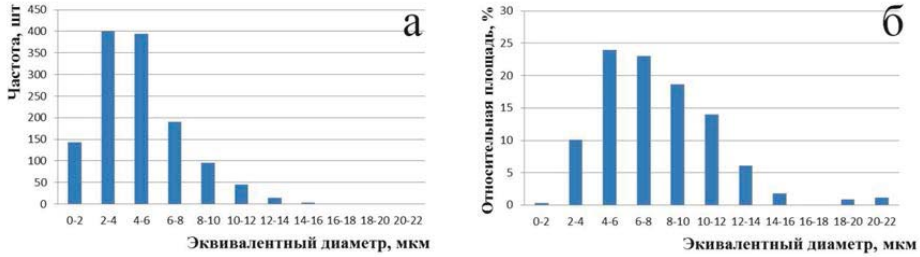


Рис. 2. Частотные распределения зерен бывшего аустенита в стали 09Г2С после термического улучшения (приведены для примера): а) по эквивалентным диаметрам; б) по долям занимаемой интервалами площади.

Определение характеристик действительной микроструктуры проводилось методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). В отличие от методов оптической микроскопии, EBSD позволяет определять на различных масштабных уровнях точный размер зерен, основываясь на кристаллографической информации. При определении размера зерна учитываются только зерна ограниченные высокоугловой границей в 12°, а также исключается влияние толщины границы.

Для трех структурных состояний получены ориентационные карты, рис.2 а-в. В сталях с ферритно-перлитной микроструктурой наблюдается сходная картина: микроструктура состоит из чередующихся полос феррита и перлита, при этом наблюдается разнозернистость зерен феррита. В состоянии поставки после термического улучшения микроструктура состоит из мелких зерен доэвтектоидного феррита, квазиполигонального феррита, бейнита и карбидов.

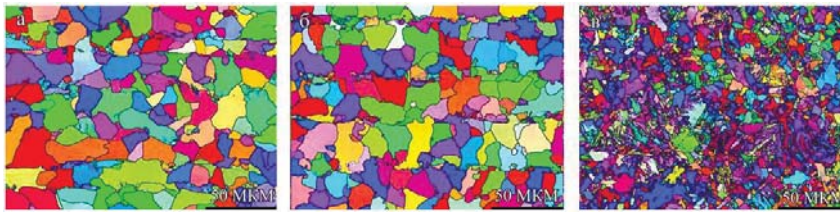


Рис.2. Микроструктура стали 09Г2С в различных состояниях поставки, EBSD:
а) после горячей прокатки; б) после нормализации; в) после термического улучшения.

По частотным распределениям эквивалентных диаметров зерен видно, что в горячекатаном и нормализованном состояниях поставки распределение зерен в микроструктурах во многом схоже. После нормализации средний размер зерен снизился с 12,1 мкм до 9 мкм. В обоих случаях сохраняется разнозернистость – максимаольный размер зерен в горячекатаном состоянии 40,2 мкм, а в нормализованном 36 мкм. В термоулучшенном состоянии средний размер зерна существенно ниже – 2,2 мкм, а максимальный размер зерна составляет 21 мкм.

Заключение.

Разнозернистость микроструктуры малоуглеродистых низколегированных сталей в существенной степени определяется формой, размером и распределением зерен микроструктуры бывшего аустенита. Сопоставление частотных распределений по эквивалентным диаметрам и по площадям позволяет разделить популяции мелких и крупных зерен в малоуглеродистых низколегированных сталях.

Научные руководители работы - академик Солнцев К.А., к.т.н. Кантор М.М.

Список литературы.

1. Рассеяние значений ударной вязкости низколегированной стали в критическом интервале хладноломкости М. М. Кантор, В.А. Боженов/ Материаловедение, №11, 2013, стр. 3-14.
2. ГОСТ 19281-89 Прокат из стали повышенной прочности. Общие технические условия.
3. Metallography: Principles and Practice G.F. Vander Voort/ ASM International, 1999

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 08Х21Г11АН6 ДЛЯ ГАЗОВЫХ ТРАКТОВ ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

Геров М.В.
Россия, ИМЕТ РАН, zodom@mail.ru

Введение. В настоящее время в ракетно-космической промышленности существует задача существенного увеличения мощности двигателей специального назначения (ДСН) изделий, и, как следствие, увеличиваются требования к применяемым в них материалам. Материалы трубопроводов должны обеспечивать требуемое давление в трубопроводе, быть коррозионностойкими, стойкими к межкристаллитной коррозии, обеспечивать работоспособность трубопровода при температурах 900-1100^{0}С в течение нескольких минут. Для трубопроводов и газоходов ДСН традиционно применяется коррозионностойкая аустенитная сталь 12Х18Н10Т. В промышленности данная сталь хорошо освоена и полуфабрикаты из нее серийно выпускаются на многих металлургических заводах. Однако прочность данной стали при комнатной температуре невысока и составляет около 500МПа. Увеличить прочностные характеристики трубопроводов и газоходов возможно за счет применения высокопрочной азотсодержащей аустенитной стали 08Х21Г11АН6. Данная сталь по сравнению с 12Х18Н10Т обладает существенно более высокой прочностью ($\sigma_в \geq 1000$МПа, $\sigma_т \geq 800$МПа)[1], однако, в настоящее время не применялась для изготовления трубопроводов.

Цель данной работы состояла в оценке возможности применения стали 08Х21Г11АН6 для изготовления трубопроводов ДСН, работающих при высоких давлениях, а также при повышенных (до 1100^{0}С) температурах.

Методика экспериментов и материалы. В ОАО «НИИМТ» (г. Ижевск) были изготовлены опытные образцы труб из стали 08Х21Г11АН6 с типоразмерами Ø10×0,8 мм и Ø14×1,0 мм в соответствии с ОСТ 1 00243-93. Механические характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 10006.

Результаты и обсуждение экспериментов. Механические характеристики материала трубопроводов при комнатной температуре в сравнении со сталью 12Х18Н10Т представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика	Сталь	
	08Х21Г11АН6	12Х18Н10Т[2]
Предел прочности $\sigma_в$, МПа	650	230
Предел текучести $\sigma_т$, МПа	1080	550
Относительное удлинение δ,%	45,0	35,0

Очевидно, что сталь 08Х21Г11АН6 обладает значительно более высокими прочностными характеристиками по сравнению с 12Х18Н10Т, что, одновременно с высокими технологическими свойствами, делает ее крайне перспективной для трубопроводов, работающих при невысоких температурах и высоких давлениях.

Механические характеристики материала трубопроводов при повышенных температурах в сравнении со сталью 12Х18Н10Т представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика	Температура испытаний	Сталь	
		08Х21Г11АН6	12Х18Н10Т[2]
Предел прочности $\sigma_в$, МПа	1000^{0}С	69,6	55
	1100^{0}С	47,0	38
Относительное удлинение δ,%	1000^{0}С	47,1	43
	1100^{0}С	50,2	37

Сталь 08Х21Г11АН6 обладает повышенными (10-13%) характеристиками прочности при температурах 1000-1100^{0}С по сравнению со сталью 12Х18Н10Т. Полученные характеристики не являются предельными для сталей аустенитного класса, так, например, предел прочности стали

12Х25Н16Г7АР при температуре 1100^0С составляет около 90МПа. Однако данная сталь также не применяется в промышленности для изготовления трубопроводов ввиду низкой технологичности. Поэтому целесообразно провести работы по повышению прочности трубопроводов из стали 08Х21Г11АН6 при температурах свыше 1000^0С с применением методов высокоэнтропийной модификации.

Выводы.

1.Сталь 08Х21Г11АН6 обладает значительно более высокими прочностными характеристиками по сравнению с 12Х18Н10Т, что, одновременно с высокими технологическими свойствами, делает ее крайне перспективной для трубопроводов, работающих при невысоких температурах и высоких давлениях.

2.На опытную партию трубопроводов из стали 08Х21Г11АН6 разработаны временные технические условия ТУ 14-159-320.

3.Целесообразно провести работы по повышению прочности трубопроводов из стали 08Х21Г11АН6 при температурах свыше 100^{00}С с применением методов высокоэнтропийной модификации.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Колмакову А.Г.(ИМЕТ РАН), Шишулину А.П., д.т.н. Якушеву О.С.(ОАО «НИИМТ»).

Список использованной литературы:

1. Паспорт №1512 на сталь 08Х21Г11АН6. ФГУП «ВИАМ».

2. Гуляев, А.П. Металловедение. 5-е переработанное издание. -М.Металлургия, 1978.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В БИНАРНЫХ СПЛАВАХ Al-Si ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Дедяева Е.В.

Россия, ИМЕТ РАН, elena.dediaeva@mail.ru

В проведенном ранее физико-химическом исследовании фазовых превращений в бинарных сплавах Al-Si [1-4] было установлено протекание твердофазных реакций растворения Si и его выделения при ~ 551 °С в условиях всестороннего давления аргона ~ 100 МПа. Ввиду того, что при обычных условиях такое превращение отсутствует, потребовалось более детальное изучение этого явления. С этой целью проводили баротермическую обработку (БТО) бинарных сплавов 10Si-90Al, 12Si-88Al, 16Si-84Al, 20Si-80Al при температуре, превышающей температуру растворения Si. БТО проводили при 100 МПа в течение трех часов.

Установлено кардинальное изменение микроструктуры сплавов, в которых грубые выделения эвтектических и первичных частиц Si трансформируются в высокодисперсные выделения мелко- и ультрадисперсных частиц Si полиэдрической и сфероидальной морфологии. Распределение частиц по размерам, как правило, носит экспоненциальный характер со средним размером частиц порядка 1,5-4 мкм, возрастающим с увеличением содержания Si в сплавах. Рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами определили соотношение структурных составляющих сплавов и отсутствие в образцах иных фаз. Постоянная кристаллических решеток Al и Si изменяется с увеличением содержания Si в сплавах. Плотность исходно пористых образцов возрастает в результате БТО с достижением практически теоретической плотности. Микротвердость двухфазных образцов существенно возрастает по сравнению с микротвердостью алюминиевой матрицы.

Полученные результаты обладают высокой практической значимостью для повышения механических свойств силуминов.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований 2ОХ отделения химии и наук о материалах РАН.

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

Литература

1 Е.В. Дедяева. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10ат.%Si-90ат.%Al при высоких давлениях и температурах. Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 22-25 октября 2013 г. М: ИМЕТ РАН, 2013, с. 27

2 А.Г. Падалко, Е.В. Дедяева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Фазовые превращения в бинарном сплаве 10 ат.%Si-90 ат.% Al при высоких давлениях и температурах. М.: Металлы (в печати)

3 А.Г. Падалко, Е.В. Дедяева, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Влияние давления на фазовые превращения и структуру сплава Al с 12 ат. % Si. М.: Неорганические материалы, 2014, том 50, № 7, с. 719–725

4 Е.В. Дедяева, А.Г. Падалко, Т.К. Акопян, Г.В. Таланова, Л.И. Шворнева, Г.И. Зубарев, В.Т. Федотов, А.Н. Сучков. Баротермография фазовых превращений и структура заэвтектического сплава Al-16ат.%Si. М.: Цветные металлы (в печати).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Дельгадо Рейна С.Ю.

Россия, Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН, delgadosvetlana@gmail.com

Для изготовления тяжело нагруженных конструкций, используемых в условиях Крайнего Севера используются стали, к механическим свойствам которых предъявляются довольно специфические требования. Стали для таких изделий должны обладать не только высокими прочностными характеристиками, но и повышенными значениями пластичности, вязкости, коррозионной стойкости, а также сопротивления хрупким и слоистым разрушениям. Поскольку одним из основных требований является хорошая свариваемость сталей, то в последнее время наметилась тенденция к снижению содержания углерода и ограничению их углеродного эквивалента, что закономерно приводит к понижению значений прочности. В связи с этим все больше возрастает интерес к использованию при производстве хладостойких сталей термомеханической обработки (ТМО). Влияние ТМО на структуру и свойства конструкционных сталей с высоким содержанием легирующих элементов и углерода (около 0,3-0,4%) довольно хорошо изучено, однако применительно к сталям с меньшим содержанием углерода и легирующих элементов этот вид упрочняющей обработки до сих пор был изучен недостаточно. Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование влияния различных режимов ТМО на структуру и свойства низкоуглеродистой строительной стали с невысокой степенью легирования (количество легирующих элементов не более 4-5%). При этом особое внимание уделялось исследованию структурного состояния стали после ТМО и дополнительного высокотемпературного нагрева, который на практике может происходить при сваривании элементов конструкций.

Материалом для исследования послужила сталь типа 10ХН2МД с добавками элементов, сдерживающих процесс рекристаллизации аустенита, – ванадия, ниобия, титана, алюминия. Химический состав исследованной стали приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав стали 10ХН2МД, масс.%

C	Si	Mn	Cr + Ni + Cu + Mo	V + Nb + Ti	Al
0,1	0,3	0,6	3,5	0,04	0,03

Термомеханическую обработку проводили в лабораторных условиях. Прокатку осуществляли за несколько проходов, степень обжатия при одном проходе составляла 10-15%. Листы стали были подвергнуты ТМО по трем режимам. Режим I включал в себя нагрев заготовки толщиной 70 мм до 1170ºС, выдержку 1,5 часа, прокатку на толщину 40 мм, подстуживание до 900ºС, прокатку на толщину 30 мм и охлаждение в воде. Режим II отличался от режима I тем, что непосредственно после горячей деформации была сделана последеформационная выдержка при температуре 900ºС в течение 5 минут. Режим III представлял собой термомеханическую обработку и дополнительную повторную закалку от 900ºС. Нагрев под повторную закалку проводили со скоростью менее 60 град/ час, выдержка при температуре нагрева под закалку составляла 1 час. Механические свойства определяли непосредственно после ТМО, а также после дополнительного отпуска при температурах 640ºС и 670ºС в течение 6 и 20 час.

Результаты исследований показали, что в исследуемой стали после ТМО по I и II режимам образовалась структура, состоящая из смеси реечного мартенсита и бейнита. Рейки α-фазы шириной 0,1–0,8 мкм сгруппированы в пакеты, внутри реек присутствуют дислокационные скопления, наблюдается структура, похожая на ячеистую. На границах α-кристаллов присутствует значительное количество остаточного аустенита, ориентация которого в пределах отдельного пакета одинакова. Образующийся наряду с мартенситом бейнит не содержит частиц цементита, то есть является бескарбидным, что, как и фрагментарное строение, должно положительно повлиять на ударную вязкость стали. Обработка по III режиму (повторная закалка с отдельного печного нагрева) приводит к

уменьшению доли мартенсита и нижнего бейнита в структуре стали, по сравнению со структурой стали, подвергнутой ТМО по I и II режимам.

Высокотемпературный отпуск стали, подвергнутой ТМО по I и II режимам, ($T_{отп}$=640ºС, $\tau_{выд}$=6 часов) не нарушает реечного строения α-фазы, однако в пределах отдельных реек возникают субзерна размером 0,2-0,4 мкм, разориентированные относительно друг друга на угол ~ 5 градусов. На субграницах и границах α-реек происходит выделение дисперсных карбидов Fe_3C. При отпуске плотность дислокаций снижается, особенно внутри субзерен, происходит полный распад остаточного аустенита. Реечный характер структуры сохраняется до более высоких температур отпуска и большей его продолжительности. Заметные изменения структуры, связанные с полигонизацией α-фазы, происходят лишь при длительном высоком отпуске, то есть при температурах 640 и 670ºС в течение 20 час. Характерной особенностью структуры исследованной стали, подвергнутой ТМО по I и II режимам и последующему отпуску, следует считать то, что выделяющаяся карбидная фаза обладает высокой степенью дисперсности. Термомеханическая обработка по III режиму приводит к выделению частиц карбидов, напротив, в более грубой форме. Средний размер выделений после ТМО, повторной закалки и отпуска (III режим) составляет 200-400 нм, тогда как средний размер карбидных частиц после ТМО по I режиму и отпуска при 640ºС в течение 20 час составляет 50-100 нм. В исследуемой стали после обработки по III режиму гораздо интенсивнее протекает полигонизация α-фазы, в связи с чем полностью нарушается реечный характер структуры. Тот факт, что ТМО оказывает тормозящее действие на процессы отпуска, имеет чрезвычайно важное значение для сварки стали, поскольку в зоне термического влияния сварного соединения неизбежно происходит нагрев до температур 600–670ºС, и разупрочнение этого участка крайне нежелательно.

Термомеханическая обработка позволила получить листовой прокат с высокими механическими свойствами. Листы стали после ТМО по режимам I и II без отпуска обладают высокой прочностью: временное сопротивление 1229 и 1147 МПа, условный предел текучести 1006 и 968 МПа соответственно. Однако показатели пластичности и работа удара оказались низкими, относительное удлинение не превышает 11,8 %. При температуре минус 60ºС работа удара составляет не более 37,2 Дж. После проведения дополнительного отпуска прочность листов несколько снижается, достигая значений $\sigma_в$ = 780–839 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 757–801 МПа. Относительное удлинение и относительное сужение, а также работа удара, напротив, существенно увеличиваются по сравнению с неотпущенным состоянием. Так, после ТМО по I режиму и отпуска при температуре 640ºС в течение 6 час работа удара составляет 80,4 Дж, а после обработки по II режиму и такого же отпуска – 127,5 Дж. Увеличение длительности отпуска, а также повышение его температуры вызывает дальнейшее повышение величин работы удара, которые достигают при некоторых режимах отпуска (670ºС, 6 час.) высоких значений, более 170 Дж. Более детальный анализ зависимости величины временного сопротивления и предела текучести от температуры и длительности отпуска показал, что для стали 10ХН2МД не наблюдается монотонного снижения прочностных свойств. Так, после ТМО по I режиму и отпуска при температуре 640ºС в течение 6 час $\sigma_в$ = 812 МПа, а после отпуска при температуре 670ºС в течение 6 час. $\sigma_в$ = 839 МПа. Таким образом, прочность стали не только не снижается при увеличении температуры отпуска, но и несколько повышается, что связано с дисперсионным твердением стали. Прочностные свойства листа после III режима обработки оказались значительно ниже, чем у листа, подвергнутого ТМО по I или по II режимам, значения $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ составляют 1069 и 904 Мпа соответственно (без отпуска), а δ и KCV^{-60} составляют 13,8% и 54,6 Дж, отпуск при температуре 670ºС в течение 6 час. приводит к еще большему понижению прочностных характеристик ($\sigma_в$ = 649 Мпа, $\sigma_{0,2}$ = 566 МПа).

Главной причиной высокой прочности стали 10ХН2МД, подвергнутой ТМО и высокому отпуску, следует считать сохранение реечного характера структуры, то есть торможение распада мартенсита, несомненно, связанное с присутствием в составе стали таких элементов как молибден, ванадий, титан, ниобий и алюминий, интенсивно сдерживающих процессы полигонизации и рекристаллизации. Исследование показало, что проведение дополнительной закалки приводит к нарушению реечного характера структуры, что обуславливает значительное понижение значений прочности.

Работа выполнена по плану РАН (тема № г.р. 01201064335) и при частичной финансовой поддержке проекта Президиума РАН № 12-П-2-1030.

ОСОБЕННОСТИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ РЕЛЬСОВОЙ СТАЛИ Э76Ф

Демина Ю.А.
Россия, ИМЕТ РАН, deminayulia@mail.ru

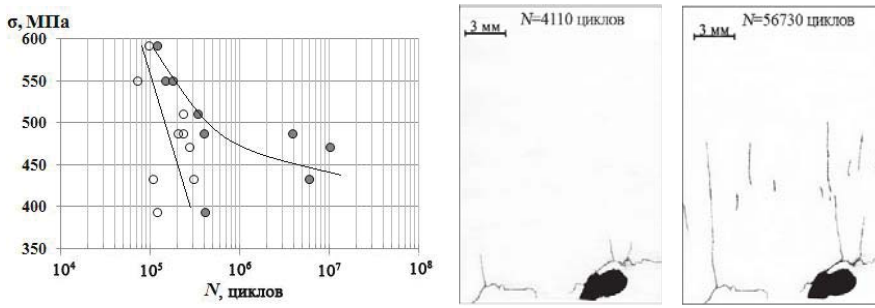
Введение. Проблема повышения качества и продления эксплуатационного ресурса железнодорожных рельсов сохраняет свою актуальность многие годы [1 - 2]. В последние десятилетия эта проблема стала еще более острой в результате развития высокоскоростного пассажирского и тяжеловесного грузового движения. Для ее решения необходимо проведение дальнейших исследований рельсовых сталей при различных видах нагружения.

Целью исследования является изучение характеристик усталости и особенностей зарождения и роста усталостных макротрещин в рельсовой стали Э76Ф в исходном состоянии (состояние поставки) и после эксплуатации.

Материалы и методы исследования. Циклические испытания были проведены на плоских образцах толщиной 2 мм из рельсовой стали Э76Ф в условиях поперечного изгиба при частоте нагружения 27 Гц и асимметрии цикла $R = -1$. Образцы были вырезаны из головки рельсов из стали Э76Ф в исходном состоянии (состояние поставки) и после пропуска по рельсам 480 млн. тонн брутто груза.

Для изучения процесса накопления повреждений и развития усталостных трещин использовали метод реплик, которые снимали с полированной поверхности образцов на разных стадиях циклического нагружения и затем исследовали с помощью оптического микроскопа Neophot-32, снабженного цифровой камерой. После завершения эксперимента было выполнено исследование изломов на оптическом микроскопе МБС-10 и растровом электронном микроскопе Leo 430i.

Результаты исследования. Длительная эксплуатация стали Э76Ф привела к снижению ограниченного предела выносливости – с 450 МПа на базе $6 \cdot 10^6$ до 400 МПа на базе $3 \cdot 10^5$, обусловленному развитием усталостных микротрещин от эксплуатационных дефектов (темная область на рис.1, *б* - *в*)

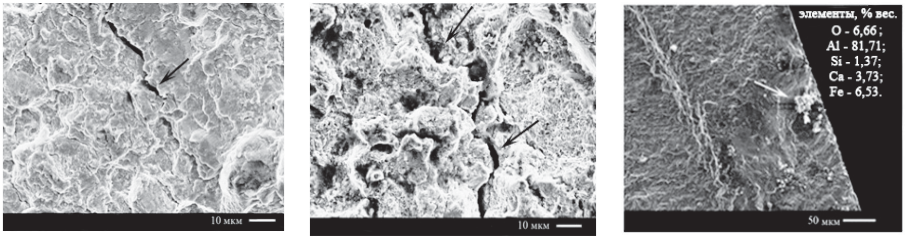


а б в

Рис. 1. Кривые усталости (*а*) и (*б* - *в*) картины микротрещин (σ = 550 МПа) образцов из стали Э76Ф до (●, *а*) и после (○,*а*; б - *в*) эксплуатации

Фрактографические исследования усталостных образцов также обнаружили наличие множественных очагов зарождения трещины на контактно-усталостных дефектах, а также большое количество расслоений на изломах и боковой поверхности образцов из стали Э76Ф как в состоянии до (рис. 2, *а*), так и после эксплуатации (рис. 2, *б*). Длина этих расслоений, а также их раскрытие и количество увеличились после эксплуатации.

Кроме этого, на изломах образцов были обнаружены множественные неметаллические включения (алюмосиликаты кальция), которые также служили очагами зарождения трещины (рис. 2, *в*).



а б в

Рис.2. Микрорельеф усталостных изломов образцов из стали Э76Ф до (а; в) и после эксплуатации (б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и ОАО «РЖД», проект «офи-м-РЖД» № 12-08-13182.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н. Л.Р. Ботвиной, к.т.н И.М Петровой, к.т.н. И.В. Гадолиной и к.т.н. А.И. Борцу за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Литература

1. Махутов Н.А. Прочность и безопасность: Фундаментальные и прикладные исследования. Новосибирск: Наука. 2008. 528 С.

2. Шур Е.А. Повреждения рельсов. М.: Интекст. 2012. 192 С.

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ К ЛОКАЛЬНЫМ ВИДАМ КОРРОЗИИ МНОГОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Денисов И.В.

Россия, ФГБУН ИСМАН, ingener.denisov@yandex.ru

В настоящее время в мире производится большое количество коррозионно-стойких и эррозионно-стойких металлических сталей и сплавов. Создание новых сталей и сплавов идёт по пути увеличения содержания легирующих элементов, в первую очередь никеля и хрома. Однако этот путь создания сталей и сплавов стойких к локальным видам коррозии и эррозии практически исчерпан. Питтинг на практике чаще всего обнаруживается на пассивных сплавах, у которых благодаря весьма стойкой плёнке разъедание приобретает местный характер. Для предотвращения коррозионного разрушения универсальным средством является катодная поляризация за счёт постепенной коррозии менее благородного металла. Объединение в одном многослойном материале высокой коррозионной стойкости составляющих с протекторной защитой одного металла другим позволит создавать принципиально новые коррозионно-стойкие материалы, обладающих стойкостью к локальным видам коррозии в 4-30 раз выше составляющих его металлов.

Для осуществления этого были разработаны научные основы конструирования коррозионно-стойкого к локальным видам коррозии композиционного многослойного материала, обеспечивающего создание гальванических пар, препятствующих питтинговой и другим видам коррозии, новизна которых подтверждена международным патентом № WO2010036139 (A1) от 01.04.2010. Перспективно использование многослойных металлических материалов созданных на этом принципе в качестве плакирующего слоя в биметаллах, что позволяет защитить основной слой от поражения питтингом, особенно в средах содержащих хлор-ионы.

Проведенные исследования структуры и свойств таких материалов показали, что в зависимости от содержания углерода в основной стали и карбидообразующих элементов в плакирующих слоях наблюдается интенсивная диффузия углерода из углеродистой стали в высоколегированную коррозионно-стойкую сталь. Одновременно, наблюдается обезуглероживание углеродистой стали на границе соединения слоёв. Повышение температуры термической обработки может приводить к диффузии легирующих элементов из высоколегированной стали в углеродистую. Следовательно, в зоне соединения слоёв при термической обработке образуется несколько прослоек с разными электрохимическими потенциалами, что будет влиять на процесс питтинговой коррозии.

В работе изучены закономерности диффузии легирующих элементов на границе соединения слоёв 08Х18Н10Т+09Г2С+08Х18Н10Т после сварки взрывом в зависимости от температуры термической обработки и степени пластической деформации. Особенностью метода сварки взрывом

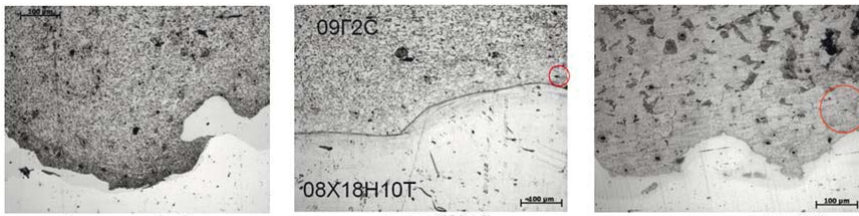
является наличие высоких пластических деформаций в околошовной зоне. Пластическая деформация в околошовной зоне изменяется от исходной до 1000%. В зоне соединения значительная пластическая деформация (как в основном, так и в плакирующем слое) сопровождается искривлением зерен и наклепом. Для снятия напряжений и развития процессов диффузии образцы подвергали отжигу 650 ºС или нормализации 1110 ºС. Температура отжига 650 ºС соответствует режиму термообработки, применяемому в промышленных условиях для снятия напряжений внесенных в металл в процессе сварки взрывом. Температура 1110 ºС соответствует режиму, рекомендованному при горячей прокатке исследуемого биметалла.

После каждой технологической операции была исследована структура околошовной зоны на оптическом микроскопе, проведены замеры микротвердости и микрорентгеноспектральный анализ.

В термически необработанном соединении не выявлено заметной диффузии углерода или легирующих элементов через границу раздела основного и плакирующего слоев. Твердость термически необработанного соединения (*HV 3000*) значительно выше твердости основного и плакирующих слоев вне этой зоны (*HV 1500*). Увеличение твердости связано с наклепом, вызываемым макропластической деформацией волнообразования и фазовыми превращениями под воздействием значительных давлений и местного нагрева, а при наличии включений промежуточного состава – с одновременным образованием твердых фаз в этих включениях.

Явления граничной неоднородности в изучаемом биметалле были рассмотрены после термических воздействий, связанных с технологическим циклом изготовления конструкций (отпуск, нормализация), когда происходит процесс перераспределения элементов, определяемый термодинамической неустойчивостью на границе раздела. Выявлено, что наиболее активно идет миграция углерода, обладающего диффузионной подвижностью на четыре – шесть порядков более высокой, чем другие элементы (Cr, Ni, Ti, Mg). В результате в соединении возникают участки мягкой обезуглероженной и твердой науглероженной стали, которые начинают развиваться при температуре 650 ºС. При нагреве до 1110 ºС (выше температуры $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения) растворимость углерода увеличивается, науглероживание принимает более сложную форму в связи с явлениями обратной диффузии легирующих элементов из аустенитной стали.

С увеличением концентрации карбидообразующего элемента уменьшается ширина науглероженного участка и активнее растет обезуглероженная зона (Рис. 1).



без термообработки отпуск 650 ºС нормализация 1110 ºС

Рис. 1. Структура околошовной зоны. Травление по стали 09Г2С.

При отжиге 650 ºС ширина обезуглероженной зоны составила 30 мкм, а после нормализации при 1110 ºС её ширина увеличивается до 130 мкм. В результате в соединении возникают многослойные участки с существенным (двукратным и более) отличием механических свойств от матрицы, что может оказать влияние на стойкость биметалла к локальным видам коррозии.

Из модельного материала 08Х18Н10Т+09Г2С+08Х18Н10Т изготавливали образцы размером 50х100 мм, на которых в плакирующем слое выполнялись искусственные питтинги диаметром 1 мм на глубину первого и второго слоя. Образцы выдерживали в растворе 0,1% хлористого натрия (NaCl) и 5% водного раствора соляной кислоты (HCl) в течение 6 месяцев при температуре от +20 °С, затем разрезали и определяли степень коррозии.

Во всех испытанных образцах очагов коррозии в 3 слое материала со стороны второго (протекторного) слоя из стали 09Г2С не выявлено. Наблюдается увеличение размера зоны коррозии протекторного слоя в околошовной зоне до 3 мм в диаметре, причем вытравливание слоя повторяет волновую конфигурацию сварного соединения. По-видимому, высокий уровень пластической деформации и наличие обезуглероженного слоя приводит к увеличению скорости коррозии в этой зоне.

На основании проведенных экспериментальных исследований, анализа литературных данных по термической и пластической обработке, учёта технологического цикла изготовления конструкций рекомендовано назначать термическую обработку многослойных материалов с основным слоем из углеродистой стали и плакирующими слоями из аустенитных сталей исходя из условий:

1. Снижения уровня остаточных напряжений в зоне соединения и обеспечения заданных требований к механическим свойствам углеродистой стали.

2. Следует избегать длительных нагревов при температуре 650 из-за возможности снижения коррозионной стойкости аустенитной стали.

Выводы:

1. Установлено, что термическая обработка в диапазоне 650 – 1110 ºС не оказывает существенного влияния на характер коррозии в условиях испытаний с искусственным питтингом.

2. Наличие в околошовной зоне высокого уровня пластической деформации и обезуглероженного слоя приводит к увеличению скорости коррозии в этой зоне.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований №8 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологическая безопасность». Автор выражает благодарность Первухиной О.Л. за участие в обсуждении работы.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СВАРНЫХ ШВОВ

Дубцов Ю. Н.

Российская Федерация, Волгоградский государственный технический университет, naplavka34@yandex.ru

Повышение эксплуатационных свойств сварных соединений нефтегазового оборудования в диапазоне отрицательных температур напрямую связано с улучшением качества отечественных сварочных материалов, что остро востребовано в производстве хладостойких металлических конструкций, предназначенных для добычи и транспортировки углеводородного сырья в северных районах РФ и Арктическом шельфе [1]. Сварка таких изделий в настоящее время преимущественно обеспечивается с использованием дорогостоящих материалов, поставляемых по импорту, что экономически невыгодно. Как показывают результаты работ [2] и наши исследования [3] на ресурс и надежность хладостойких сварных соединений большое влияние оказывает формирование в металле сварных швов субдисперсной структуры. Такую структуру достаточно просто получить при литейных процессах путем введения в металлический расплав небольшого количества ультрадисперсных компонентов (УДК) в виде тугоплавких термодинамически стабильных химических соединений [4]. Однако в сварочных процессах, характеризующихся мощным тепловым и динамическим воздействием плазмы дуги, достаточно сложно предотвратить диссоциацию УДК, модифицирующих металл. Это обусловливает актуальность разработки новых научных и технических решений, обеспечивающих возможность управлять переходом УДК в металл сварного шва и целенаправленно формировать его структуру и свойства.

Цель настоящей работы заключается в повышении хладостойкости сварных соединений конструкционных сталей, предназначенных для работы при температурах до - 60 °С путем модифицирования металла сварных швов УДК, введенными в электроды для ручной дуговой сварки и в агломерированный флюс для автоматической дуговой сварки.

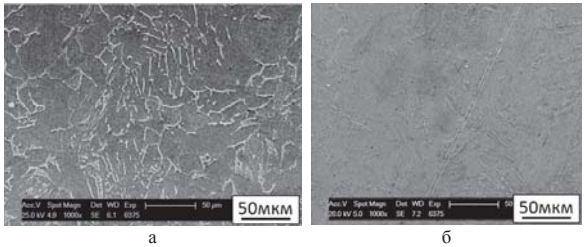
В экспериментах использовали стандартные электроды диаметром 3 мм марки УОНИ 13/45, на покрытия которых наносили в количестве до 3 масс. % модификатор – композиционные никелевые микрогранулы (КМГ) с размером частиц до 60 мкм (патент РФ№ 2407617). Исследовали влияние двух типов КМГ, которые содержали до 50 масс. % порошков монокарбида WC с размерами частиц до 50 нм и до 50 масс. % вольфрам-углеродной композиции W-C также с размерами частиц до 100 нм. Композиция W-C имела состав, масс. %: углерод – 6,0-6,7; кислород – не более 0,5; W – 10-20; W_2C – 25-35; $WC_{(1-x)}$ – 45-55; WC – 1-5), а ее содержание в КМГ составляло до 50 масс. %.

Шлаковую основу флюса формировали в системе CaF_2-Al_2O_3-CaO-MgO (Патент РФ № 2471601). В сухую смесь вводили до 3 масс. % КМГ, содержащих до 30 масс. % карбида WC размером до 50 нм. Исследование свойств сварных соединений производили на образцах из стали 20, сваренных многопроходным швом с использованием экспериментальных электродов и флюса. Структуру и химический состав сварных швов изучали с использованием электронных микроскопов Quanta 200 и FEI Versa 3D.

Методами металлографии установлено, что по сравнению с исходной крупнозернистой феррито-перлитной структурой, характерной для сварки под флюсом, не содержащим КМГ, структура металла сварного шва, выполненного с использованием легирующего флюса, под влиянием монокарбида WC и никеля изменилась. Размер ферритных зерен уменьшился (балл зерна увеличился с 8 до 13) и они приобрели дисперсное игольчатое строение.

Выявлено, что наибольшее влияние на структуру и фазовый состав металла шва оказывают содержащийся в покрытии электродов КМГ с композицией W-C. Формирование субдисперсной структуры (рис. 1, б) в этом случае обусловлено наличием в составе этой композиции большого количества тугоплавких карбидов вольфрама, имеющих различное соотношение вольфрама и углерода, а также наночастиц вольфрама, служащих дополнительными центрами кристаллизации в металлическом расплаве. Вместе с тем по причине высокой доли углерода в таком модификаторе содержание перлитной фазы в шве повышено. Изменения морфологии структуры и фазового состава металла сварного шва обусловили почти полутократный рост его ударной вязкости.

Введение КМГ с карбидом WC в покрытие электродов дало возможность не только модифицировать металл шва, но и уменьшить в нем количество неметаллических включений, которые приобрели глобулярную форму (рис. 2), что способствует снижению вероятности хрупкого разрушения сварной конструкции.



а б

Рис. 1. Структуры металла швов, полученных при сварке стандартным электродом УОНИ-13/45 (а), и – электродом, содержащим в покрытии КМГ с композицией W-C (б).

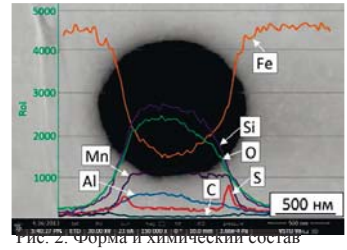


Рис. 2. Форма и химический состав неметаллического включения в сварном шве, полученном электродом, содержащем в покрытии КМГ с WC.

Поскольку характер изменения механических свойств металла сварного соединения является важным показателем его склонности к охрупчиванию при отрицательных температурах, исследовали распределение твердости в сечениях сварных образцов. Показано (рис. 3), что использование в качестве модификатора вольфрам-углеродной композиции обеспечивает меньший перепад твердости в сварном соединении, чем при сварке электродами, содержащими монокарбид WC. Такой результат может быть объяснен влиянием композиции W-C на формирование дисперсной структуры металла с однородным распределением в ней феррита, перлита и продуктов его распада. Сварные образцы, полученные механизированной сваркой под агломерированными флюсами различных составов, имеют более протяженную переходную зону между основным металлом и сварным швом, что обусловлено мощным термическим циклом, и распределение твердости по сечениям сварных соединений в этом случае отличается незначительно.

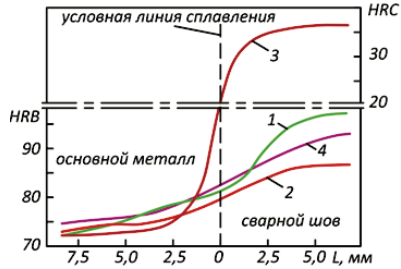


Рис. 3. Распределение твердости в сварных соединениях, полученных РДС (а) с использованием электродов, содержащих КМГ с вольфрам-углеродной композицией (1), карбонитридом TiCN (2), карбидом WC (3) и – стандартных электродов УОНИ 13/45 (4).

Таким образом включение в составы сварочных агломерированных флюсов и покрытых электродов микрогранул никеля, содержащих ультрадисперсные компоненты, обеспечивает формирование мелкозернистой и однородной структуры низкоуглеродистых сварных швов, что способствует повышению их ударной вязкости при отрицательных температурах.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Соколову Г. Н. и сотруднику ООО «Газпром трансгаз Волгоград» Трошкову А. С., а также руководителю лаборатории № 16 ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН академику Цветкову Ю. В. и к.т.н., старшему научному сотруднику Самохину А. В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-01282 и № 14-08-00868, а также гранта Президента РФ № МК-4265.2014.8.

Список литературы

1. Горынин И.В. Исследования и разработки ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в области конструкционных наноматериалов // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 36–57.

2. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов // Омский научный вестник. 2009. № 3. С. 63–67.

3. Соколов Г.Н., Лысак В.И., Трошков А.С., Зорин И.В. и др. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 6. С. 41–47.

4. Сабуров В.П., Еремин Е.Н., Черепанов А.Н., Миннеханов Г.Н. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2002.

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ КАЧЕСТВА СТАЛЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Железный М.В.

Россия, ИМЕТ РАН, markiron@mail.ru

В связи с бурным ростом строительства зданий и сооружений, в том числе уникальных, особое внимание специалистов уделено повышению механических свойств и качества используемых в данной сфере материалов. Наиболее перспективными материалами для широко применения в строительной отрасли представляются сверхнизкоуглеродистые стали с карбонитридным упрочнением, подвергнутые термомеханической обработке, с феррито–бейнитной или феррито-мартенситной структурой. Внедрение данных материалов обусловлено в первую очередь тем, что такие стали обладают уникальным комплексом механических свойств: хорошей свариваемостью, высокой прочностью и вязкостью, а также предельно низким значением порога хладноломкости для данного класса материалов. Однако, как показывают исследования, данный тип сталей имеет специфические особенности разрушения (расслои), которые, как правило, нехарактерны для строительных сталей предыдущего поколения. Также в настоящее время не определены параметры структуры, которые могут быть критическими при определении качества сталей такого. Исходя из этих положений, актуальными являются исследования структуры современных строительных сталей на разных масштабных уровнях.

Методами оптической металлографии была исследована макро- и микроструктура, а также зеренная структура бывшего аустенита образцов представленных образцов низкоуглеродистой стали. Исследования осуществлялись на продольных и поперечных шлифах, вырезанных из трубы и из листа. Для проведения исследований были приготовлены металлографические шлифы. Для выявления макроструктуры и зеренной структуры бывшего аустенита образцы подвергались травлению в пересыщенном водном растворе пикриновой кислоты с добавлением ПАВ и 2 мл соляной кислоты. Микроструктура образцов выявлялась химическим травлением в 4%-спиртовом растворе азотной кислоты.

Изучение микроструктуры и зеренной структуры бывшего аустенита проводилось на оптическом микроскопе OLYMPUS PME-3, оснащенном видеокамерой и программой анализа изображения IA-32, при увеличениях x50-x500. Визуализацию макроструктуры проводили путем сканирования на сканере CANON с разрешением 400dpi.

Макроструктура исследованных образцов представляла собой вытянутые волокна. Кроме этого в центре по толщине образцов наблюдалась полоса, происхождение которой вероятно связано с ликвацией.

Микроструктура представленных партий образцов была сильно ориентирована и состояла из полос феррита и бейнита. При этом необходимо отметить, что на краю образцов наблюдались более

тонкие полосы структурных составляющих, чем в середине. Это, очевидно, связано с большими обжатиями поверхностных слоев при прокатке.

Таким образом, можно говорить о высокой степени структурной неоднородности по толщине стенки трубы представленных образцов. Такая разномасштабность структуры во многом обусловлена ликвацией, что впоследствии приводит к расслоениям при разрушении.

Такая масштабная неоднородность действительной структуры, очевидно, наследуется от исходной аустенитной структуры. В исследуемых образцах были выявлены и оценены размеры бывшего аустенитного зерна. Анализировались области на краю стенки труб и в середине толщины стенки на продольных шлифах. Для всех изученных образцов была характерна сильно деформированная зеренная структура бывшего аустенита.

В исследуемых образцах стали методом сканирующей электронной микроскопии с регистрацией дифракции отраженных электронов были исследованы границы структурных элементов в стали. Были измерены углы разориентировок границ и получены гистограммы их распределения.

Исследование проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM 6610 (JEOL), снабженном камерой регистрации дифракции отраженных электронов (EBSD). Съемка образца осуществлялась при наклоне образца на 70° к электронному лучу при увеличениях х700-800. На каждом образце было просканировано по 2 поля размером 100 - 100 мкм.

Исследования показали, что структура исследуемых сталей сильно ориентирована и представляет собой зерна с развитой субструктурой, на что указывают области одного цвета содержащие зоны с различными оттенками этого цвета. Области разного цвета разделены большеугловой границей.

Статистическая обработка результатов измерения ориентировок структурных элементов в исследуемых образцах позволила получить гистограммы распределения углов разориентировки границ.

Вид гистограмм был характерен для таких типов сталей: на всех гистограммах наблюдался провал в области значений углов разориентировки 20-40 градусов. При этом можно заметить разницу в доле малоугловых и высокоугловых границ для различных партий. Анализ гистограмм показал, что в зависимости от партии стали доля малоугловых границ варьировалось в пределах от 38 до 64%, а доля большеугловых границ - от 36 до 62%, соответственно.

В результате исследований структуры методом EBSD были определены размеры зерен в образцах. Средний размер зерна исследуемых образцов составлял около 1,5-2 мкм.

Изучение типов границ в исследуемых образцах позволило выделить следующие типы структурных составляющих: рекристаллизованная (с развитой субструктурой) и зона деформированного материала, имеющего, вероятно, повышенную плотность дислокаций. Также было установлено, что основную площадь в образцах занимает область с развитой субструктурой.

Исследования тонкой структуры исследуемых образцов стали проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 1400 методом фольг. Фольги были приготовлены механической шлифовкой и полировкой, после чего осуществлялось утонение методом электролитического травления.

Во всех исследуемых образцах были выявлены зерна феррита размером 1,5-2 мкм с развитой субструктурой внутри зерен. Кроме этого как по границам зерен, так и внутри них были обнаружены дисперсные частицы карбонитридов. Карбонитриды, имеющие размеры порядка десятков нанометров, являются, как известно, эффективными барьерами для миграции границ зерен.

Внутри ферритных зерен во всех исследуемых образцах наблюдались субзерна, области ограниченные малоугловыми границами. Их размер составлял в образцах от 200 до 500 нм. В некоторых образцах были обнаружены грубые пластинки бейнитного феррита и крупные зерна феррита сложной формы.

В результате комплексный анализ параметров структуры исследованных образцов позволил определить закономерности формирования неоднородности макро– и микроструктуры низкоуглеродистой стали, микролегированной карбонитридообразующими элементами.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН, д.т.н. К.В. Григоровичу, а также помощнику заведующего лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН с.н.с., к.т.н. А.М. Арсенкину за обсуждение результатов и ценные замечания по данной работе.

О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ ЛИТЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

Игнатова А.М.

Россия, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, iampstu@gmail.com

Литые синтетические минеральные сплавы (симиналы) - это группа материалов, получаемых из сырья на основе горных пород (основные, ультраосновные) и зольно-шлаковых техногенных отходов (доменные шлаки, топливные золы и т.д.), методом электродугового переплава. В результате кристаллизации такого расплава материал приобретает анизотропную структуру, состоящую из нескольких кристаллических и аморфной составляющих [1]. В зависимости от состава шихты и параметров электродугового переплава, возможно получение материалов с большим разнообразием структурных составляющих, придающих соответственно материалу широкую функциональную полезность, а именно повышенную износостойкость и термостойкость [2]. Помимо этого нами выявлено новое свойство этих материалов, а именно, способность диссипировать (рассеивать) механическую энергию при ударно-волновом воздействие на них. Эта свойство ярко проявляется в материалах при воздействии ударной волны взрывчатого вещества, снаряда, пули или специального пробойника, движущихся со скоростью в диапазоне 100-4000 м/с [3]. Установлено [4], что значительная часть энергии ударно-волнового воздействия расходуется на деформацию, разрушение и некоторый нагрев такого материала, предохраняющего защищаемый объект от разрушения, то есть при столкновение ускоренного объекта с изделием из симинала прекращается его движение, а защищаемый объект не подвергается удару.

Прочностные и пластические свойства материала при статических нагрузках были определены на установке Zwick – Z250 с одновременным наблюдением акустической и фрактоэмиссией.

Ударная стойкость, то есть способность разрушаться при динамических, то есть ударно-волновых нагрузках была проведена на баллистической установке высокоскоростного пробивания по методу Гопкинсона – Кольского (скорость воздействия 100-650 м/с) и установке электромагнитного ускорителя (рельсотрон, скорость воздействия пробойника до 4000 м/с) [5].

Проведенные исследования [6-9] позволили предложить механизм поведения симиналов с анизотропной структурой при различных условиях ударно-волнового воздействия, начиная от статических до высокоскоростных. Во всех случаях характерно протекание ряда структурных изменений предшествующих образованию и развитию трещин. Так, разрушению симиналов предшествуют структурные превращения первоначально в аморфной фазе, а затем накопление локальных межструктурных напряжений и их последующая релаксация в период образования и разветвления трещин, которая приводит к значительному измельчению аморфных составляющих структуры и дальнейшему разрушению материала в целом. Кинетика разрушения материала в значительной мере определяется величиной аморфной составляющей структуры, а именно чем ее больше, тем эффективнее происходит разрушение материала. Поскольку структура литых симиналов обладает значительной степенью анизотропности, то и процессы предшествующие образованию и развитию трещин развиваются соответственно, а само разрушение происходят в объеме материала неодинаково. Так, начало разрушения, как правило, зарождается в поверхностных остеклованых слоях и сопровождается обильной фрактоэмиссией частиц разрушения, а зародыши трещин вызваны сдвиговыми деформациями кристаллических структурных составляющих. Параллельно с одновременным перемещением дислокаций происходит и смещение других дефектов структуры кристаллических составляющих. При этом в аморфной составляющей структуры материала происходит постепенное упорядочивание, вызванное пластическими деформациями. Макроскопический рост трещин развивается прерывисто, так как сопровождается последовательным накоплением напряжений и их релаксацией. Лавинообразный рост трещин развивается не в точки приложения нагрузки, а на периферии этой зоны, так как в них растягивающие деформации не компенсируются сжимающими.

Особенность структурных изменений при высокоскоростных ударно-волновых воздействиях так же связана с аморфной структурной составляющей этих материалов причем, по нашему мнению, изменения, происходящие в этой структурной составляющей распространяются и на межатомные связи внутри кремнекислородных тетраэдров, что приводит к некоторым полиморфным превращениям и экстракции некоторых химических элементов, что убедительно фиксируется электронно-оптической микроскопией, рентгеноспектральным микрозондовым и рентгеноструктурным анализами. В отличие от статических или низкоскоростных ударно-волновых воздействиях, здесь нами предлагается следующая последовательность процесса:

Удар → полиморфное превращение кварца в стишовит (разбухание кварца) → локальный нагрев и давление на скопления клинопироксена расширяющимся стишовитом → частичное разупорядочивание клинопироксена→ выделение натрия и кальция → выделение углерода, ванадия, серы и других элементов из твердого раствора и диффузия хрома → разрушение на мелкую пыль и оплавленные частицы [10].

Помимо структурных изменений при высокоскоростных ударно-волновых воздействиях в литых синтетических минеральных сплавах обнаруживают и элементы ударно-волнового синтеза - полиморфные модификации и трансформации взаимопревращений химических элементов.

Выявленные структурные изменения литых синтетических минеральных сплава при статических и ударно-волновых воздействиях, значительно отличаются от металлических материалов [11] и представляют как научный, так и практический интерес.

Научный руководитель работы - Файнбург Г.З.

Литература

1. Игнатова А.М., Мерзляков А.Ф., Ханов А.М. Методика и оборудование для определения предела механической прочности на сжатие литых образцов синтетических минеральных сплавов// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2010. Т. 12. № 3. С. 126-133.

2. Игнатова А.М., Артемов А.О., Игнатов М.Н., Ханов А.М. Изучение структурных изменений симиналов при деформации и разрушении методом акустической эмиссии// Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2011. № 5. С. 50-60.

3. Ignatova A.M., Polistchook V.P., Shurupov A.V. Research of possibility of initiation of synthesis in synthetic mineral alloys under high shock-wave action// Proceedings of International Workshop "Failure of Heterogeneous Materials under Intensive Loading: Experiment and Multi-scale Modeling" 10-14 February 2014, Perm, Russia. – p. 24-26

4. Ignatova A.M., Artemov A.O., Ignatov M.N., Sokovikov M.A., Naymark O.B. Study of dissipative characteristics of synthetic mineral alloys by experimental methods// Proceedings of International Workshop "Failure of Heterogeneous Materials under Intensive Loading: Experiment and Multi-scale Modeling" 10-14 February 2014, Perm, Russia. – p. 26-28.

5. Ignatova A.M. Shock metamorphism of petrurgical materials: synthetic mineral alloys//Glass and Ceramics. 2013. Т. 70. № 1-2. С. 34-38.

6. Игнатова А.М. Исследование последовательности структурного искажения синтетических минеральных сплавов при деформации и разрешении методом регистрации акустической эмиссии// Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 5. С. 25-31

7. Игнатова А.М., Игнатов М.Н., Артемов А.О. Анизотропия структуры и механических свойств синтетических минеральных сплавов// Фундаментальные исследования. 2012. № 11-1. С. 134-139.

8. Игнатова А.М., Артемов А.О., Мерзляков А.Ф., Игнатов М.Н. О регистрации фрактоэмиссии образцов синтетических минеральных сплавов в условиях одноосного сжатия// Фундаментальные исследования. 2013. № 1-2. С. 397-401.

9. Игнатова А.М. Механизм деформации, растрескивания и разрушения структурных составляющих синтетических минеральных сплавов// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 2. С. 227-232.

10. Ignatova A.M., Polistchook V.P., Shurupov A.V., Ignatov M.N. Synthesis in refractory synthetic mineral alloys under high shock-wave action // Conference on Refractories and HITHERM Prague 2014, Chez Republic, Prague, 13-14 may. – p. 171-175.

11. Fortov V.E., Lebedev E.F., Luzganov S.N., Kozlov A.V., Medin S.A., Parshikov A.N., Polistchook V.P., Shurupov A.V. Railgun experiment and computer simulation of hypervelocity impact of lexan projectile on aluminum target// International Journal of Impact Engineering 33(1-12):10 (2006).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТАЛОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА TiNi

Каплан М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, Misha279@yandex.ru

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

В данной работе проводились исследования по влиянию термической обработки на усталостные свойства TiNi (нитинола).

Материалы и методики. Объектом исследования была проволока диаметром 280 мкм. Усталостные испытания проводили на специальной установке в условиях чистого изгиба с вращением.

Результаты и их обсуждение. Для успешного использования изделия из нитинола крайне важна предварительная термическая обработка (ТО) химического соединения, которая позволяет варьировать циклические нагрузки в рабочем режиме изделия в широком диапазоне деформаций. Контролируемый отжиг образцов проводили на воздухе при температуре от 400 до 500 ºС в течение 15 минут.

На рис. 1 показаны результаты усталостных испытаний образцов в исходном состоянии и после различных видов термической обработки.

Из кривых усталости видно, что образцы в исходном состоянии разрушаются прежде, чем достигнут предела выносливости ($\sigma_{вын}$), а при проведении различных видов термической обработки их свойства значительно повышаются. Таким образом, лучшими усталостными свойствами обладают образцы после термической обработки при $T_{отж}$ 450 ºС, у которых предел выносливости составляет 400 МПа.

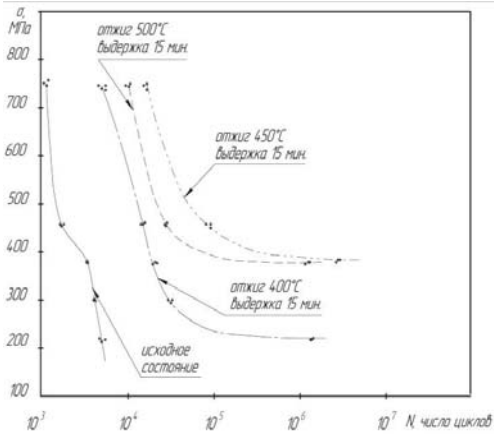


Рис. 1. Усталостная кривая напряжение - число циклов вращения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-12218 офи_м, программы президиума РАН П-5 и ОХНМ РАН ОХ-2.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.ф-м.н. В.Т. Заболотному, д.т.н. А.Г. Колмакову, Б.А. Гончаренко и к.т.н. М.А. Севостьянову

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЕННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2 И W В НЕСТАЦИОНАРНОМ ПОЛЕ

Капланский Ю.Ю.

Россия, НИТУ «МИСиС», Кафедра ПМиФП, ykaplanscky@mail.ru

Цель данной работы – получение КМ с повышенными прочностными характеристиками на основе алюминия, упрочненного высокопрочными наноразмерными частицами в поле действие центробежных сил, и равномерное распределение упрочняющей фазы по сечению отливки КМ. А также изучение свойств и механизмов упрочнения, полученного алюматричного КМ (АМКМ).

В данной работе в качестве материала матрицы был использован литой алюминий марки А99, который упрочняли наночастицами: SiO_2 и W производства компании ООО «Плазмотерм», размер частиц 10-15 и 40-75нм. Для приготовления лигатур была использована алюминиевая пудра ГОСТ 5494-95.

Приготовление матричного расплава вилось путем расплавления слитков из высокочистого алюминия марки А99, в закрытом индукторе в керамическом тигле. Перегрев расплава составил 900С, время выдержки 15 мин. Упрочняющие частицы вводили в матричный расплав в виде предварительно спрессованных, с заданным содержанием упрочняющей фазы, лигатур. КМ с содержанием 0,05-1%

упрочняющих наночастиц, был получен путем кристаллизации расплава, в поле действия центробежной силы центрифуги, при гравитационном коэффициенте K_g=121 и 164.

Полученные, в ходе центрифугирования, кольцевые отливки из АМКМ охлаждали до комнатной температуры и разрезали на сегменты. От каждого образца, с различным содержанием упрочняющей фазы, вырезали темплеты на шлифы для изучения микроструктуры. Из оставшихся частей вырезали образцы для изучения механических и физико-химических свойств. Микроструктуру, предварительно оксидированных шлифов, изучали на металлографическом микроскопе «Neophot-32», а распределение наночастиц изучали используя метод электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Твердость образцов определяли по методу Бринеля ГОСТ 9012-59. Предел прочности и модуль упругости определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ 14019-2003. Испытания на жаростойкость проводили согласно ГОСТ 6130-71 при температуре 600^0С весовым методом. Испытания на коррозионную стойкость образцов проводили в соляной, азотной и серной кислотах концентрацией 10%.

В результате физико-механических испытаний было экспериментально доказано увеличение твердости АМКМ в 1,4…1,5 раза, предела прочности на 7,8…23% при упрочнении наночастицами SiO_2, а при использовании в качестве фазы-упрочнителя порошка нано-W: твердость возросла в 1,6…2,2 раза, предел прочности на 49…50% с повышением концентрации упрочняющих наночастиц от 0,05% до 0,5%. Также было установлено, что с повышением гравитационного коэффициента в отливках не образуются усадочных раковин и рыхлоты, а также газовой пористости и возрастают механические свойства.

Научный руководитель работы - Костиков В.И.

О СПОСОБАХ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТОНКОСТЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБОЛОЧЕК ОТ ПРЯМОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОРАЖАЮЩИХ ФАКТОРОВ ВЗРЫВА

Капустин Р.Д.

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

Металлические взрывные камеры и контейнеры (ВК) для хранения и перевозки взрывчатых веществ (ВВ) и взрывных устройств (ВУ) являются универсальным средством защиты от воздействия поражающих факторов взрыва. Уменьшение массы и габаритов ВК относительно массы подрываемого внутри них заряда ВВ является одним из наиболее актуальных направлений исследований в данной области.

Цель работы – на основе современных методов анализа напряженно-деформированного состояния (НДС) и теоретико-экспериментальных исследований прочности и долговечности металлических оболочек разработать ресурсосберегающую технологическую концепцию проектирования и производства взрывных камер и взрывозащитных контейнеров (ВК) с наилучшими массово-габаритными характеристиками по отношению к массе заряда ВВ.

Анализ литературных данных и опыт предыдущих работ коллектива показал, что для достижения поставленной цели перспективным направлением является создание ВК на основе тонкостенных металлических оболочек. Такие оболочки могут применяться как для локализации энергии взрыва и герметизация продуктов детонации при многократном последовательном использовании, так и для создания облегченных ВК для транспортировки и хранения ВВ и ВУ.

В рамках работ проведены исследования и получены следующие результаты:

- Расчетными методами и на основе компьютерного моделирования в ОАО НПО ЦНИИТМАШ исследованы процессы динамического нагружения ВК различного конструктивного исполнения, определены наиболее напряженные зоны, распределение и изменение во времени напряжений и деформаций в металлических оболочках ВК, а также действующих на их стенки давлений.

- Исследовано влияние дискретных защитных экранов и энергопоглощающих слоев из твердых ячеистых огнеупорных материалов на напряженно-деформированное состояние и прочность оболочки при взрывном воздействии. Исследовано распространение ударных волн в ВК с защитными экранами и материалами и определено их влияние на прочность и долговечность ВК.

- Расчетными методами и экспериментально методом тензометрирования на полномасштабных макетах ВК обоснована эффективность использования дискретных металлических защитных экранов и твердых пористых материалов. Выявлено, что введение защиты позволяет разделить поражающие

факторы взрыва, исключая прямое воздействие возможных осколков ВУ и ударной волны на оболочку ВК. Введение защиты значительно понижает нагруженность металлической оболочки ВК и минимизирует появление микродефектов в ней.

- Рассчитаны поля усталостных повреждений ВК при многократных подрывах с учетом нерегулярного циклического нагружения.

- Показано, что массово-габаритные характеристики металлических оболочек ВК могут быть корректно рассчитаны по разработанным методикам исходя из условий поставленных заказчиком, в частности ограничений массово-габаритных характеристик ВВ, массы заряда ВВ, нагруженности и обеспечения необходимых запасов прочности и долговечности.

- На основе полученных экспериментальных данных разработаны научно-обоснованные рекомендаций по созданию ВК различного назначения, включающие расчетные методики определения НДС и выбор конструктивного исполнения. Разработанная технологическая концепция проектирования и производства ВК различного назначения позволяет создавать широкую гамму технологических ВК для обработки материалов взрывом (сварки, упрочнения, компактирования, подрыва различных ВУ и т.д.) для большого диапазона зарядов ВВ по требованиям заказчика с минимизацией проведения дорогостоящих экспериментов и ОКР.

- С использованием полученных результатов изготовлены, смонтированы, испытаны и введены в эксплуатацию полуавтоматические ВК на многократный подрыв зарядов до 2; 5 и 30 кг ТНТ, а также малогабаритные ВК массой 1,5 тонны для однократного подрыва заряда более 3,5 кг ТНТ

Автор выражает благодарность к.т.н. н.с. ИСМАН Николаенко П.А. Директору ООО «Битруб Интернэшнл»д.т.н. проф. Первухину Л.Б., д.т.н. проф. ОАО НПО “ЦНИИТМАШ” Казанцеву А.Г.

СОЕДИНЕНИЕ СТАЛИ С АЛЮМИНИЕМ И АЛЮМИНИЕВЫМИ СПЛАВАМИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ (ОБЗОР)

Ковалев В.В.

Москва, МГТУ им Н.Э.Баумана, vvkovalev90@gmail.com

Получившее развитие в последние годы функциональное армирование, т.е. создание градиентных композиционных материалов, характеризующихся наличием пространственно неоднородных структур, способствующих приобретению новых свойств и функций, позволяет достичь новых свойств материалов и расширить области их применения [1]. Например, широко применяемые в промышленности биметаллические подшипники скольжения состоят из стальной основы и нанесенного на ее поверхность антифрикционного слоя из баббита, обеспечивающего низкий коэффициент трения и высокую сопротивляемость изнашиванию. Однако, разработанные за последнее время гетерофазные композиционные материалы (КМ) на основе алюминиевых сплавов, армированные дискретными керамическими частицами обладают лучшим сочетанием триботехнических свойств, что оправдывает их применение взамен традиционных антифрикционных материалов [2,3].

Традиционной технологией изготовления антифрикционного слоя биметаллических подшипников скольжения является метод центробежного литья. Однако для этого технологического метода характерен ряд проблем: ликвация легирующих элементов по толщине отливки, низкая адгезионная прочность, большой припуск на механическую подготовку, низкая усталостная прочность из-за большого размера структурно-фазовых составляющих [4,5]. Поэтому методы нанесения покрытий с помощью высококонцентрированных источников энергии (дуговых, лучевых и т.д.), позволяющие получать наплавленные слои заданной толщины с высокой адгезионной прочностью и равномерным распределением структурно-фазовых составляющих, могут также успешно применяться для изготовления антифрикционного слоя биметаллических подшипников скольжения. Кроме того, характерные для данных методов высокие по сравнению с литейными технологиями скорости охлаждения, способствуют формированию мелкодисперсной структуры, что благоприятно отражается на эксплуатационных свойствах антифрикционного слоя [6].

В настоящее время технологии дуговой сварки все чаще находят применение для модифицирования поверхностей и создания рабочих слоев с уникальными свойствами, в том числе триботехническими. Однако нанесение алюмоматричных КМ на стальные поверхности затрудняется плохой свариваемость между алюминием и сталью. Это обусловлено различиями в теплофизических свойствах металлов (температура плавления, коэффициент теплового расширения, теплопроводность и др.), наличием оксидной пленки на поверхности алюминия, а так же образованием слоя

интерметаллидных (ИМ) фаз системы Fe_xAl_y, ввиду крайне низкой взаимной растворимости алюминия в железе. Рост ИМ в зоне сплавления начинается при температурах выше 550ºС. Причем, данный слой обладает высокой твердостью и малой пластичностью, что приводит к образованию трещин в процессе кристаллизации сварочной ванны, и, как следствие, разрушению соединения.

Увеличить прочность соединения возможно за счет контроля толщины и химического состава ИМ слоя. По данным исследований удовлетворительное по прочности соединение с алюминием достигается при толщине ИМ слоя не более 10 мкм [7]. Регулировать толщину ИМ слоя возможно путем ограничения тепловложение в зону наплавки с помощью различных технологических приемов включающих применение импульсных процессов, а также процесса сварко-пайки, характерной чертой которого является расплавление наплавляемого материала, в то время как основной материал находится в твердом состоянии. Введение в зону наплавки дополнительных легирующих элементов, а также наличие барьерных покрытий способствует образованию тройных соединений и уменьшению твердости интерметаллидного слоя. Комбинирование этих способов позволяет получить работоспособный наплавленный слой из алюмоматричных КМ на поверхности стальной основы биметаллических подшипников скольжения.

Научный руководитель работы – к.т.н. Михеев Р.С.

Литература

1.Kevorkijan, V. Functionally graded aluminium-matrix composites // American Ceramic Society Bulletin. 2003. - №82. - P. 33-37.

2.Чернышова Т.А., Михеев Р.С. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники // Москва : Маска, 2013. - 356 с.

3.Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Лемешева Т.В. Дисперсно наполненные композиционные материалы на базе антифрикционного силумина для узлов трения скольжения// Перспективные материалы. – 2004. - №3. - С.69-75.

4.Михайлова М.А. Анализ изнашивания дейдвудных подшипников в зависимости от физико-механических характеристик материала вкладышей и условий эксплуатации судна // Вестник АГТУ.- 2005.- №2 (25).- С. 135-140.

5.Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христолюбов А.С. Влияние способов литья на структуру и свойства оловянного баббита // Металловедение и термическая обработка металлов.- 2009.- №8.- С. 16-21.

6.Н. В. Коберник, Г. Г. Чернышов, Р. С. Михеев., Т. А. Чернышева. Обработка поверхности алюмоматричных композиционных материалов концентрированными источниками энергии// Автоматическая сварка, № 9, 2010 с. 31-38.

7.M. Kreimeyer, G. Sepold. Laser steel joined aluminium-hybrid structures// Proceedings of ICALEO'02, Jacksonville, USA, 2002.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ЗОЛОТА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ И НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ

Комзолаков А.В.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, alekseikomzolakov@mail.ru

Введение. Развитие науки и техники привело уже в конце прошлого столетия к необходимости использования новых устройств, сравнимых по размерам с атомным масштабом. При этом вскоре стало ясно, что свойства наноматериалов, из которых они строятся, в значительной мере зависят от особенностей составляющих их частиц. В связи с этим были начаты интенсивные работы по исследованию малых частиц (кластеров) размером от десятков атомов до нескольких тысяч. Особо актуальным считается изучение металлических наночастиц из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в самых разных областях нанотехнологий, начиная от медицины и заканчивая катализом и энергетикой [1, 2].

Многочисленные исследования показали, что уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона способствует проявлению у них совершенно новых свойств (термодинамических, химических, механических, магнитных и так далее) что связано с большим соотношением поверхности наночастиц к объему, а так же с типом кристаллической конфигурации нанокластера [3]. К примеру, температура плавления частиц имеющих наноразмеры, сильно отличается от точки плавления макроскопического образца. Данный размерный эффект имеет не только научный, но и прикладной интерес. Например, в процессах пайки или спекания порошков их частицы нагреваются до начала коалесценции. Если порошки являются высокодисперсными, то требуется более низкая температура пайки или спекания. Кроме того, понижение температуры плавления важно для микро- и

наноэлектроники, где используются миниатюрные рабочие элеме0нты. Таким образом, температура плавления определяет область нормального функционирования и стабильности соответствующих элементов [4].

Основной целью представляемой работы являлось изучение влияния легирования золотом на температуру плавления и на процессы образования внутренней структуры нанокластеров меди. С целью изучения изменения температуры плавления и структурных свойств металлических наночастиц, был проведен ряд компьютерных экспериментов.

Компьютерная модель. Для проведения моделирования методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universitat Duisburg Germany. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [5] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Данные потенциалы широко применяются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических нанокластеров. При этом имеется положительный опыт использования их даже при анализе очень малых 13-атомных кластеров, к примеру, сплава Ni - A1.

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало [3]. При проведении компьютерного анализа в качестве начальных объектов были использованы сферические кластеры меди. Процесс моделирования происходил в рамках канонического ансамбля, для которого число частиц N, объем V и температура T остаются постоянными (*NVT*–ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю, для чего систему погружают в тепловой резервуар – термостат Нозе . Легирование атомов золота в нанокластеры меди проводилось от 0 до 25% от общего числа атомов кластера, с шагом в 5%.

Результаты. Были исследованы кластеры с числом атомов 369, 555, 791, 1505, 1865, 2243. Моделируемую атомную систему плавно нагревали от 300 К до 1500 К, ступенчато изменяя температуру в среднем на 50 К. Графики зависимости температуры плавления T_m нанокластеров сплава меди и золота от концентрации золота n представлены на рис. 1. Видим, что температура плавления кластеров Cu с количеством атомов 555, 791, 1505, 1865, 2243 уменьшается, при увеличении концентрации атомов Au в среднем на 13 К.

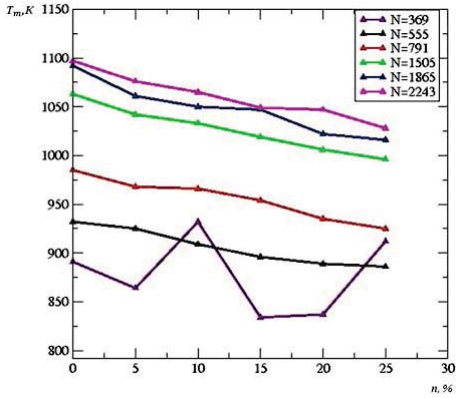


Рис.1. График зависимости температуры плавления T_m нанокластеров сплава меди и золота разного размера от концентрации золота n.

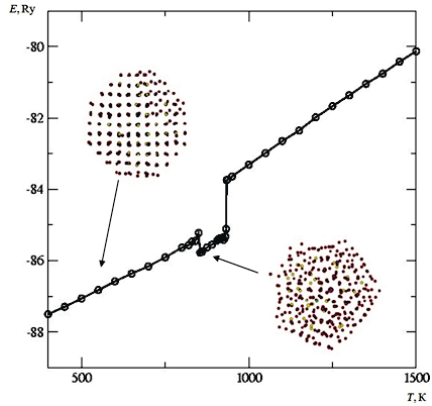


Рис.2. Зависимость потенциальной энергии E от абсолютной температуры T при процессе плавления кластера сплава меди и золота (N = 369 атомов, n = 10% золота, T_m = 932 К)

Но для кластера размером 369 атомов при концентрации золота 10 % температура плавления резко возрастает. На рис. 2 представлен график зависимости потенциальной энергии от абсолютной температуры при процессе плавления данного кластера. На рисунке видно, что наблюдается

структурный переход из ГЦК – фазы к икосаэдрической модификации, что сопровождается резким понижением энергии кластера. Дальнейшее повышение температуры наночастицы приводит к плавному увеличению энергии и разрушению ее кристаллической решетки. Вблизи фазового перехода твердое тело – жидкость так же прослеживаются колебания потенциальной энергии, но перестройки структуры не наблюдается. Однако в работе [4] показано, что данное поведение потенциальной энергии наблюдается только для кластеров меди, содержащих не более 200 – 250 атомов, при дальнейшем повышении размера кластера фиксировалось плавное увеличение потенциальной энергии кластеров, которое сопровождалось разрушением дальнего порядка расположения атомов в частице, с последующим резким скачком при температуре плавления. При этом ГЦК – структура кластера сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с его поверхности.

Заключение. Таким образом, проведенное МД – исследование показывает, что легирование золота в нанокластеры меди уменьшает температуру плавления T_m. При увеличении концентрации n атомов золота от 0 до 25% с шагом в 5%, температура плавления в среднем уменьшается на 13 К примерно по линейной зависимости. У кластера сплава меди и золота содержащего 369 атомов наблюдается появление икосаэдрической модификации, что не наблюдалось у кластеров из чистой меди такого размера.

Выражаю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н, профессору Гафнеру Ю.Я. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Список литературы

1. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
2. Мальцев П. П. Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 год. - М.: Техносфера, 2006. – 152с.
3. Головенько Ж. В., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Роль термических процессов при формировании структуры нанокластеров Au, Ni и Cu // Известие вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. - № 1/2. – С. 178 – 183.
4. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи. // ЖЭТФ. – 2009. - Т. 135. - № 5. – С. 899-916.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // Phys. Rev. A. - 1993. - V. 48. - P. 22-33.

РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Кондрашина А.В.

Россия, Москва, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), solnishko-moe83@mail.ru

Для выполнения регрессионного анализа характеристик пластичности стальных образцов из быстрорежущей стали была разработана программа [1], которая предназначена для проведения регрессионного анализа линейных по параметрам моделей и осуществляет:

1. Проверку гипотезы об исключении резко выделяющихся опытных данных.
2. Проверку гипотезы однородности дисперсий по критерию Бартлетта.
3. Оценку параметров модели по методу наименьших квадратов.
4. Проверку гипотезы значимости параметров модели по критерию Стьюдента.
5. Проверку гипотезы адекватности модели по критерию Фишера.

Для определения дисперсии критерия всего эксперимента в каждой точке плана ставятся несколько параллельных опытов. Тогда среднее значение критерия равно

$$y_i = \frac{1}{n_i} \sum_{p=1}^{n_i} y_{ip}, \qquad (1)$$

а его дисперсия найдется как

$$S_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{p=1}^{n_i} \left(y_{ip} - y_i\right)^2 \qquad (2)$$

Для проверки гипотезы об исключении резко выделяющихся значений критерия в параллельных опытах определяли величину

$$R_i^{расч} = \frac{\max\limits_p \left| y_{ip} - y_i \right|}{\sqrt{\frac{(n_i - 1)}{n_i} S_i}}, \qquad (3)$$

$(p = 1,2,...,n_i; \qquad i = 1,2,...,N)$. Если $R_i^{расч} > R_{n_i}^{табл}$, то значение считается резко выделяющимся и должно быть исключено из выборки. Величина $R_i^{табл}$ находится по таблице [3] в соответствии с числом параллельных опытов n_i и выбранным уровнем значимости Q.

Проверку гипотезы однородности дисперсий (равноточности эксперимента) в случае разного числа параллельных опытов в точке плана проводили по критерию Бартлета [2]:

$$B_{расч} = \frac{\left(\sum\limits_{i=1}^{N} f_i \right) \ln S_y^2 - \sum\limits_{i=1}^{N} f_i \ln S_i^2}{1 + \frac{1}{3(N-1)} \left(\sum\limits_{i=1}^{N} \frac{1}{f_i} - \frac{1}{\sum\limits_{i=1}^{N} f_i} \right)}, \qquad (4)$$

где $f_i = n_i - 1$. Дисперсия воспроизводимости критерия определяется по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} f_i S_i^2}{\sum\limits_{i=1}^{N} f_i} \qquad (5)$$

При $B_{расч} < B_{табл}$ гипотеза однородности дисперсий принимается. В противном случае отвергается один из постулатов регрессионного анализа: дисперсия критерия не зависит от его абсолютной величины. Значение $B_{табл}$ берется из таблицы χ^2 - распределения [3].

Оценку параметров линейной по параметрам модели находят по методу наименьших квадратов, который в матричном виде запишется

$$\theta = \left(\Phi^{\mathrm{T}} \mathrm{P} \Phi \right)^{-1} \Phi^{\mathrm{T}} \mathrm{P}^{y} \qquad (6)$$

Значимость параметров модели проверяют по критерию Стьюдента:

$$t_j^{расч} = \frac{\left| \theta_j \right|}{\sqrt{d_{jj}} S_y} \qquad (j = 1,2,...,M), \qquad (7)$$

где d_{jj} - диагональный элемент дисперсионной матрицы

$$D = \left(\Phi^{\mathrm{T}} \mathrm{P} \Phi \right)^{-1} \qquad (8)$$

В случае если $t_j^{расч} < t^{табл}$, то параметр модели незначим и его можно исключить из модели. $t^{табл}$ при заданной величине $\sum\limits_{i=1}^{N} f_i$ и уровне значимости *Q* определяется по таблице [3].

Гипотезу адекватности модели проверяли по критерию Фишера [2]:

$$F_{расч} = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \qquad (9)$$

Дисперсия адекватности рассчитывается по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} n_i \left(y_i^{мод} - y_i \right)^2}{N - M_{зн}}. \qquad (10)$$

Гипотеза адекватности модели принимается в случае, когда $F_{расч} < F_{табл}$. Табличное значение критерия Фишера $F_{табл}$ для выбранного уровня значимости *Q* находится в таблице [3].

Научный руководитель работы - Иванов Андрей Сергеевич.

Литература

1. Кондрашина А.В., Гвоздев А.Е. Структурообразование и разрушение стали Р6М5 в условиях повышенной пластичности и сверхпластичности // Тула, ТулГУ. – 2005. 119 с.
2. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. И. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. – 280с.
3. Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. – М.: ВЦ АН СССР, 1968. – 474с.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ Ti-Nb СПЛАВОВ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Конопацкий А. С.
Россия, НИТУ МИСиС, ankonopatsky@gmail.com

В настоящее время среди биосовместимых металлических материалов можно выделить несколько перспективных групп, одна из которых представляет собой сплавы системы Ti-Nb. Эти сплавы способны успешно сочетать биомеханическую и биохимическую совместимости с костной тканью.

Комплексный подход к решению проблемы создания высокобиосовместимого металлического материала должен включать контроль получения слитков, а также всестороннее исследование и оценку уровня и стабильности функциональных свойств сплава. Были получены сплавы Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, Ti-22Nb-3Ta-3Zr методом вакуумно-дугового переплава в условиях избыточного давления аргона.

В рамках данной работы была использована вакуумно-дуговая печь с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Каждый слиток был получен в ходе 3-4 переплавов. Полученные слитки были порезаны на части методом электро-эрозионной резки. Поверхность образцов была подготовлена для исследования методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на электронном микроскопе. Также методом восстановительной плавки было проведено исследование на определение содержания газообразующих примесей в сплавах.

Исследования МРСА показали, что многократный переплав обеспечил высокую точность попадания в состав. Построенные карты распределения элементов показали, что компоненты сплава равномерно распределены в слитке (рис. 1).

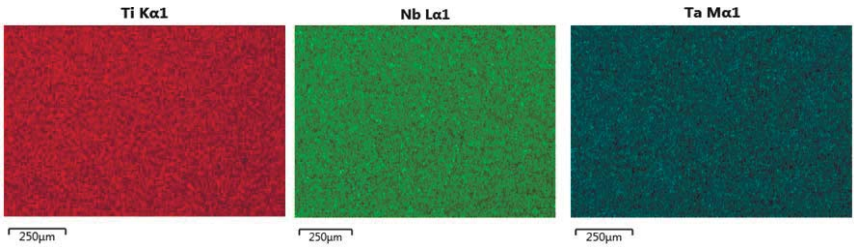


Рис. 1. Карты распределения элементов в сплаве Ti-22Nb-6Ta

Результаты анализа на газообразующие примеси приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Сплавы, полученные методов ВДП

Сплав	[O],% (масс.)	СКО	[N], % (масс.)	СКО
Ti-Nb-Zr	0.280	0.010	0.088	0.006
Ti-Nb-Ta	0.367	0.021	0.137	0.005

Таблица 2

Сплавы, полученные в условиях избыточного давления аргона

Сплав	[O],% (масс.)	СКО	[N], % (масс.)	СКО
Ti-Nb-Zr	0.057	0.007	0.00145	0.00002
Ti-Nb-Ta-Zr	0.049	0.001	0.00142	0.00007

Как видно из таблиц плавка в условиях избыточного давления аргона приводит к существенному снижению концентрации кислорода и азота в сплавах.

В результате проведенной работы была показана перспективность метода вакуумно-дугового переплава для получения сверхупругих сплавов Ti-Nb-Ta и Ti-Nb-Zr, Ti-22Nb-3Ta-3Zr.

Выражение благодарности

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВА НИТИНОЛА

Конушкин С.В.
Россия, ИМЕТ РАН, venev.55@mail.ru

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

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

Результаты и их обсуждение. Для стабилизации структуры и свойств нитинола была проведена термическая обработка. Данные механических испытаний после термической обработки при температурах от 400 до 500 ^{0}C в течение 15 минут приведены в таблице 1.

Таблица 1

образец	$\sigma_{пц}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа
в состоянии поставки	448	507	1485
отжиг 400 ^{o}C, 15 мин	496	572	1555
отжиг 450 ^{o}C, 15 мин	674	742	1885
отжиг 500 ^{o}C, 15 мин	547	566	1507

Из таблицы видно, что оптимальным комплексом механических свойств (прочность и пластичность) обладает образец никелида титана отожженный при Т=450 оС в течение 15 минут: по отношению к образцу в исходном состоянии его прочностные характеристики σпц, σ0,2 и σв повысились на 51, 46 и 27 % соответственно. Для примера на рис. 1 показаны кривые растяжения в исходном состоянии и после термической обработки.

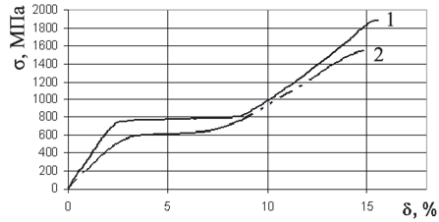


Рис. 1. Кривая растяжения образцов нитинола: 1- после отжига при 450 ^{o}C в течении 15 минут, 2- в исходном состоянии.

Из рис. 1 видно, что площадка текучести (переход аустенита в мартенсит деформации) у отожженого образца увеличилась на 53%, а относительное удлинение (δ), которое является характеристикой пластичности, на 27% по сравнению с нитинолом в исходном состоянии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-12218 офи_м, программы президиума РАН П-5 и ОХНМ РАН ОХ-2.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.ф-м.н. В.Т. Заболотному, д.т.н. А.Г. Колмакову, Б.А. Гончаренко и к.т.н. М.А. Севостьянову

ВЛИЯНИЕ УДАРНО-ВОЛНОВОГО НАГРУЖЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Nb И Ti-Ni-Nb-Zr С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ

Ларькина Ю. А.

Россия, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», popov@astra.vniief.ru

Данные исследования проводили с целью получения сведений о поведении сплавов с памятью формы (СПФ) системы Ti-Ni-Nb и Ti-Ni-Nb-Zr в условиях воздействия высокоинтенсивной динамической деформации, а также с целью использования результатов этих исследований для разработки технологий, основанных на использовании СПФ.

Для проведения испытаний использовали прутки литых сплавов 45Ti-45Ni-10Nb, ат.% (партии № 101 и № 101.1) и 43Ti-46Ni-8Nb-3Zr, ат.% (партия № 101.3п) диаметром 50 мм, из которых сначала изготавливали диски диаметром 48 мм и толщиной 20 мм и подвергали термообработке (отжиг в вакууме при температуре 850 ºС в течение 4 часов, охлаждение с печью). Затем из этих дисков до и после предварительного ударно-волнового нагружения (УВН) изготавливали цилиндрические образцы длиной 20 мм, диаметром и длиной рабочей части 2 мм и 10 мм, соответственно.

Предварительное УВН дисков, изготовленных из указанных выше СПФ, проводили при комнатной температуре на баллистической ударной трубе БУТ-76 [1]. Диски диаметром 48 мм и высотой 20 мм запрессовывали в обоймы из стали с наружным диаметром 95 мм и нагружали ударниками из стали диаметром 75 мм и высотой 22 мм со скоростью нагружения (скоростью подлета ударника) $W_0 = 103{,}5$ м/с.

Механические испытания образцов, изготовленных из дисков до и после УВН, проводили на испытательной машине UTS-100K в диапазоне температур $T = (-60 \div -70)$ ºС, находящихся в температурном интервале ($M_s - M_f$) прямого мартенситного превращения со скоростью передвижения траверсы 1 мм/мин (скорость деформации во время растяжения образцов $\dot{\varepsilon} \approx 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$). По диаграммам испытаний образцов на растяжение определяли фазовый предел текучести $\sigma_ф$, предел текучести СПФ $\sigma_т$, предел прочности $\sigma_в$ и максимальную деформацию образца перед разрывом (под нагрузкой) ε_0^{max}, соответствующую напряжению предела прочности и относительное остаточное удлинение $\delta_{ост}$ (см. табл. 1).

Для определения термомеханических характеристик на испытательной машине UTS-100K в диапазоне температур $T = (-60 \div -70)$ ºС образцам наводили деформацию растяжением со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при заданной общей деформации ε_0. По диаграммам наведения деформации растяжением определяли величину наведенной растяжением деформации $\varepsilon_р$ (остаточной деформации после разгрузки).

Сразу же после наведения деформации в диапазоне температур $T = (-60 \div -70)$ ºС исследуемые образцы при отрицательных температурах устанавливали поочередно в предварительно охлажденную до такой же температуры термокамеру для исследования ТМХ материалов с памятью формы [2]. Затем нагревали образцы до температуры $T = 90$ ºС с темпом нагрева 4 ºС/мин и охлаждали до температуры $T = (-150)$ ºС (сначала образец остывал вместе с печью примерно до температуры $T = (40 \div 50)$ ºС, дальнейшее охлаждение производилось с помощью паров жидкого азота). При нагреве образец укорачивался – наблюдалось проявление эффекта памяти формы. По диаграммам формовосстановления методом касательных определяли температуры начала $A_{s\ ЭПФ}$ и окончания $A_{f\ ЭПФ}$ формовосстановления в свободном состоянии во время охлаждения после проявления ЭПФ. Для сплавов Ti-Ni-Nb-Zr определяли величину наведенной образцу деформации растяжением $\varepsilon_р$, величину термически обратимой деформации восстановления $\varepsilon_{ЭПФ}$ и степень восстановления формы $\eta_{ЭПФ}$, определяемую по формуле $\eta_{ЭПФ} = \varepsilon_{ЭПФ} / \varepsilon_р$ (см. табл. 2).

В результате проведенных экспериментов и статистической обработки данных установлено, что для отожженных в вакууме сплавов 45Ti-45Ni-10Nb и 43Ti-46Ni-8Nb-3Zr (ат.%) ударно-волновое нагружение при комнатной температуре со скоростью подлета ударника $W_0 = 103{,}5$ м/с не оказывает статистически значимого влияния на значения основных механических и термомеханических характеристик этих сплавов (кроме $\delta_{ост}$ для сплава 45Ti-45Ni-10Nb (ат.%) партии № 101.1). Дополнительно проведенная проверка на однородность с помощью критериев Фишера, Стьюдента и приближенного t-критерия не выявила статистически значимого влияния УВН на значения характеристических температур формовосстановления $A_{s\ ЭПФ}$ и $A_{f\ ЭПФ}$ сплавов 45Ti-45Ni-10Nb (ат.%) партий №№ 101, 101.1.

Таблица 1

Средние значения основных механических характеристик сплавов Ti-Ni-Nb и Ti-Ni-Nb-Zr до и после УВН

№ партии	Режим	Параметры статистической обработки	$\sigma_ф$, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_в$, МПа	ε_0^{max}, %	$\delta_{ост}$, %
101	До УВН	Среднее значение	180	714	760	14,0	9,2
		Объём выборки *n*	4	4	4	4	3
	После УВН	Среднее значение	290	700	787	14,5	11,0
		Объём выборки *n*	3	3	2	3	3
101.1	До УВН	Среднее значение	190	823	895	15,8	12,85
		Объём выборки *n*	3	3	3	3	2
	После УВН	Среднее значение	230	770	825	15,9	10,55
		Объём выборки *n*	3	3	3	3	2
103.1п	До УВН	Среднее значение	335	770	820	14,0	10
		Объём выборки *n*	3	2	2	3	2
	После УВН	Среднее значение	275	760	830	14,5	13
		Объём выборки *n*	3	3	3	3	3

Таблица 2

Средние значения основных термомеханических характеристик сплавов Ti-Ni-Nb и Ti-Ni-Nb-Zr до и после УВН

№ партии	Режим	Параметры статистической обработки	$\varepsilon_р$, %	$A_{s\ ЭПФ}$, °С	$A_{f\ ЭПФ}$, °С	$\varepsilon_{ЭПФ}$, %	$\eta_{ЭПФ}$
101	До УВН	Среднее значение	-	24	42	-	-
		Объём выборки *n*	-	3	3	-	-
	После УВН	Среднее значение	-	26	43	-	-
		Объём выборки *n*	-	3	3	-	-
101.1	До УВН	Среднее значение	-	50	62	-	-
		Объём выборки *n*	-	3	3	-	-
	После УВН	Среднее значение	-	41	62	-	-
		Объём выборки *n*	-	3	2	-	-
103.1п	До УВН	Среднее значение	6,9	45	47	4,8	0,73
		Объём выборки *n*	3	3	3	3	2
	После УВН	Среднее значение	7,1	66	71	5,1	0,72
		Объём выборки *n*	3	3	3	3	3

Таким образом, проведенные исследования показали, что сплавы с памятью формы систем Ti-Ni-Nb и Ti-Ni-Nb-Zr можно использовать в конструкциях, подвергаемых ударно-волновому нагружению со скоростями до 100 м/с без изменения их основных механических и термомеханических характеристик.

Список использованных источников:

1. Минеев В. Н., Погорелов В. П., Иванов А. Г. и др. Установка для исследования поведения материалов и конструкций при динамических нагрузках. – Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 3. – С. 129-133.

2. Попов Н. Н., Ларькин В. Ф., Пресняков Д. В. и др. Исследование термомеханических характеристик сплавов системы Ti-Ni-Nb с памятью формы и влияния термической обработки на них. – Физика металлов и металловедение. – 2013 – Т.114, №4. – С. 1-11.

Выражаю благодарность за помощь в организации и проведении данной работы доктора технических наук Попова Н. Н. и Ларькина В. Ф.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «SIC-СТАЛЬ»

Леонов А.В.

Россия, ИМЕТ РАН, madflame@list.ru

Введение. Радиопоглощающие материалы (РПМ) - материалы (конструкции), обеспечивающие максимально возможное преобразование энергии электромагнитного излучения в другой вид энергии (в конечном счете, в тепло).

Используются для подавления переотражений радиосигнала, обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронного оборудования, при разработке и испытаниях электро- и радиоаппаратуры, для снижения заметности и для других подобных задач.

В данной работе проведены исследования диэлектрических характеристик композиционного радиопоглощающего материала «SIC-сталь».

Материалы и методики. Объектом исследования был композиционный материал "карбид кремния (SiC) – сталь" в соотношении: 45% карбид кремния зеленый 64С F80 и 45% металлический порошок ПХ18Н15 F160 по массе и 10 % по массе составила керамическая связка К3. Также для того чтобы вся смесь держалась до обжига добавляют 3% от общей массы смеси декстрина в качестве связующего вещества, который во время обжига выгорает. Образцы изготавливались методом полусухого двустороннего прессования. Использовались различные прессформы с размерами 23х10, 30х4 и другие. Нагрузка при прессовании составляла 30,50,100,150,200 МПа. Обжиг проводился в муфельной печи при температуре 1100, 1150, 1200, 1300ºС в течение разного времени. Проводились исследования диэлектрических характеристик материала. Размер образцов при измерении составляет 10х23х5мм.

Результаты и их обсуждение. В результате исследований были получены данные по диэлектрическим характеристикам материала (уровень ослабления проходящего сигнала, и уровень ослабления отраженного сигнала).Измерения проводились на установке КСВН Я2Р-67 и более современной установке Р2-137. Результаты измерений на обоих устройствах одинаковы. В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что оптимальным режимом является нагрев 1200 ºС при скорости нагрева 500ºС/час и нагрузки при прессовании равной 100МПа. При повышении температуры нагрева образцы трескаются и сильно деформируются. При более низкой температуре диффузионные процессы не завершаются и материал не обладает нужными свойствами. При оптимальном режиме уровень ослабления проходящего сигнала равен 29Дб, а уровень ослабления отраженного сигнала равен 4Дб.

Температура обжига, ºС	Скорость нагрева, ºС/ч	Нагрузка при прессовании,МПа	Уровень ослабления проходящего сигнала, Дб	Уровень ослабления отраженного сигнала, Дб
1100	500	100	6,5	5
1200	500	50	26	3
1200	500	100	29	4
1300	500	100	15	5

Для повышения механической прочности предлагается применять армирование образцов проволокой из NiCr, нержавеющей стали и других материалов. В результате армирования образцов, величины ослабления проходящего и отраженного сигнала не изменяется.

На настоящее время изготовлено более 200 образцов. Дальнейшие исследования направлены на повышение механических характеристик материала. Также планируется исследовать новый метод получения образцов, при котором обжиг производится с помощью СВЧ излучения.

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН ОХ-2.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову, д.т.н. Раваеву А.А. и к.т.н. Лаврову П.Б.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА «SIC-СТАЛЬ»

Леонова Ю.О.

Россия, ИМЕТ РАН, Bastka.imet@list.ru

Введение. Радиопоглощающие материалы - это композиционные материалами, которые, благодаря своему составу и структуре, обеспечивают эффективное поглощение энергии электромагнитного характера в некотором диапазоне радиоволн.

Радиопоглощающие материалы находят свое применение в основном в оборонной промышленности для маскировки средств вооружения и военной техник, а так же СВЧ электронике, в радиотехнической аппаратуре, и в тех случаях, когда просто нужно снизить электромагнитное излучение.

В данной работе проведены исследования композиционного радиопоглощающего материала «SIC-сталь».

Материалы и методики. Объектом исследования был композиционный материал "карбид кремния (SiC) – сталь" в соотношении 45:45 и 65:25% по массе и 10 % по массе составила

керамическая связка. Образцы изготавливались методом полусухого двустороннего прессования виде балочек с размерами 2 х 4 мм в сечении и 30 мм в длину. Нагрузка при прессовании составляла 100 МПа. Обжиг проводился в муфельной печи при температуре 1050 и 1150 °С в течение разного времени. Испытания на изгиб проводились на универсальной испытательной машине Инстрон 3382 методом трехточечного изгиба, при котором нагрузка прикладывается на середину расстояния между опорами.

Результаты и их обсуждение. На составе 45:45:10 % отрабатывался оптимальный режим обжига и проводились измерения (открытой пористости, плотности и прочности при изгибе). После трехчасового обжига при температуре 1050 °С получены следующие значения: открытая пористость - 18,3%, плотность - 2,54 г/см^3, прочность при изгибе – 14,8 МПа (таблица). При повышении температуры обжига на 100 °С (1150 °С), происходит увеличение прочности при изгибе на 17,3 %, плотности на 6 %, но при этом открытая пористость уменьшается на 5%. Из этого можно сделать вывод, что при обжиге (температура 1150 °С, 3 часа) образцы обладают лучшим комплексом свойств.

При увеличении времени обжига до 100 часов при температуре 1150 °С, происходит незначительное увеличение прочности при изгибе на 1%, плотности на 16 %, но при этом значительно ухудшаются значения пористости (32 %). Таким образом, оптимальная длительность обжига составляет 3 часа.

Полученные образцы с соотношением компонентов 65:25:10 % по массе обжигали при температуре 1150 °С и длительностью 3 часа.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что наилучшими механическими свойствами при испытаниях на изгиб, а так же показателями плотности и пористости обладают образцы из композиционного материала SiC-сталь в соотношении 65:25 % по массе.

Таблица

Соотношение SiC:сталь, % по массе	Температура обжига, °С	Длительность обжига, час.	Прочность при изгибе, МПа	Открытая пористость, %	Плотность, г/см^3
45:45	1050	3	14,8	18,3	2,54
45:45	1150	3	17,9	17,3	2,69
45:45	1150	100	18,1	11,8	3,21
65:25	1150	3	21,5	17,2	2,73

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН ОХ-2.

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

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛА ШВА

Линник А.А.

Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, lurc@list.ru.

Строительство опасных производственных объектов в большом объеме проходит в условиях низких температур, что требует соблюдения повышенных требований к механическим свойствам, и прежде всего к ударной вязкости при отрицательных температурах. В сварном соединении существенное снижение значений ударной вязкости наблюдается на участке перегрева и в сварном шве, где имеет место интенсивный рост зерна. Для обеспечения необходимых и стабильных значений ударной вязкости применяются различные подходы. В случае с участком перегрева подбирают режимы и технологические приемы сварки, препятствующие интенсивному росту структурных составляющих. В случае со сварным швом наряду с подбором режимов и технологических приемов применяют комплексное легирование или модифицирование. В последнее время появилась возможность использования наноразмерных частиц.

Наноразмерные частицы обладают особыми физико-химическими свойствами, связанными с тем, что количество атомов на поверхности наночастицы соизмеримо с их количеством в объеме. Кроме того, нанодисперсные порошки обладают следующими особенностями:

- низкая смачиваемость жидким металлом, что особенно важно для выполнения роли центров кристаллизации;
- высокая химическая активность и пирофорность;

- начало процессов окисления при сравнительно низких температурах, что может привести к деактивации нанодисперсных частиц при нахождении в высокотемпературной зоне сварочной ванны.

Согласно работам некоторых авторов введение в состав металла десятых и даже сотых долей процента тугоплавких наноразмерных частиц приводит к диспергированию структуры в условиях металлургического и литейного производства.

Анализ литературных данных показывает, что применение наноразмерных частиц было опробовано для сварки и наплавки различных материалов с различными требованиями к эксплуатационным свойствам.

По результатам проведенных исследований выявлено, что предварительное введение композиционных гранул в зону сварки не вносит существенных изменений в набор морфологических форм структурно-фазовых составляющих металла шва. Однако, вследствие уменьшения величины размера кристаллов бейнита и ферритных зерен до 200-300 мкм и 50-70 мкм соответственно, она становится более равномерной.

Введение композиционных гранул, содержащих наноразмерные частицы, способствует увеличению величины ударной вязкости металла шва на 21% при температуре испытания «минус» 20°С. А, твердость металла шва после введения в расплав сварочной ванны композиционных гранул уменьшается в среднем на 26 HV или 13% по сравнению с вариантом без применения гранул. Это может свидетельствовать о некотором повышении пластичности металла шва [1].

Литература

1. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. Учебник для вузов. – М. : МИСИС. – 1998. – 400 с.

Научный руководитель: Н. В. Коберник, к.т.н.

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ ФАЗЫ В АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Лопатина Ю.А.

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, lopatina.julia@yandex.ru

В связи с постоянно растущими требованиями к повышению рабочих характеристик материалов при одновременном снижении или сохранении плотности, создание новых материалов является одной из ключевых задач современного материаловедения. Одним из эффективных путей решения этой задачи является разработка технологий и создание композиционных материалов.

Композиционные материалы (КМ) – это особый класс гетерофазных материалов, состоящих из наполнителя и связующего (матрицы) с четко выраженной границей раздела фаз. Многообразие форм КМ позволяет направленно регулировать прочность, жесткость, уровень рабочих температур и другие свойства путем подбора состава или изменения соотношения компонентов.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических композиционных материалов являются металлы, обладающие небольшой плотностью. Особенно выгодно среди них отличается алюминий, обладающий высокой коррозионной стойкостью и являющийся высокотехнологичным конструкционным материалом. Наиболее известным, дешевым и технологичным в плане обеспечения совместимости компонентов армирующим наполнителем для алюминиевых матриц является карбид кремния (SiC).

Для наполнения алюминиевых сплавов дисперсными частицами карбида кремния были выбраны два способа совмещения: жидкофазный (способ механического замешивания наполнителя в матричный расплав) и твердофазный (способ механического легирования).

Одной из основных технологических проблем формирования дисперсно-упрочненных композиционных материалов является обеспечение однородности распределения армирующей фазы в матрице. Однородность распределения наполнителя по телу матрицы оказывает особое влияние на механические и эксплуатационные свойства КМ. Распределение армирующей фазы по телу матрицы является управляемой характеристикой. Состав КМ и технология его изготовления должны быть выбраны с учетом требуемого уровня равномерности.

В данной работе сравнительная оценка равномерности распределения частиц карбида кремния в количестве 2,5; 5; 10; 20 % по объему в матрицах сплавов В95, В124, АЛ2, АЛ25, Д16 проводится путем обработки металлографических изображений структуры КМ точечным методом А. А. Глаголева. Кроме металлографического анализа, в качестве индикатора равномерности

распределения армирующей фазы в матричном сплаве рассматривается распределение микротвердости по сечению образцов.

Полученные в работе результаты позволяют считать целесообразным производство алюмоматричных КМ с содержанием наполнителя до 10% жидкофазными методами, высоконаполненных композитов – твердофазными методами.

Выражение благодарности: Научному руководителю д.т.н., доценту, профессору кафедры МТ8 «Материаловедение» МГТУ им. Н.Э. Баумана Курганової Ю.А.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 04Н9Х2А

Лукин Е.И.

Россия, ИМЕТ РАН, flattop@yandex.ru

Низкоуглеродистые стали, содержащие около 9% никеля, широко используются для изготовления деталей и конструкций криогенной техники. Практическое применение этих сталей связано с их хорошей технологичностью при изготовлении разных деталей и конструкций криогенной техники, высокой вязкостью разрушения при криогенных температурах и относительно низкой стоимостью по сравнению с криогенными хромоникелевыми сталями. Например, газгольдеры для сжиженного природного газа, изготовленные из стали с 9% Ni и низким (<0,005 %) содержанием P и S, успешно эксплуатируются в течение более 10 лет.

Такая сталь имеет повышенную ударную вязкость (KCU 130 Дж/м^2) при -196 °С, но низкую прочность (σ_B=720 МПа, $\sigma_{0,2}$ =580 МПа) при комнатной температуре, которая затрудняет ее использование для высоконагруженных конструкций криогенной техники.

Частичная или полная замена углерода в стали с 9% Ni на азот, упрочняющая способность которого связана с его содержанием в стали, позволяет решить проблему значительного повышения ее прочности. Ni снижает растворимость азота в железе, которая и без Ni очень низкая (0,04 %). Использование выплавки Fe-Ni сплавов в условиях высокого давления азота над расплавом позволяет получать слитки со сверхравновесным содержанием азота.

Целью настоящей работы является исследование влияния пластической деформации и термической обработки на структуру и механические свойства низкоуглеродистой 9% никелевой стали со сверхравновесным содержанием азота.

Исследована сталь 04Н9Х2А со сверхравновесным содержанием азота. Химический состав стали приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав стали 04Н9Х2А, масс %.

C	Mn	Si	Cr	Ni	N
0,04	0,3	0,1	2,5	8,93	0,185

Сталь 04Н9Х2А выплавляли в институте металловедения им. академика А. Балевски болгарской академии наук с использованием установки для литья под давлением азота до 40 атм. При выплавке стали вводили добавки Cr, повышающего растворимость азота в расплаве железа, в количестве 1,5-2,0% для кристаллизации жидкого металла стали с 9% Ni без образования в структуре δ-феррита (у которого низкая растворимость азота) и получения слитков без пор. Слитки были прокованы на заготовки 750х100х20 мм. с последующей прокаткой на прутки 14х14 мм.

Для оценки технологической пластичности при прокатке стали изготовляли клиновидные образцы. Твердость образцов измеряли по Роквеллу при нагрузке 150 кг в соответствии с ГОСТ 9013-59, микротвердость структурных составляющих определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD при нагрузке 10 г. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 при 20 °С на установке Instron, испытания на ударный изгиб с определением ударной вязкости проводили по ГОСТ 9454-78 на маятниковом копре фирмы Roell Amsler.

Горячая прокатка (ГП) при 850-900 °С заготовок из стали 04Н9Х2А позволила получить квадратные прутки 14х14 мм. без поверхностных дефектов (трещин). Нагрев под прокатку при температурах 1000-1100 °С приводит к формированию окалины на поверхности заготовок, с которой связано образование в процессе пластической деформации поверхностных трещин. Холодная и горячая прокатка клиновых образцов из стали 04Н9Х2А показала, что азотосодержащая сталь обладает удовлетворительной технологической пластичностью при прокатке. В процессе холодной прокатки (ХП) клиновых образцов за 1 проход с обжатием до 40% не наблюдали на их поверхности

трещин. При многократной ХП (9 проходов с разовым обжатием 10%) критическая суммарная степень деформации до которой не образуются трещины, составляет 43%. ГП при 900 °С за 1 проход с обжатием до 80% не приводит к образованию трещин или других поверхностных дефектов. Испытания метала прокатанных клиновых образцов показали высокое деформационное упрочнение стали 04Н9Х2А (табл. 2).

При ХП за 1 и 9 проходов с обжатием 40% достигается высокая твердость 47-50 HRC в основном за счет деформационного упрочнения мартенсита. Максимальная твердость 42 HRC после ГП при 900 °С за 1 проход с обжатием 40% обеспечивается в результате деформационного упрочнения аустенита. В таблице 2 приведены механические свойства образцов, изготовленных из термообработанных холоднокатаных и горячекатаных прутков. После прокатки при 20 °С с обжатием 40% сталь 04Н9Х2А имеет высокие значения прочности (σ_B=1160 МПа, $\sigma_{0,2}$=1089 МПа) и удовлетворительные показатели пластичности и ударной вязкости.

По уровню прочности (σ_B и $\sigma_{0,2}$) азотосодержащая сталь 04Н9Х2А после термической обработки превосходит в 1,5-2 раза применяющуюся в криогенной технике сталь 0Н9, не содержащую азота.

Таблица 2

Механические свойства стали 04Н9Х2А и 0Н9.

Сталь	Обработка, температура	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ, %	ψ, %	KCU*, МДж/м²
04Н9Х2А	Прокатка с обжатием 40% при 20 °С	1160	1089	9	41	0,98
	Прокатка с обжатием 40% при 900 °С	1114	925	11	62	1,42
	Закалка 900 °С + отпуск 500 °С – 2ч.	1147	1069	13,5	55	1,3 / 0,8
0Н9	Нормализация 900 °С+закалка от 790 °С + отпуск 500 °С – 2,5 ч.	720	580	30	76	3,0 / 1,3

KCU* - в числителе при 20 °С, в знаменателе при -196 °С.

Структура и механические свойства азотосодержащей стали 04Н9Х2А существенно зависят от температуры закалки и последующего нагрева при температурах 500-650 °С. Повышением температуры закалки от 850 до 900 °С микротвердость стали увеличивается от 375 до 430 HV_{10}, при сохранении среднего размера зерна 30 мкм. При дальнейшем повышении температуры нагрева под закалку от 900 до 950 °С микротвердость снижается до 410 HV_{10} и увеличивается размер зерна до 50-60 мкм. Нагрев стали при 1000 °С приводит к значительному росту зерна (100-150 мкм.). Тепловые выдержки в течение 2 часов при 500 °С значительно влияют на микротвердость стали, закаленной от 900 °С. С повышением температуры нагрева от 500 до 600-650 °С микротвердость стали, закаленной от 900 °С, снижается от 420 до 280 HV_{10}.

Электронномикроскопическое исследование структурно – фазовых состояний высокоазотистой стали 04Х2Н9А после закалки от температур 850, 900, 950 и 1000 °С показало, что после закалки в структуре стали наблюдается сдвойникованный пакетный мартенсит. После закалки от 850 °С кристаллы мартенсита заметно меньше, а двойникование в них выражено заметно слабее. В то же время кристаллы содержат относительно высокую плотность дислокаций. После закалки от 1000 °С кристаллы мартенсита заметно крупнее, а плотность дислокаций в них ниже, чем после других режимов закалки. Отпуск при 500 °С стали, закаленной от 900 °С, приводит к снижению плотности дислокаций внутри кристаллов мартенсита. Наблюдали большие (около 1 мкм^2) области мартенситных кристаллов практически полностью свободные от дислокаций. Вместе с тем, в структуре отмечено образование нитридной фазы CrN в виде сферических выделений размером менее 40 нм.

Выводы:

1. Ковка слитков стали 04Н9Х2А и дальнейшая прокатка при 850-900 °С обеспечивают получения заготовок без поверхностных трещин. Нагрев при температурах выше 900 °С приводит к появлению поверхностных трещин из-за образования окалины.

2. Установлена предельная деформация до разрушения, которая составляет соответственно 40 и 80% при температурах 20 и 900 °С. Прокатка со степенью обжатия 40% при температурах 20 и 900 °С обеспечивает высокое упрочнение стали ($\sigma_{0,2}$=1089 и 925 МПа, σ_B=1160 и 1114 МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности (ψ = 41 и 62 %) и ударной вязкости (KCU=0,98 и 1,42 МДж/м^2).

3. Выявлены особенности формирования структуры стали 04Н9Х2А после закалки от 900 °С - в стали образуется пакетный частично сдвойникованный мартенсит. При отпуске стали 04Н9Х2А по

режиму 500 °С – 2 часа после закалки от 900 °С снижается плотность дислокаций внутри кристаллов мартенсита и образуются упрочняющие сталь наночастицы нитридной фазы типа CrN.

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

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Sm-Tb-Zr ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Лукьянова Е.А.

Россия, ИМЕТ РАН, pavlodarskaia@yandex.ru

Введение. Магниевые сплавы являются наиболее легкими из всех применяемых металлических конструкционных материалов и находят применение в авиакосмической и автомобильной промышленности, где снижение веса конструкций играет важнейшую роль. В настоящее время огромный интерес представляет разработка новых магниевых сплавов, в частности для высокотемпературных применений. Для создания таких жаропрочных магниевых сплавов обычно используется легирование редкоземельными металлами. В данной работе представлены механические свойства горячепрессованных сплавов новой системы Mg-Sm-Tb-Zr, которые определялись при повышенных температурах испытаний (до 300°С).

Материалы и методы исследования. Для испытаний были выбраны сплавы с различным содержанием и соотношением самария и тербия: Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr, Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,9%Zr, составы которых находятся в пределах области магниевого твердого раствора при температуре гомогенизации 515°С. Гомогенизированные слитки подвергались горячему прессованию (экструзии) при температуре 420±10°С со степенью вытяжки около 13,8 в прутки диаметром 12 мм.

Механические свойства сплавов при растяжении определялись при комнатной и повышенных (200, 250, 300°С) температурах на прутках вдоль направления прессования. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Instron 3382 со скоростью деформации 1мм/мин.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Исследование микроструктуры сплавов на плоскости, параллельной оси прессования, показало, что она является частично рекристаллизованной с вытянутыми деформированными зернами (рис. 1). При этом, в сплаве с большим содержанием тербия и меньшим содержанием самария в меньшей степени наблюдалось развитие рекристаллизации (рис. 1б).

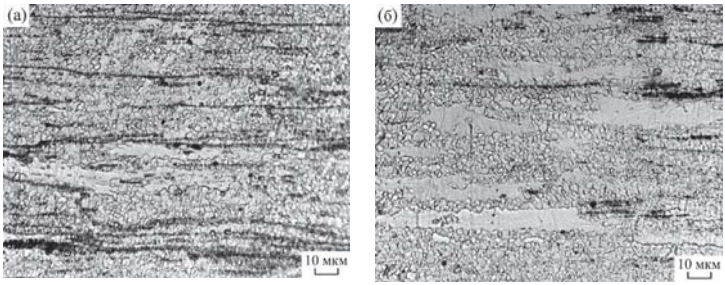


Рис. 1. Микроструктуры горячепрессованных сплавов на плоскости, параллельной оси прессования: а - Mg-4,2%Sm-1,2%Tb-0,3%Zr; б - Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,9%Zr

Свойства сплавов определялись после старения по режиму: 200°С, 64 ч, который был выбран с учетом результатов изменения их поведения при старении, как режим обеспечивающий существенное упрочнение [1]. На рис. 2 представлена зависимость механических свойств сплавов от температуры испытания. Кроме того, для сравнения также указаны свойства одного из жаропрочных промышленных деформируемых магниевых сплавов МА12 (Mg-(2,5-3,5)%Nd-(0,3-0,8)%Zr) [2]. При повышении температуры испытания прочностные свойства всех сплавов снижаются, однако для сплавов системы Mg-Sm-Tb-Zr до температуры 300°С они остаются на достаточно высоком уровне. Относительное удлинение для всех сплавов с увеличением температуры возрастает. Наилучшие прочностные свойства при комнатной и повышенных температурах были достигнуты в сплаве Mg-3,6%Sm-7,9%Tb-0,9%Zr. Следует также отметить, что прочностные свойства данного сплава превосходят по своим значениям соответствующие характеристики промышленного сплава МА12.

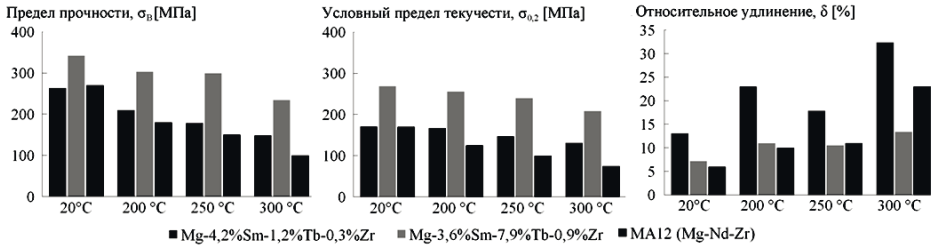


Рис.2. Механические свойства деформированных сплавов Mg-Sm-Tb-Zr (старение 200°C, 64 ч) и сплава МА12 (закалка 535°C, старение 200°C, 16 ч) при различных температурах испытания

Выводы. При повышении температуры испытаний прочностные свойства сплавов систем Mg-Sm-Tb-Zr и снижаются, но до 300°C остаются на высоком для магниевых сплавов уровне. Таким образом, на базе системы Mg-Sm-Tb-Zr могут быть разработаны новые перспективные жаропрочные сплавы, которые представят интерес для практического использования.

Список литературы

[1] Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В, Табачкова Н.Ю. Исследование распада пересыщенного твердого раствора на основе магния в сплавах системы Mg–Sm–Tb // Физика металлов и металловедение. – 2013. –Т.114. –№7. –С. 658-669.

[2]. Магниевые сплавы. Ч. 1. Справочник. Металловедение магния и его сплавов. Области применения / Под ред. М.Б. Альтмана и др. – М.: Металлургия, 1978. –232 с.

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

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ УДАРНО-СЖАТОГО ГАЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ В БИМЕТАЛЛЕ "СТАЛЬ-ЖАРОПРОЧНЫЙ СПЛАВ" СВАКРОЙ ВЗРЫВОМ

Малахов А.Ю.

Россия, Черноголовка, ИСМАН, malahov-aspirant@yandex.ru

В последние годы в связи с развитием новых специальных областей техники широкое применение получили жаропрочные сплавы, способные без разрушения в течении длительного времени сопротивляться незначительным пластическим деформациям при высоких температурах.

Многообразие современных жаропрочных сплавов связано с различными уровнями рабочих температур и требованиями, предъявляемыми к свойствам сплавов при этих температурах (предела длительной прочности и ползучести, электро - и теплопроводность, свариваемость и др.)

Рабочие температуры современных жаропрочных сплавов составляют примерно 0,5-0,8 Тпл, а в ряде случаев 0,8-0,9 Тпл, время применения изменяется от нескольких часов до нескольких лет.

Целью данной работы было получение двухслойного материала из высокопрочной стали и жаропрочного сплава (ниобиевый сплав Н65В2МЦ и никель-кобальтовый сплав ЭК102).

Для того, чтобы определить оптимальные начальные параметры сварки взрывом (такие как скорость детонации, высота заряда и параметр r) в данной работе, опираясь на статьи [1,2] были посчитаны термодинамические параметры ударно-сжатого газа (далее УСГ) в сварочном зазоре.

Для расчета термодинамических параметров УСГ использовались уравнения ударной адиабаты (1), приведенные в [3] для температур за фронтом ударной волны, когда происходит возбуждение молекулярных колебаний:

$$\frac{P_1}{P_0}=\frac{6-V_1/V_0}{8V_1/V_0-1};\quad \frac{\rho_0}{\rho_1}=\frac{V_1}{V_0}=\frac{P_1/P_0+6}{8P_1/P_0+1};\quad \frac{T_1}{T_0}=\frac{P_1V_1}{P_0V_0};\quad \frac{7}{5}M^2=\frac{P_1/P_0-1}{1-V_1/V_0} \qquad (1)$$

где: P_1 и P_0 – абсолютные давления в области ударно-сжатого газа и окружающей атмосферы, c_1 и c_0 – плотности газа за и перед разрывом, V_1 и V_0 – объемы газа до и после сжатия, $г$ – показатель адиабаты, M – число Маха.

Оценку степени ионизации УСГ между пластинами и в пограничном слое на поверхности пластин, производили по формуле Саха для однократной ионизации [2]:

$$\frac{a^2}{1-a^2} = 2\frac{u_1}{u_0}\frac{1}{\rho N}\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{I}{kT}} \quad (2)$$

где: a – степень ионизации газа, u_o и u_1 – статистические суммы нейтрального атома и иона, N – количество атомов в 1г газа, I – потенциал ионизации, m_e - масса электрона, h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T и ρ – температура и плотность УСГ.

Степень ионизации поверхности рассчитывали по формуле Саха-Ленгмюра [2]:

$$a = \frac{1-r_+}{1-r_0}\frac{g_+}{g}\exp\frac{\varepsilon}{kT}(\varphi - I) \quad (3)$$

где: $\frac{g_+}{g}$ - отношение статистических весов ионного и атомного состояния адсорбированного атома, e – заряд иона, φ – работа выхода, r_+ и r_0 – коэффициенты отражения для ионов и атомов соответственно.

Результаты расчета термодинамических параметров УСГ впереди точки контакта при сварке пары ОХН3М+ЭК102, произведенного по приведённым выше формулам для режимов, применяемых при производстве биметалла сталь+сталь, показали, что при сварке взрывом данного биметалла расчетная степень ионизации УСГ в пограничном слое крайне мала (~14%), чтобы очистить и активировать поверхности соединяемых материалов. Столь низкая степень ионизации объясняется наличием в составе ЭК102 тугоплавкого металла вольфрама (13-16%).

При увеличении параметров сварки взрывом (скорости детонации взрывчатого вещества, скорости метания и угла соударения – см. табл.2), температура УСГ в пограничном слое, составила порядка 8000 К, а расчетная степень ионизации составила около 70%, что обеспечивает переход газа в плазменное состояние («холодная» плазма) [4].

Результаты расчётов были подтверждены экспериментально при сварке взрывом листов размерами 10х100х300 мм из высокопрочной стали ОХН3М (твердость 43-45 HRc) с пластинами из сплавов ЭК102 и Н65В2МЦ толщиной 1,5 мм. Эксперименты проводились на двух расчетных режимах для свариваемой пары ЭК102+ОХН3М и на одном режиме для пары Н65В2МЦ+ЭК102.

Методом сварки взрывом получены биметаллы из высокопрочной стали с плакирующим слоем из эрозионностойких жаропрочных сплавов. Отработаны режимы получения качественного соединения.

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

3. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., «Наука», 1966.

4. Франк-Каменецкий, Д. А. Плазма-четвёртое состояние вещества / Д. А. Франк-Каменецкий. - М.: Атомиздат., 1975. - 159 с.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-00845А»

ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА В СПЛАВАХ Fe-3%Si И Fe-50%Ni ПРИ ОТЖИГЕ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ.

Милютин В.А.

Россия, ИФМ УрО РАН, v.a.milutin@gmail.com

Прикладываемое в процессе термического отжига магнитное поле как внешний фактор, влияющий на эволюцию микроструктуры различных материалов, давно стало предметом исследований многих учёных по всему миру. За годы исследований магнитное поле было применено при отжиге различных сплавов, таких как Co-Ni, Fe-Co, Fe-Al, Fe-Si и Fe-Ni. Несмотря на большое количество работ, влияние магнитного отжига на текстуру, микроструктуру и магнитные свойства до

сих пор является предметом интереса многих ученых и понимание механизмов, участвующих в процессе, по-прежнему затруднительно. Развитие техники на сегодняшний день даёт возможность конструировать установки, позволяющие реализовывать нагрев в постоянном сверхсильном магнитном поле величиной порядка 30Т. В связи с этим возникла новая волна интереса к исследованию процессов, протекающих в материалах в условиях сильного магнитного поля, в том числе в Fe-Si сплавах [1-4]. Объяснение происходящих процессов в этих работах зачастую противоречат друг другу.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния сильного постоянного магнитного поля (10Т и 20Т), прикладываемого в процессе отжига, на эволюцию кристаллографической структуры во время начальных стадий рекристаллизации ферромагнитных сплавов, широко применяемых в технике. В эксперименте были использованы образцы двух различных сплавов: Fe-3%Si и Ni-50%Fe Образцы размером 5x20 мм были вырезаны вдоль направления прокатки листов, подвергшихся холодной деформации со степенью обжатия 70 и 99%, соответственно, после чего помещены в ампулы, внутри которых создавался вакуум. Ампулы с образцами помещались в нагреватель, который в свою очередь находился внутри установки, создающей сильное магнитное поле 10 и 20Т. Магнитное поле было приложено вдоль направления прокатки. Аналогичный отжиг в тех же условиях, но без приложения магнитного поля проводился для такого же набора образцов, что и отжиг в поле. Температура отжига была выбрана 450°С и 490°С, для Fe-3%Si и для Fe-50%Ni, соответственно, такая температура ниже точки Кюри и ниже температуры рекристаллизации для этих сплавов. Время отжига для образцов Fe-Si - 10 минут, для Fe-Ni -15 минут. Одновременный анализ структуры и ориентировок в отожженных образцах проводили методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD), заключающемся в расшифровке картин Кикучи, с помощью специальной приставки фирмы EDAX в сканирующем электронном микроскопе «FEI Quanta 200». Шаг при сканировании составлял от 1 до 2 мкм, увеличение - 400. Необходимо отметить, что при используемых температурах отжига в образцах только начинают происходить процессы возврата и после отжига не происходит полного освобождения от дефектов. По этой причине линии Кикучи расшифровываются довольно плохо. Можно сказать, что степень расшифровки картин Кикучи показывает насколько полно в образце прошли процессы возврата. Эксперименты показали, что с увеличением поля на изображениях качества картин Кикучи (опция “Image Quality” в программе EBSD) площадь темных участков возрастает, а на ориентационных картах практически не различимы отдельные участки структуры, что характерно для сильно деформированных материалов. На рис.1. представлены ориентационные карты для образцов Fe-50%Ni.

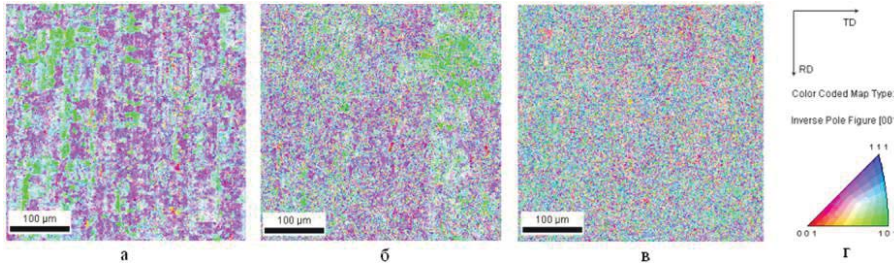


Рис.1. Ориентационные карты образцов Fe-50%Ni, отожженных при 490°С в течении 15 минут, а – без приложения поля, б – в поле 10Т, в – поле 20Т, г –стереографический треугольник с цветовой расшифровкой ориентировок.

Хотя, эти ориентационные карты в данном случае, сами по себе не дают какой либо практически важной информации, можно отчётливо видеть, что при увеличении значения поля, прикладываемого в процессе термической обработки, уменьшается количество участков, освободившихся от внутренних дефектов. Аналогичные результаты были получены и для сплавов Fe-3%Si отожженных при 450°С.

Во всех исследованных образцах были измерены магнитные свойства с помощью вибромагнитометра Lake Shore 7407 в магнитных полях до 17 кЭ. Из построенных петель гистерезиса был извлечён ряд данных, таких как индукция насыщения и индукция при 2400 Э (192 кА/м). Как известно, индукция насыщения является характеристикой материала и не зависит от вида обработки [5]. Индукция в полях до насыщения (192 кА/м) для отожженных в магнитном поле образцов Fe-3%Si выше чем для образца, отожженного без поля. Значения составляли 1,85Т; 1.93Т;

1;91T при отжиге без поля, в поле 10Т и 20Т, соответсвенно. Эти данные косвенно свидетельствуют о том, что в сильном магнитном поле увеличивается количество структурных элементов с направлением легкого намагничивания <001>.

Микротвёрдость была определена с помощью микротвердомера ПМТ-3М. Нагрузка составляла 70г. и 100г. для образцов Fe-50%Ni и Fe-3%Si соответственно. Величина микротвёрдости, в данном случае, показывает насколько материал деформирован, то есть то, как полно прошли процессы возврата в образцах. Значения микротвёрдости и степень качества картин Кикучи (таблица 1) коррелируют между собой и указывают на состояние микроструктуры, а именно на её дефектность.

Таблица 1

	Fe-3%Si - 450°C ,10 минут			Fe-50%Ni - 490°C, 15 минут		
H, T	0	10	20	0	10	20
H_μ, МПа	2260	2500	2600	2192	2146	2509
IQ	2120	1560	1200	2288	2012	1941

Очевидно, что процессы возврата претерпевают значительное замедление при воздействии сильного магнитного поля, о чем свидетельствуют значения микротвёрдости, а также данные о микроструктуре образцов, полученные с помощью сканирующего микроскопа и приставки EBSD. Кроме того, приложение магнитного поля в процессе отжига увеличивает количество структурных элементов, содержащих ось легкого намагничивания, о чем свидетельствует повышение значений магнитной индукции в полях до насыщения при исследовании петель гистерезиса в магнитоотожженных образцах. То, что в сильном магнитном поле зёрна стремятся переориентироваться таким образом, чтобы их ось лёгкого намагничивания совпадала с внешним полем, упоминается во многих работах, однако во всех этих исследованиях речь идет о первичной рекристаллизации, в которой большую роль играют процессы миграции большеугловых границ.

В настоящей работе показано, что при низкотемпературном отжиге в сильном магнитном поле наблюдается замедление процессов возврата, а также повышение содержания структурных элементов с направлением легкого намагничивания вдоль приложенного поля.

Автор выражает благодарность научному руководителю доктору физ.-мат. наук Гервасьевой И.В.

Работа выполнена при поддержке Проекта РФФИ №14-02-31143.

Список используемых источников:

1. Bacaltchuk C.M.B., Castello-Blanco G.A., Garmestani H. Magnetic field effect on the microstructure of low silicon steel // Proc. 14th Int. Conf. on Textures of Materials (Leuven). 2005. Trans. Tech. Publication, Switzeland. P.1165-1170.

2. Martikainen H.O., Lindroos V.K. Observations on the effect of magnetic field on the recrystallization in ferrite. Scandinavian Journal of Metallurgy. *1981. V.* 10. P. 3-8.

3. Masahashi N., Matsuo M., Watanabe K. Development of preffered orientation in annealing of Fe-3.25%Si in high magnetic field // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. P. 457-461

4. Watanabe T., Tsurekawa S., Zhao X., Zuo L., Esling C. A new chalenge: grain boundary engineering for advanced materials by magnetic field application // J. Mater.Sci. 2006. V. 41. P. 7747-7759.

5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов // М.: Металлургия. 1959. 319 с.

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ 35ГС

Михеев Г.В.

Россия, Москва, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, gera_j-rich@mail.ru

Свойства порошковых композиционных материалов определяются процессами структурообразования на всех этапах их производства. В настоящей работе рассмотрено влияние технологических факторов и содержания наноразмерных углеродных волокон на структурообразование композиций на основе порошковой аустенитной стали 35ГС. Изучение структурообразования порошковой стали 35ГС представляет не только самостоятельный интерес, но и позволяет адекватно описать высокотемпературное строение аустенита и его влияние на кинетику мартенситного превращения и структуру мартенсита углеродистых порошковых сталей, поскольку

уплотнение и деформационное упрочнение порошковых сталей, как и монолитных, происходят в аустенитной фазе.

Определяли влияние следующих технологических факторов: исходной пористости, полученной после спекания; гранулометрического состава компонентов шихты; количества неметаллических включений; температуры и степени деформации, а также скорости деформации, а также количество вводимого в порошковую шихту наноразмерных углеродных волокон.

Для исследования процесса уплотнения порошкового материала проводили ГШ пористых спеченных заготовок цилиндрической формы с различной исходной пористостью. Температура ГШ составляла 1200°С, исходную пористость варьировали от 15 до 40 %, остаточную пористость получали соответственно от 1 – 2 % до 15 – 20 % при постоянной работе уплотнения $W = 150$ МДж/м^3. Чтобы предотвратить рекристаллизационные процессы после ГШ, образцы немедленно охлаждали в воде (технически обусловленная пауза составляла 5 с).

Исходная пористость порошковых материалов вносит определенные особенности в протекание пластической деформации, в частности важная роль в этом механизме может быть отведена зернограничному проскальзыванию (ЗГП), особенно на первых этапах уплотнения. При условии благоприятной ориентировки зерен относительно действующих напряжений и наличии исходной пористости возможно легкое ЗГП, при этом невысокая степень деформации ($\varepsilon_м$ = 12 – 18 %) может обеспечить сохранение недеформированных объемов и после ГШ за счет истинного ЗГП.

Существенное влияние на формирование структуры стали оказывает гранулометрический состав. Введение наноразмерных углеродных волокон в состав составляющих компонентов шихты обеспечивают получение гомогенной структуры и высоких прочностных свойств стали. Использование мелкодисперсного порошка ферромарганца, просеянного через сито 0071, ламповой сажи и мелкого железного порошка приводит к значительному повышению гомогенности структуры по сравнению с более крупным порошком ферромарганца. В последнем случае возможно появление скоплений карбидов из-за неравномерной растворимости ферромарганца и углерода при спекании. Качественный микрорентгеноспектральный анализ показал повышение содержания *Mn* в области карбидов почти в два раза по сравнению с аустенитной матрицей 35ГС.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ проект номер 13-08-0257

ИЗУЧЕНИЕ МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ ЖАРОПРОЧНОЙ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ 10Х10К3В2МФБР

Мишнев Р.В.

Россия, Белгород, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ «БелГУ»), mishnev91@mail.ru

В настоящее время очень актуальна проблема энергосбережения, и поэтому широко применяются различные подходы для разработки альтернативных источников энергии или же создания условий для максимальной экономии имеющегося сырья. В РФ основным источником электроэнергии являются тепловые электростанции, работа которых основана на преобразовании химической энергии органического топлива в электроэнергию. Жаропрочные мартенситные стали с 9-12% Cr являются перспективными материалами при производстве паровых турбин энергоблоков. Переход на сверхкритические параметры пара (повышение температуры пара до 650°С и давления до 30 МПа) требует разработки новых жаропрочных сталей, обладающих более высокими долговременным сопротивлением ползучести при температурах 600-650°С и имеющих соответствующие механические свойства. Переход на новые материалы при изготовлении деталей энергоблоков позволит увеличить КПД энергоблоков с 33 до 44%, что принесет экономическую выгоду наряду с уменьшением вреда экологии.

Сталь, разработанная на основе стали Р92 [1] путем добавления в состав 3% кобальта и уменьшением содержания бора до (0,008%) демонстрирует прирост свойств относительно сталей аналогов (рис. 1).

Исследуемая сталь предназначена для изготовления лопаток паровых турбин, наиболее ответственных частей энергоблока. Следовательно, необходимо учитывать не только напряжения, которым постоянно подвержен материал при высоких рабочих температурах, но также их циклические изменения, связанные с пусками и изменениями рабочих режимов в зависимости от времени суток и времени года. Одним из важных параметров в связи с этим является сопротивление малоцикловой усталости. Под действием циклических напряжений в металлах и сплавах зарождаются

и постепенно развиваются трещины, вызывающие в конечном итоге полное разрушение детали или образца. Это разрушение особенно опасно потому, что может протекать под действием напряжений, намного меньших пределов прочности и текучести. Подсчитано, что более 80% всех случаев эксплуатационного разрушения происходит в результате циклического нагружения.

В данной работе было исследовано поведение стали при испытании на малоцикловую усталость при комнатной и повышенных температурах (500, 600 и 650°С). При увеличении температуры количество циклов до разрушения уменьшается (рис. 2). Испытания в условиях жесткого нагружения проводились при различных размахах деформации (от 0,3% до 2%). При увеличении размаха деформации количество циклов до разрушения уменьшается, что обусловлено увеличением пути распространения трещины за один цикл, о чем свидетельствует размер усталостных бороздок в изломах образцов, испытанных с различной деформацией. Увеличение размаха деформации на 0,2% в среднем сопровождается приростом размера усталостной бороздки на 0,43 мкм. С повышением температуры испытания при одинаковой степени деформации увеличивается доля зоны распространения усталостных трещин при испытании на МЦУ с 57% до 66% для 20°С и 600°С соответственно.

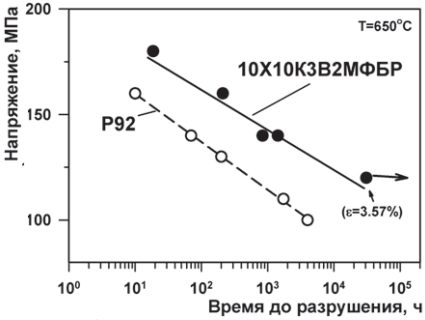


Рис. 1. График зависимости времени до разрушения от приложенного напряжения для стали 10Х10К3В2МФБР и стали Р92 [1]

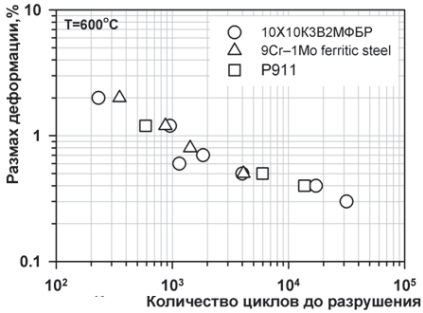


Рис. 2. Зависимость количества циклов до разрушения от размаха деформации в условиях жесткого нагружения стали 10Х10К3В2МФБР и сталей аналогов при температуре 600°С

Изменения, происходящие в процессе испытаний на малоцикловую усталость, оказывают негативное влияние на микроструктуру стали, что может неблагоприятно сказываться на долговечности стали в процессе рабочего состояния. Было установлено, что после испытаний на малоцикловую усталость наблюдается уменьшение плотности дислокаций, а также увеличение размера мартенситных реек.

При создании материала, который применяется при изготовлении особо важных деталей, необходимо учитывать все основные свойства. Для мартенситных сталей основным показателем, обеспечивающим надежную и длительную эксплуатацию, является сопротивление ползучести. Однако необходимо учитывать и другие воздействия и нагружения, происходящие в процессе работы. Способность материала сопротивляться циклическим нагрузкам является достаточно важной характеристикой, изучая которую можно не только контролировать развитие усталостных трещин, но не допустить изменения в структуре, влекущие ослабление и разрушение материала.

Полученные данные на рис. 2 говорят о том, что долговечность исследуемого материала находится на приемлемом уровне. Это свидетельствует о том, что непредвиденного разрушения в результате циклических нагрузок происходить не будет, что позволяет применять сталь 10Х10К3В2МФБР при строительстве энергоблоков. Установлено, что увеличение размаха деформации приводит к увеличению шага распространения усталостной трещины, а увеличение температуры при прочих равных условиях к увеличению доли зоны распространения усталостной трещины.

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

Литература

1.K. Kimura, K. Sawada, H. Kushima, K. Kubo: Int. J. Mat. Res. 99, 2008 395-401

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И ДЕФЕКТНОЙ СУБСТРУКТУРЫ В РЕЛЬСАХ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОЙ ЗАКАЛКЕ

Морозов К.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, gromov@physics.sibsiu.ru

Целью настоящей работы являлось изучение методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) градиентных структурных и фазовых состояний, формирующихся в головке рельсовой из стали Э76ХФ, подвергнутой дифференцированной закалке сжатым воздухом. Анализировали структуру вдоль двух направлений: по центральной оси и по выкружке в слоях, расположенных на поверхности катания и на расстоянии 2 мм и 10 мм от поверхности катания.

По морфологическому признаку методами ПЭМ были выделены следующие структурные составляющие рельсовой стали: перлит пластинчатый, являющийся основной составляющей структуры исследуемой стали, зерна феррито-карбидной смеси и зерна структурно свободного феррита.

Перлит пластинчатой морфологии является эвтектоидной смесью феррита и цементита, в которой обе фазы имеют форму пластинок [1]. В большинстве случаев структура перлитных колоний исследуемой стали несовершенна, пластины цементита искривлены, разделены ферритными промежутками, имеют переменную толщину. В объеме пластин феррита наблюдается дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций или дислокаций, формирующих преимущественно сетчатую субструктуру (рис. 1, а); скалярная плотность дислокаций изменяется в пределах (4,2…6,0 х 10^{10} $см^{-2}$. Пластины цементита имеют блочную структуру (рис. 1, б). Размеры блоков изменяются в пределах (15…25) нм; величина межпластинчатого расстояния изменяется в пределах (110…140) нм.

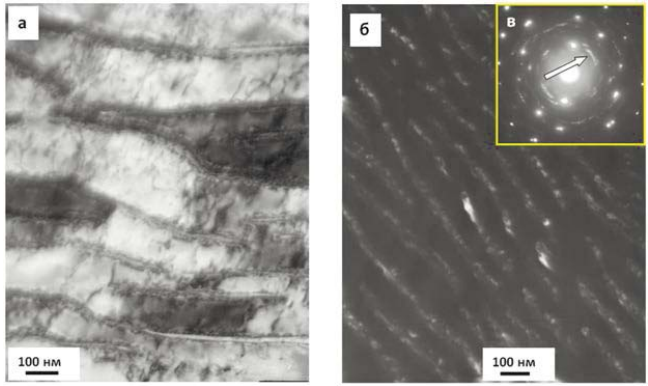


Рис. 1. ПЭМ изображения дефектной субструктуры пластин феррита (а) и цементита (б) колонии перлита; а – светлое поле; б – темное поле, полученное в рефлексе [031]Fe_3C; в – микроэлектронограмма, стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле.

Зернами феррито-карбидной смеси названы зерна (субзерна) феррита, в объеме которых присутствуют частицы цементита глобулярной формы и в виде коротких пластинок. Практически всегда частицы цементита расположены в объеме зерна хаотически. Можно предположить, что такие зерна сформировались по диффузионному механизму и являются глобулярным перлитом [2]. Скалярная плотность дислокаций в зернах феррито-карбидной смеси изменяется в весьма широких пределах: от ~1 х 10^{10} $см^{-2}$ в областях со структурой дислокационного хаоса, до (7…8) х 10^{10} $см^{-2}$ в сетчатой субструктуре, расположенной вблизи частиц карбидной фазы.

Зернами структурно свободного феррита (зерна феррита, свободные от выделений цементита) в подавляющем большинстве случаев располагаются вдоль границ зерен перлита в виде протяженных прослоек или цепочек отдельных зерен, поперечные размеры которых изменяются в пределах от ~0,5 мкм до ~2,0 мкм. В объеме зерен присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций, а также сетчатая и фрагментированная дислокационная субструктура. В объеме фрагментов наблюдается дислокационная субструктура в виде сеток и хаотически

распределенных дислокаций. Скалярная плотность хаотически распределенных дислокаций ~1,0 х 10^{10} $см^{-2}$; скалярная плотность дислокаций, формирующих сетки, ~3,5 х 10^{10} $см^{-2}$.

Дифференцированная закалка стали сжатым воздухом предполагает формирование в материале градиентных структурно-фазовых состояний [3]. При исследовании фольг, расположенных на расстоянии 0, 2, 10 мм от поверхности катания, в качестве количественных параметров, характеризующих градиентное состояние структуры стали, использовали относительное содержание структурных составляющих стали (зерен перлита, феррита и феррито-карбидной смеси), величину скалярной плотности дислокаций, межпластинчатое расстояние колоний перлита, величину разориентации элементов субструктуры, относительное содержание частиц глобулярной и пластинчатой форм в зернах феррито-карбидной смеси. Зависимости, наиболее отчетливо характеризующие градиентный характер формирующейся в рельсовой стали структуры, приведены на рис. 2.

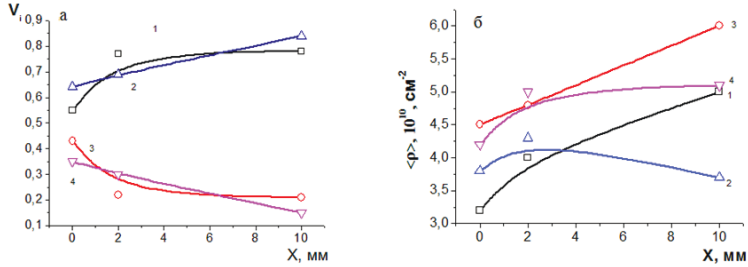


Рис. 2. Зависимости от расстояния до поверхности катания; а) – относительного содержания (V_i) зерен перлита (кривые 1 и 2) и зерен феррито-карбидной смеси (кривые 3, 4); б) – скалярной плотности дислокаций (<ρ>) в зернах перлита (кривые 1 и 2) и зернах феррито-карбидной смеси (кривые 3, 4). На а) и б) кривые 1,3 – изменение по центральной оси, 2, 4 – по выкружке.

Анализируя представленные на рис. 2 а зависимости, можно отметить, что основной структурной составляющей стали является перлит пластинчатый, относительное содержание которого у поверхности катания в ~1,5 раза, а на глубине 10 мм – в ~4 раза выше, чем зерен феррито-карбидной смеси. Относительное содержание зерен структурно-свободного феррита не превышает 1,5 % и не зависит от расстояния до поверхности катания. Зависимость скалярной плотности дислокаций от расстояния от поверхности катания обнаруживается лишь для структуры, формирующейся вдоль центральной оси (рис. 2, б, кривые 1 и 3). Эта тенденция характерна и для зерен перлита и для зерен феррито-карбидной смеси. При анализе дислокационной субструктуры стали по выкружке такой тенденции не выявлено (рис. 2, б, кривые 2 и 4).

Наблюдается также снижение относительного содержания глобулярных частиц цементита в зернах феррито-карбидной смеси (глобулярного перлита) по мере удаления от поверхности катания. Таким образом, дифференцированная закалка способствует созданию условий для формирования в поверхностном слое глобулярного перлита. Данная тенденция особенно явно выражена для направления по выкружке от поверхности катания.

Таким образом, дифференцированная закалка рельсов сопровождается формированием морфологически разноплановой структуры, образующейся по диффузионному механизму $\gamma \leftrightarrow \alpha$ - превращения твердого раствора на основе железа и представленной зернами пластинчатого перлита, зернами структурно свободного феррита и зернами феррито-карбидной смеси.

Соавторы работы Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Алсараева К.В.

Литература

1. Курдюмов В.Г., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. – М.: Наука, 1977. – 236 с.

2. Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б. Структура перлита и конструктивная прочность стали. – Новосибирск: ВО Наука, 1993. – 280 с.

3. Волков И.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Гришунин В.А.. Повышение усталостной выносливости рельсовой стали электронно-пучковой обработкой. – Новокузнецк: Изд-во «ИнтерКузбасс», 2013. – 225с.

ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ ЗАКАЛЕННОЙ НА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ 05Х22АГ15Н8МФЛ

Мурадян С.О.
Россия, ИМЕТ РАН, muradianso@gmail.com

Сталь 05Х22АГ15Н8МФЛ после гомогенизации при 1200 ºС в течение 1 и 8 часов, подвергалась длительным тепловым выдержкам от 5 до 10 часов при 600 и 650 ºС, а также при 800 ºС в течение 10 и 20 часов.

На рис. 1 представлены типичные микроструктуры стали после гомогенизирующих выдержек и последующих выдержках при температурах образования σ-фазы.

В таблице 1 представлены показания ферритометрии магнитометрическим методом после гомогенизации и различных тепловых выдержек.

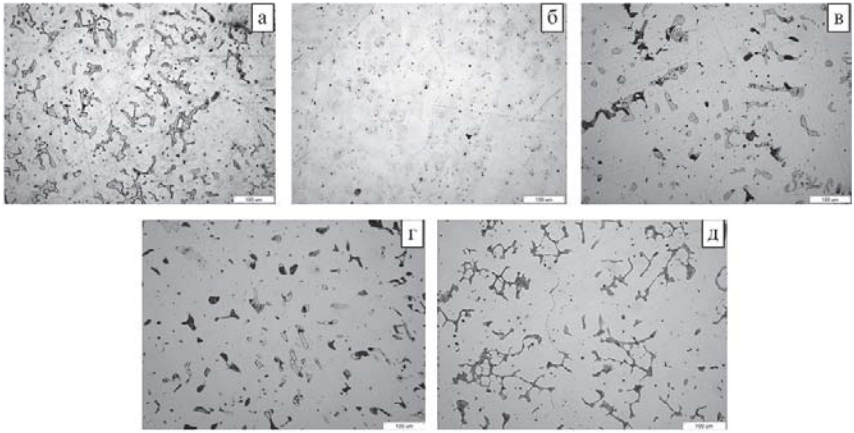


Рис. 1. Типичные микроструктуры стали 05Х22АГ15Н8МФЛ после гомогенизирующих выдержек при 1200 ºС в течение 1 ч (а) и 8 ч (б); в – структура стали после обработки 1200 ºС, 8ч, вода + 600, 6ч, воздух; г – 1200 ºС, 8ч, вода + 650, 10ч, воздух; д – 1200 ºС 1ч, вода + 800, 10ч

Таблица 1

Содержание феррита в стали состава 3 (таблица 18) после гомогенизации и различных тепловых выдержек

№	Термообработка	Содержание феррита, %
1	Без ТО	0,153
2	1200˚С,1ч, вода	3,539
3	1200˚С, 8ч, вода	0,572
4	1200˚С,8ч, вода + 600,5ч, воздух	1,197
5	1200˚С,8ч, вода + 600,10ч, воздух	0,56
6	1200˚С,8ч, вода + 650,5ч, воздух	0,075
7	1200˚С,8ч, вода + 650,10ч, воздух	0,115
8	1200˚С,1ч, вода + 800,10ч, воздух	0,142
9	1200˚С,1ч, вода + 800,20ч, воздух	0,114

Анализируя микроструктуры и данные ферритометрии для термообработок 1200 ºС, 8ч, вода + 600 и 650 ºС, 5 – 10ч, воздух получаем сходные результаты, полученные для подобных марок сталей [1]. При температурах 600 ºС и выше в азотистых аустенитных сталях проходит прерывистый распад аустенита по реакции: $\gamma \rightarrow \gamma` + Cr_2N$. Затем γ` распадается на σ + γ`` через промежуточный феррит.

При небольших временах выдержки при температуре 600 ºС в стали 05Х22АГ15Н8МФЛ наблюдается процесс прохождения реакции $\alpha \rightarrow \gamma`` + \sigma$ (рис. 1 в). Темная область на рис. 1в по-видимому является сигма-фазой, а светлая – ферритом. Данное предположение косвенно подтверждается измерениями микротвердости. Микротвердость сигма-фазы (темного участка на рис. 1в составляет от 1000 до 1800 HV). Твердость феррита немного выше твердости аустенита – ~350 и ~280 соответственно. Сканирующая микроскопия таких участков показала, что химический состав σ и α в таких местах практически не отличается.

При более высокой температуре 650 ºС реакция α→γ`` + σ подходит к своему окончанию (рис. 1г.). Микротвердость темных и светлых участков на рис. 1г одинаково высокая ~ от 900 до 1800 HV. Сканирующая микроскопия показала, что химический состав темных и светлых участков примерно одинаковый. Просвечивающая электронная микроскопия подтвердила, что образовавшаяся фаза является сигма-фазой.

Для термообработки 1200 ºС, 1ч + 800 ºС, 10 и 20 ч, воздух также находятся сходные результаты, полученные на дуплексных сталях с содержанием феррита 5% и более [1,2]. При старении таких сталей проходит следующая реакция: α→σ + γ`, основная матрица γ практически не изменяется. При старении стали 05Х22АГ15Н8МФЛ в состоянии с содержанием феррита 3 – 6 % (термообработка 1200 ºС, 1ч, вода), также наблюдается распад α на σ + γ, сталь становится немагнитной (см. таблицу 1). На месте феррита образуется σ-фаза сильно обогащенная Cr и Mo и обедненная Ni и Mn и γ` (обеднен Cr и Mo). Аустенит матрицы практически не изменяется. Исследование методом ПЭМ подтвердило все вышеописанное. Зёрна с тёмным контрастом на рис.1д представляют собой σ-фазу, а светлые участки – зёрна аустенитной фазы.

Сталь 05Х22АГ15Н8МФЛ в равновесном состоянии содержит вредную для нее σ-фазу начиная с ~850 ºС и ниже, в зависимости от химического состава. Соответственно эксплуатация данной стали при температурах свыше 300 ºС невозможна, в связи резким изменением механических свойств (особенно пластичности), из-за возможного образования в ее структуре сигма-фазы.

Ссылки:

1. I.F. Machado e A.F. Padilha, "Aging behaviour of 25Cr-17Mn high nitrogen duplex stainless steel", ISIJ INT, 40(7), 2000, pp. 719-724

2. Chi-Shang Huang, Chia-Chang Shih. Effects of nitrogen and high temperature aging on σ phase precipitation of duplex stainless steel // Materials Science and Engineering: A Volume 402, Issues 1–2, 15 August 2005, Pages 66–75

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

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Ниткин Н.М.

Московский государственный машиностроительный университет МАМИ

Изменения физико-механических свойств порошковых сталей можно добиться не только меняя ее состав и технологию производства, но и путем направленной термической обработки (ТО). При этом у стали меняется структура. При ТО порошковых сталей на ее результаты оказывают влияние не только факторы, присущие литым сталям, но и специфические, обусловленные особенностями применяемых исходных материалов и технологии их переработки. Возможность применения различных видов термической обработки основана на том, что каждая частица порошкового металла представляет собой компактный металл, в котором при нагреве и охлаждении совершаются такие же превращения, как и в больших объемах металла. Однако особенности термодинамического состояния порошкового металла не позволяет полностью переносить закономерности структурных изменений характерных для компактных литых сталей.

Специфика формирования структуры и свойств горячедеформированных порошковых сталей, легированных наноразмерными добавками связана с особенностями фазовых превращений и характером возникающих при этом структур. Эти явления могут протекать как непосредственно в процессе охлаждения образцов после горячей штамповки (тогда они имеют аналогию с высокотемпературной термомеханической обработкой – ВТМО), так и при термообработке уже остывших после горячей штамповки материалов.

Порошковые стали полученные обычными методами прессования и спекания отличаются значительным разбросом значений прочности, пластичности, твердости и имеют неравновесную структуру. Специфика процессов структурообразования и формирования свойств при термической обработке горячедеформированных порошковых сталей, содержащих наноразмерные добавки углерода и хрома в исходной шихте, связана с особенностями протекания фазовых превращений при образовании и распаде аустенита, а также влияния возникающих структурных составляющих на свойства материала. В свою очередь, наличие структурных особенностей определяет необходимость проведения сравнительных (по отношению к образцам, изготовленным из шихты, содержащих в

качестве углерода карандашный графит) исследований образцов, подвергшихся ТО или охлаждению с разной скоростью после окончания термомеханического воздействия.

Для порошковых сталей возможно применение различных видов термической обработки. Наличие пористости в изделиях вызывает необходимость ряда условий: нагрев под закалку необходимо вести в защитных средах или вакууме, время нагрева и время выдержки должно быть на 20-30 % больше, чем для литых сталей аналогичного состава, вследствие пониженной теплопроводности необходимы повышенные скорости охлаждения.

Исследования показали, что применение наноразмерных порошков углерода и хрома в исходной шихте сказывается как на структуре и свойствах образцов, охлажденных с различными скоростями непосредственно после ГШ, так и при проведении последующей закалки. В результате охлаждения образцов после ГШ в воду достигается эффект ВТМО, что приводит к одновременному увеличению их прочности и пластичности. Из полученных в данной работе результатовт видно, что увеличение свойств происходит для всех образцов, содержащих наноразмерные упрочняющие добавки в порошковых сталях. По сравнению с образцами, охлажденными на воздухе, предел прочности возрос в 1,5 – 2,3 раза, относительное удлинение – в 1,5 – 2,4; твердость – в 1,3 – 3,8.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВОВ $R_2Fe_{14}B$

Пелевин И.А.

Россия, ИМЕТ РАН, pele.po4ta@yandex.ru

Последние годы учеными прикладываются большие усилия для исследования влияния экстремальных внешних воздействий, таких как интенсивная пластическая деформация (ИПД), процедура быстрой закалки (БЗ), процедура гидрирования и др. на магнитные свойства сплавов типа $R_2Fe_{14}B$ [1]. Данные сплавы имеют огромную практическую и научную значимость, прежде всего как материалы для постоянных магнитов с рекордными магнитными характеристиками. Для достижения максимальных гистерезисных свойств в материале необходимо создать особую микроструктуру, которая определяется несколькими факторами. Это, прежде всего: 1) размер и форма зерен, в также их соотношение (с учетом критического размера однодоменности); 2) размер и форма магнитных доменов; 3) наличие включений посторонних фаз; 4) наличие текстуры; 5) наличие внутренних напряжений и т.д. Высокие гистерезисные свойства могут быть достигнуты при оптимальном сочетании этих факторов. Целью данной работы был поиск такой обработки материалов $R_2Fe_{14}B$, в результате которой сформируются высокие магнитные гистерезисные свойства.

Начальные образцы $R_2Fe_{14}B$ были синтезированы в индукционной печи в атмосфере аргона. Исходные компоненты для приготовления образцов брались в высокочистом состоянии, что минимизирует влияние примесей на магнитные свойства. В работе была применена следующая комбинация методов воздействия на структуру. Сначала образцы $R_2Fe_{14}B$ (R = Nd, Ho) подвергали процедуре быстрой закалки из расплава. Для этого сплав помещался в алундовый тигель, из которого, после перехода в жидкое состояние, под давлением инертного газа (аргон) в 2 атм. через отверстие (d = 1 мм) выливался на горизонтально вращающийся медный диск, находящийся на расстоянии 10 см от тигля. Диск имел диаметр 8 см и вращался с помощью электродвигателя с различными линейными скоростями от 5 до 30 м/с. Такие образцы характеризовались широким распределением зерен по размеру (10-200 нм для скорости 30 м/с) и наличием аморфной фазы, которая контролировалось с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), а также по форме петли магнитного гистерезиса (см. Рис. 1а). В результате такой обработки при комнатной температуре мы получили коэрцитивную силу более 20 кЭ, однако наличие ступеней на петле гистерезиса в области нулевого поля снижало величину остаточной намагниченности.

Далее быстрозакаленные образцы подвергали процедуре интенсивной пластической деформации на наковальнях Бриджмена под гидростатическим давлением в 4 ГПа при комнатной температуре. Истинная деформация достигала 6 при 5 оборотах наковален. Такая процедура еще больше увеличивала содержание аморфной фазы, что очень сильно снизило коэрцитивную силу образцов до 3 кЭ (Рис. 2б). Наряду с РСА исследования структуры проводились с помощью атомно-силовой микроскопии для контроля распределения зерен по размеру и форме. Нами были подобраны такие режимы отжига, при которых происходит процесс кристаллизации аморфной фазы, а также небольшой рост зерен. Это позволило достигнуть высококоэрцитивного состояния изучаемых материалов в области комнатной температуры при отсутствии ступенек на петле гистерезиса (см. Рис. 1в).

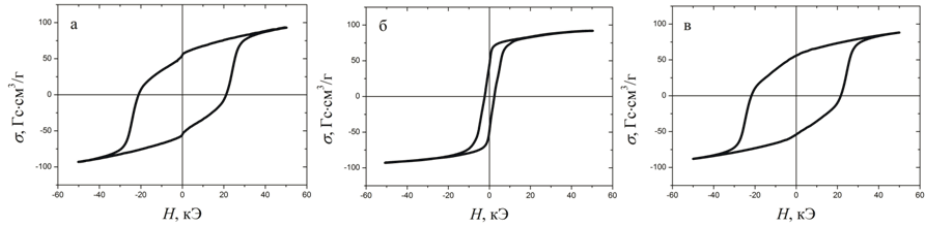


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса образца $(Nd_{0.55}Ho_{0.45})_{2.7}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B_{1.2}$ после БЗ (а), после БЗ + ИПД (б) и после отжига (в) при комнатной температуре.

Автор выражает благодарность научным руководителям член.-корр. РАН Бурханову Г.С. и д.ф.-м.н. Терёшиной И.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-03-00744 и 14-03-31395.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

Политова Г.А.

Россия, Москва, ИМЕТ РАН, gpolitova@gmail.com

Технология магнитного охлаждения основана на способности магнитного материала под воздействием внешнего магнитного поля изменять свою температуру, как это происходит при сжатии или расширении газа или пара в традиционных холодильных установках. Изменение температуры магнитного вещества материала при его адиабатическом намагничивании (размагничивании) называется магнитокалорическим эффектом (МКЭ). Максимальной величины МКЭ достигает в магнитоупорядоченных материалах при температурах магнитных и структурных фазовых переходов. Магнитное охлаждение успешно применяется для получения сверхнизких температур. В качестве хладагента в прототипах магнитных рефрижераторов в области температур, близких к комнатным, широко используется металлический гадолиний. В настоящее время ведущими исследовательскими центрами мира проводятся работы по поиску новых перспективных материалов с гигантским МКЭ на основе уже известных: $Gd_5(Si,Ge)_4$, $La(Fe,Si)_{13}$ для применения их в таких областях, как энергетика, авиационно - космическая промышленность, медицина и др. [1,2].

Целью данной работы исследование влияния различных атомов замещения и внедрения на функциональные свойства уже известных материалов, таких как Gd и соединения типа RCo_2 со структурой Лавес фаз и получение на их основе новых материалов для магнитных рефрижераторов с улучшенными рабочими характеристиками.

Высокочистый гадолиний получен из гадолиния технической чистоты (марки Гд-1) методом вакуумной дистилляции. Чистота металла с учетом содержания 73 примесных элементов - 99.96 масс.%. Гидрирование проводилось водородом высокой чистоты (с содержанием примесей 10^{-3} - 10^{-4} %). Содержание водорода в образце рассчитывалось с точностью до ±0.02 атомов H/форм.ед. Синтез соединений $RR'R''Fe_{2-x}Co_x$ (R = Tb, Dy, Ho, Gd, $0 \le x \le 2$). проводился методом дуговой плавки с последующим отжигом. Аттестация полученных образцов проводилась методами рентгеноструктурного, металлографического, рентгенофлюоресцентного и термомагнитного анализов. Для измерения намагниченности и теплоемкости использовалось стандартное оборудование (PPMS). Измерения МКЭ выполнялись прямым методом в полях до 1.8 Тл и интервале температур от 80 до 350 К с помощью установки MagEq MMS 901, позволяющей определение эффекта с точностью до 0.05 К, а также рассчитывались с помощью уравнений Максвелла, используя данные по намагниченности и теплоемкости.

Установлено, что введение водорода в высокочистый гадолиний приводит к увеличению температуры магнитного перехода. Полученный твердый раствор водорода в гадолинии GdHx демонстрируют увеличение хладоемкости по сравнению с монокристаллическим образцом чистого Gd на 20 %, как благодаря высоким значениям МКЭ, так и за счет расширения области температур, где этот эффект наблюдается.

Изучение магнитотепловых свойств $RR'R''Fe_{2-x}Co_x$ показало, что замещение кобальта на железо приводит к росту температуры Кюри, однако и значительному снижению величины МКЭ.

Установлено, что в системе $Tb_{0.2}Dy_{1-x}Gd_xCo_2$ варьирование концентрации гадолиния $0.3 \leq x \leq 0.5$ позволяет получить составы с температурами магнитного фазового перехода от 240 до 300 К, постоянными по величине значениями как МКЭ, так и хладоемкости. Данные соединения являются перспективными при использовании в магнитных рефрижераторах.

Автор выражает глубокую благодарность Терешиной И.С. и Бурханову Г.С. за полезные дискуссии, Чистякову О.Д. за приготовление образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31342 мол_а, № 13-03-00744 А).

[1]. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The magnetocaloric effect and its application. Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 2003. 475 p.

[2]. K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, International Journal of Refrigeration. 2008. v. 31. p. 945-961.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТИТАНА

Попкова Ю.Ф.

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

Деформируемое твердое тело есть многоуровневая иерархически организованная система. При его разрушении распространение магистральной трещины следует описывать как поворотную моду деформации на макромасштабном уровне, сопровождаемую аккомодационными поворотными модами деформации обратного знака в окружающем материале на более низких масштабных уровнях. Поскольку усталостное разрушение начинается в поверхностных слоях твердых тел, их структурное состояние должно определять иерархию масштабов аккомодационных поворотных мод деформации, сопровождающих зарождение и развитие магистральной усталостной трещины. Соответственно структурное состояние поверхностного слоя должно сильно влиять на усталостную долговечность материала.

В качестве материала исследования использовали технический титан ВТ1-0, поверхностный слой которого находился в разных структурных состояниях: исходный, наводороженный, наноструктурированный. Наводороживание поверхностного слоя образцов титана должно облегчать развитие пластических сдвигов и, тем самым, способствовать развитию локальной кривизны. Наноструктурирование поверхностного слоя ударной обработкой ультразвуком должно затруднить формирование локальной кривизны в наноструктурированном поверхностном слое, и тем самым и развитие аккомодационных поворотных мод при распространении усталостных трещин.

Нагружение проводили при комнатной температуре знакопеременным изгибом в режиме многоцикловой усталости. За количественную характеристику усталостной долговечности взято число циклов до разрушения. В процессе нагружения изучали трехмерную картину формирующейся поверхностной мезосубструктуры с использованием микроскопов Zeiss Axiovert 25CA, снабженных устройством DIC, и интерференционного профилометра New View 6200.

Анализ полученных результатов показал, что развитие на поверхности образца исходного титана складчатой структуры большой кривизны приводит к усталостному разрушению, обеспечивая аккомодационные поворотные моды в поверхностном слое, необходимые для раскрытия магистральной трещины. Разрушение сопровождается локальным расслоением материала.

Наводороживание поверхностного слоя приводит к усилению поверхностных эффектов, а главное к уменьшению усталостной долговечности в 3 раза (таблица 1). Методом интерференционной профилометрии выявлено развитие микропористости в приграничных зонах сильной кривизны. В отдельных местах поры объединились в аккомодационные микротрещины, аккомодируя раскрытие магистральной трещины. В других местах со сложным профилем кривизны микропоры сохранились, что обусловило прерывистый характер аккомодационных трещин. Установлено, что поры формируются в зонах глубокой интрузии с сильной кривизной. Усталостное разрушение происходит при распространении трещины поперечных сдвигов с сильно выраженным их расслоением.

Ударная обработка ультразвуком поверхностных слоев поликристаллов формирует в них вихревую наноструктуру. Никаких следов пластической деформации на поверхности не обнаружено, хотя образец испытал миллионы циклов знакопеременного изгиба. Радикально изменился и механизм усталостного разрушения: оно происходило при распространении трещины нормального отрыва, а поверхность разрушения представляет собой типичный ямочный излом. Локальное расслоение материала практически отсутствует. Аккомодационные эффекты поворотного типа на поверхности

наноструктурированных слоев отсутствуют, что обеспечивает увеличение усталостной долговечности в 4 раза (таблица 1).

Таблица 1

Усталостная долговечность образцов титана при различном структурном состоянии поверхностного слоя

Состояние поверхностного слоя	Исходное	Наводороженное	Наноструктурированное
Число циклов до разрушения	$4{,}4\times10^5$	$1{,}2\times10^5$	19×10^5

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов СО РАН № III.23.1.1, РФФИ № 14–01–00789.

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

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБЪЕМНО АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМ ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ

Потапова И.Н.

Россия, ИМЕТ 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 [1,2]. В качестве металлической матрицы выбраны металлы, различающиеся по характеру взаимодействия с углеродом (Cu Ag, Ni, Co, Fe, Ti). Термобарические условия синтеза (680-1000°С, 5-8 ГПа) обеспечивали коллапс фуллереновых молекул и превращение фуллеренов в металломатричном КМ в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы и одновременно компактирование порошков в полноплотные образцы диаметром 5-10 мм и высотой 2-5 мм. Структура и свойства образующейся из фуллеритов углеродной фазы определяются параметрами синтеза КМ, а также составом (C_{60} или $C_{60/70}$) [2] и структурным состоянием исходных фуллеритов, обусловленным степенью предварительной механоактивации (МА). Твердость и модуль Юнга армирующей углеродной фазы варьировали в пределах от 10 до 40 ГПа и от 60 до 300 ГПа, соответственно. При повышении твердости углеродных частиц упругое восстановление при индентировании несколько снижается (от 96 до 77%), но при этом существенно улучшаются триботехнические характеристики армированных ими КМ: повышается абразивная износостойкость и одновременно снижается коэффициент трения (таблица 1).

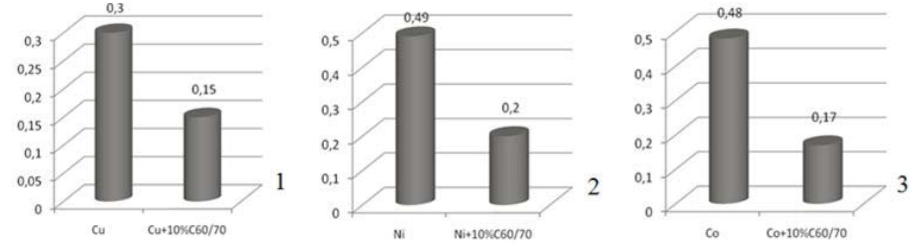
Таблица 1

Свойства КМ на основе различных металлов

Состав исходной смеси для синтеза КМ (матричный металл; состав и предварительная обработка (МА) исходных фуллеритов)	Ag + 10% $C_{60/70}$ (МА 8ч)	Ag + 30% $C_{60/70}$ (МА 8ч)	Cu + 10% $C_{60/70}$ (МА 4ч)	АЛ25 + 10% C_{60}	Ni + 10% $C_{60/70}$ (МА 8ч)	Co + 10% $C_{60/70}$ (МА 8ч)	Fe + 10% $C_{60/70}$	Ti + 10% $C_{60/70}$
Твердость (H), модуль Юнга (E) углеродной фазы, ГПа, степень восстановления (R), %, H/E, H^3/E	H=34 E=258 R=79 H/E=0,13 H^3/E=4,5	H=32 E=238 R=81 H/E=0,13 H^3/E=4,5	H=40 E=305 R=77 H/E=0,13 H^3/E=5,2	H=10 E=61 R=93 H/E=0,16 H^3/E=1,6	H=35 E=263 R=79 H/E=0,13 H^3/E=4,7	H=37 E=246 R=84 H/E=0,15 H^3/E=5,6	H=15 E=79 R=94 H/E=0,19 H^3/E=2,8	H=14 E=73 R=96 H/E=0,19 H^3/E=2,7
Фазовый состав матрицы КМ (по данным РФА и КРС)	Ag	Ag	Cu	Al+Si	Ni + Ni_3C + Гр	Co_3C + Co_2C + Co	Мартенсит, аустенит, феррит, Fe_3C	Ti+TiC
Коэф. трения КМ	0,74	0,7	0,15	0,23	0,2	0,17	0,24	0,26
Коэф. трения матричного металла (без армирования)	1,12	1,12	0,30	0,56	0,49	0,48	0,57	0,79
Эффект армирования по снижению коэф.трения	1,6	1,6	2	2.4	2,5	2,8	3,0	3,0
Износ КМ	2,3	0,43	0,35	4,8	7,3	0,27	1,6	3,2
Износ матричного металла (без армирования)	51,3	51,3	30,9	19,6	44,0	56,7	-	22,4
Эффект армирования по износостойкости	22,3	119	88,3	4,1	6,0	210	-	7,0

Анализ трибологических свойств и износостойкости КМ, армированных сверхупругими

твердыми углеродными частицами, показал, что для всех металлов армирование существенно улучшает трибологические свойства. Коэффициент трения КМ снижается по сравнению с коэффициентом трения матричного металла без армирования в 1,6 – 3 раза (для Ag от 1,12 до 0,74; для Fe от 0,57 до 0,24; для Ni от 0,49 до 0,2; для Co от 0,48 до 0,17; для Cu от 0,3 до 0,15). Величина коэффициента трения КМ коррелирует с коэффициентом трения матричного металла: чем ниже коэффициент трения матричного металла, тем ниже коэффициент трения КМ в ряду Cu, Co, Ni, Al, Fe, Ti, Ag (таблица 1, рис. 1).



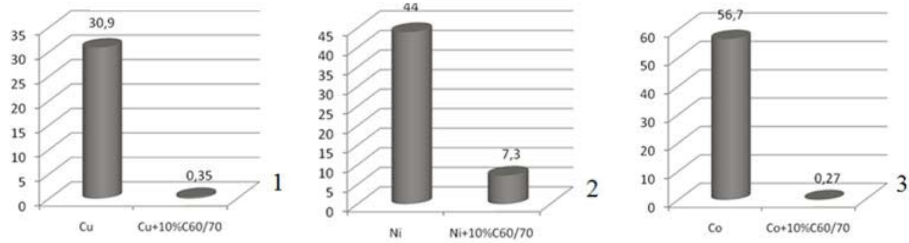
(1) Cu и КМ на основе Cu с частицами, полученными под давлением из $C_{60/70}$ после МА 4 ч (Н=40 ГПа)

(2) Ni и КМ на основе Ni с частицами, полученным.од давлением из $C_{60/70}$ после МА 8 ч (Н=35 ГПа)

(3) Co и КМ на основе Co с частицами, полученными под давлением из $C_{60/70}$ после МА 8 ч (Н=37 ГПа)

Рис. 1. Коэффициент трения

Для всех исследованных металлов армирование сверхупругим твердым углеродом многократно (в 4 – 210 раз) повышает сопротивление абразивному изнашиванию. Износостойкость КМ в первую очередь зависит от твердости сверхупругой твердой углеродной фазы, а также важное значение имеет фазовый состав матрицы. Наличие графита в графитообразующем Ni, не позволяет улучшить износостойкость КМ на основе Ni более чем в 6 раз, по сравнению с матричным металлом, тогда как износостойкость КМ на основе Co при той же твердости армирующих частиц в 210 раз выше износостойкости Co (таблица 1, рис. 2).



(1) Cu и КМ на основе Cu с частицами, полученными под давлением из $C_{60/70}$ после МА 4 ч (Н=40 ГПа)

(2) Ni и КМ на основе Ni с частицами, полученными под давлением из $C_{60/70}$ после МА 8 ч (Н=35 ГПа)

(3) Co и КМ на основе Co с частицами, полученными под давлением из $C_{60/70}$ после МА 8 ч (Н=37 ГПа)

Рис. 2. Абразивный износ (потеря веса в мг)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 12-03-00568-а и Гранта поддержки ведущих научных школ РФ (код проекта НШ-6207.2014.3). Автор выражает благодарность консультантам: к.т.н. Черногоровой О.П. и к.т.н. Дроздовой Е.И.

Литература:

1. Tchernogorova O., Bannykh O., Blinov V., et al. Superhard Carbon Particles Forming from Fullerites in a Mixture with Iron Powder // Mater. Sci. Eng. 2001. V.299. P.136–140.

2. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E. Structure and properties of superelastic hard carbon phase created infullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment // J. of Applied Physics. 2012. V.111. P.112601–112605.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СВАРКИ ВЗРЫВОМ НА КАЧЕСТВО ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЫ ТЕРМОБИМЕТАЛЛА Л63+36Н

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. Важными требованиями к термобиметаллам являются прогнозируемая прочность соединения слоев, качество граничной зоны и отсутствие неметаллических включений на ней. Таким образом, сварка взрывом является перспективным при производстве термобиметаллов в условиях мелкосерийного производства. В отличие от технологии литья, сварка взрывом не требует затрат энергии и сложного прокатного оборудования и способна обеспечить плакирование практически неограниченных площадей. Однако в некоторых случаях сварка взрывом имеет существенный недостаток, который заключается в волнистой форме граничной зоны. Это особенно важно для использования в некоторых деталях специальной техники.

Для изготовления термобиметалла ТБ130/17 (латунь Л63 + инвар 36Н) в качестве взрывчатого вещества использована смесь микропористой аммиачной селитры и дизельного топлива. Опробованы три режима сварки взрывом, характеризующиеся соотношением массы ВВ к массе метаемого листа латуни 1, 0,9 и 0,8 с углами соударения 13°, 12° и 11° соответственно. Размер листов составил 300х800 мм. Первый режим не смог обеспечить достаточную прочность сцепления слоев. Образование устойчивой волновой картины в зоне соединения наблюдается начиная с 500 мм от начала сварки. Участки завихрений в граничной зоне обнаружены при использовании второго режима (рис. 1).

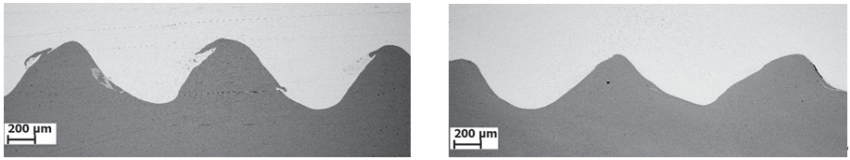


Рис. 1.Околошовная зона биметалла Л63+36Н, полученного сваркой взрывом: слева – по режиму №2; справа – по режиму №3

Высота и период волны составили 0,45 мм и 1,1 мм соответственно. Микроспектральный анализ околошовной зоны показал, что участки завихрений содержат в себе смесь элементов, составляющих свариваемые сплавы. При использовании третьего режима волны в большинстве случаев имеют ровный и регулярный профиль, практически без зон завихрений и оплавов. Высота волны снизилась по сравнению со вторым режимом и составила порядка 0,3 мм. Период волны остался прежним 1,1 мм. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что режим номер 3 является более предпочтительным. Прочность на отрыв плакирующего слоя составила 330 МПа.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук профессору Первухину Леониду Борисовичу, а также коллегам Первухиной О.Л., Денисову И.В., Малахову А.Ю., Богданову А.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-08-00845 А.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Севостьянов М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, cmakp@mail.ru

Введение. В последнее время широкое практическое применение находят сплавы, проявляющие эффект памяти формы, благодаря особому комплексу свойств, рассматриваются как функциональные материалы для нестандартного решения важных технических задач. Сплавы с памятью формы используются в различных областях техники (энергетика, машиностроение, робототехника, сельское хозяйство, бытовая и авиа-космическая техника и др.), медицине и др.[1-7].

В данной работе проведены исследования механических свойств композиционного материала «нитинол - поверхностный слой из тантала»

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. После проведения оптимальной механической обработки. Формирование одномерного композиционного материала «нитинол - поверхностный слой из тантала» проводили путем нанесение поверхностного слоя магнетронным напылением. 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 □ на1% (таблица1)

Таблица 1

образец	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{фт}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	ψ, %
Механическая обработка	628±5	683±6	1710±5	53±1
Композиционный материал	641±4	702±3	1796±7	54±1

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки. Как до, так и после разрушения образцов отслаивания поверхностного слоя обнаружено не было. Поверхность нитинола во всех образцах представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большем увеличении можно заметить осколки частиц выделений.

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

Выводы

1.Создание приповерхностного слоя оказывает заметное влияние на поведение TiNi при статическом растяжении: одновременно повышаются характеристики прочности и пластичности, что сложно достигнуть при использовании традиционных объемных методов модифицирования материалов.

2.Установлены хорошие адгезионные свойства между двумя компонентами композиционного материала «поверхностный слой из тантала – основа нитинол»: пластическое деформирование и разрушение образцов не приводили к отслаиванию поверхностного слоя от основы. С помощью ионно-лучевой обработки происходит очистка и активация поверхности.

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, перспективыразвития, 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., KazanthevD.Yu., Mikhrin V.V., Maleeva N.A., Nadtochya A.M., Petrov V.N., Shmidta N.M., Yakimov E.B. Surfacemonitoringof HEMT structures // SuperlatticesandMicrostructures, 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.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-12218 офи_м и программы президиума РАН П-5.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА NITITA ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Сергиенко К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, shulf@yandex.ni

Использование нитинола позволяет создавать устройства, способные использовать низкотемпературный градиент двух жидких сред для получения механической энергии, и в дальнейшем ее преобразование в электроэнергию. На сегодняшний день имеются порядка нескольких десятков патентов, использующие данный эффект.

На данный момент подобные устройства существуют лишь в виде экспериментальных моделей, которые демонстрируют возможность экологически чистого производства электроэнергии, не требующего затрат на топливо.

Для использования нитиноловых двигателей необходим градиент температуры 10-20 градусов. Такой градиент легко получить от солнечных коллекторов или источников геотермальных вод, что обеспечит работу нитиноловых двигателей для различных целей, в том числе для привода ирригационных насосов в районах, где нет централизованных сетей. Нитиноловые двигатели могут также использовать отработанное тепло, преобразуя его в полезную работу (в отработанное тепло уходит до двух третей всей энергии, потребляемой промышленными предприятиями). Такой ряд двигателей может устанавливаться по потоку горячей воды, сбрасываемой промышленными предприятиями. При этом будет не только рекуперироваться часть анергии, но и предотвращаться тепловое загрязнение водоемов.

Создание ряда нитиноловых двигателей под конкретные температурные условия рабочего интервала принципиально возможно путем изменения отношения в сплаве между никелем и титаном, а так же термической обработкой. Например, если сплав состоит из 55,7 % никеля и 44,3 % титана, то его фазовые переходы, т. е. способность восстанавливать форму, находятся в диапазоне комнатных температур. Но при небольшом увеличении содержания титана эффект запоминания формы в сплаве будет проявляться при температуре более 100 °С. Подбирая подходящее соотношение между содержанием никеля и титана, ученые надеются решить эту задачу.

Используемый на сегодняшний день сплав нитинола в экспериментальном производстве подобных двигателей положительно отличающийся механическими характеристиками, однако в связи с перспективой длительного использования в сильно кислых или щелочных жидкостях требуется повышение коррозионной стойкости [1-5]. Это возможно при замене нитинола на NiTiTa, коррозия в котором не наблюдается вовсе.

Была предложена технология получения тонкой проволоки NiTiTa, состоящая из нескольких этапов (рис. 1):

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) Ротационная ковка слитков проводится на ротационно-ковочной машине Muller после прокатки в интервале температур >650°С (шестикратная замена вставок-наковален), с конечным диаметром от ~ 8 мм до 4+4,5 мм. При этом размер зерна сплавов составляет 50+100 мкм.

3) Волочение заготовок с 0 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:

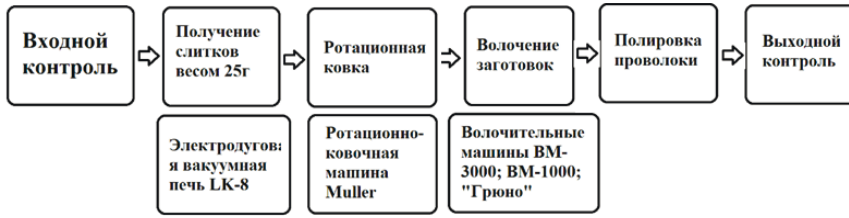
a) Волочение с 0 4+4,5 мм до 2,5 мм с подогревом >700°С перед фильерой.

b) Волочение с 0 2+2,5 мм до 1,5 мм с подогревом >500°С перед фильерой.

c) Уменьшение диаметра проволочных заготовок с 1,5 мм до 0,40 мм осуществляется с частыми промежуточными отжигами (>500°С с выдержкой 40-НЮ мин) и дальнейшее волочение с подогревом перед фильерой >500°С.

d) Дальнейшее волочение заготовок с 0 0,4 мм до 0,28 мм осуществляется без подогрева, только с промежуточными отжигами до пропуска их через холодные фильеры.

4) 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 нике лида 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.

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

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.ф-м.н. В.Т. Заболотному, д.т.н. А.Г. Колмакову, Б.А. Гончаренко и к.т.н. М.А. Севостьянову.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО МАТЕРИАЛА ЭПАН, УПРОЧНЕННОГО НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Слюта Д.А.

Московский государственный машиностроительный университет МАМИ

В настоящее время перспективы прогресса в машиностроении, в основном, связываются с разработкой и широким применением композиционных материалов, которые обладают комплексом свойств и особенностей, отличающихся от традиционных конструкционных материалов. Свойства композиционного материала и количественно, и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих.

К числу специальных свойств композиционных материалов углерод-углеродное волокно (КМУУ) относятся низкая пористость, низкий коэффициент термического расширения, сохранение стабильных структуры и свойств, а также размеров изделий при нагревах до 1650^{o}С и охлаждении, высокие удельные механические свойства, в том числе ударная вязкость при рабочих нагрузках. Перечисленные свойства превышают соответствующие показатели у других материалов, включая углеграфитовые, изготовленные по традиционным технологиям. Это связано с уникально высокими значениями прочности и модуля упругости углеродных волокон. Ударная вязкость КМУУ на порядок выше, чем у обычных графитированных материалов.

В настоящее время разработан композиционный материал ЭПАН на основе углеродных волокон и упрочненный наноразмерными углеродными волокнами, который сочетает высокие значения прочности и модуля упругости углеродных волокон, высокую химическую и износостойкость, сохранение стабильных свойств и структуры при высоких температурах и тепловом ударе. С целью рационального выбора введения наноразмерных упрочняющих волокон были проведены исследования механических свойств материала ЭПАН, при введении 1, 3 и 5 мас. % наноразмерных углеродных волокон по сравнению с материалом без введения наноразмерных волокон.

Исследование влияния количества вводимого углеродного нановолокна на предел прочности при растяжении и сжатии показало, что самые высокие значения предела прочности на сжатие и

предела прочности при растяжении наблюдается при введении 5 мас. % наноразмерных углеродных волокон.

Введение наноразмерного углеродного волокна марки позволило повысить уровень механических свойств на 45 %, с $\sigma_в$=82 МПа без добавления наноразмерных углеродных волокон до 156 МПа при введении 5 мас. % углеродных волокон.

Температурные напряжения подразделяются на напряжения, обусловленные стационарными и нестационарными температурными полями. Для оценки термической стойкости материала выбран метод оценки теплостойкости по Мартенсу ГОСТ 21341-75. Введение наноразмерного углеродного волокна марки "Таунит" в количестве 5 мас. % позволило повысить теплостойкость по Мартенсу на 50 %.

Научный руководитель работы - Еремеева Ж.В.

СТРУКТУРА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ЛЕГИРОВАННИЯ ИТТРИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Соснин К.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, gromov@physics.sibsiu.ru

Цель работы – анализ структуры поверхностного слоя системы титан-иттрий, сформированной при комбинированной обработке, включающей электровзрывное легирование и последующую электронно-пучковую обработку.

Электровзрывное легирование титаном и иттрием поверхности технически чистого титана плазмой приводит к формированию многослойной структуры. На поверхности легирования формируется покрытие с высокоразвитым рельефом, элементами которого являются микрокапли, наплывы металла, микропоры и микротрещины.

Обнаруженные элементы распределены по поверхностному слою весьма неоднородно. Наиболее неоднородно в поверхностном объеме материала распределен иттрий, концентрация которого от области к области может различаться в (5…8) раз.

Существенно неоднородная многослойная структура выявляется и при анализе поперечных шлифов легированного материала. Как правило, выявляется три слоя, отличающихся морфологией и размерами структурных элементов. Наиболее грубой структурой характеризуется поверхностный слой I, слой III, примыкающий к слою термического влияния подложки IV, является наиболее дисперсным.

Облучение поверхности электровзрывного легирования высокоинтенсивным электронным пучком приводит к плавлению поверхностного слоя. Вследствие этого сглаживается рельеф поверхности образца, практически полностью исчезают микропоры, однако микротрещины остаются. На поверхности облучения формируется структура островкового типа. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что основной объем поверхностного слоя обогащен иттрием, островки размерами от 10до 40 мкм обогащены титаном. В объеме островков и в разделяющих их промежутках присутствуют глобулярные включения, размеры которых изменяются в пределах от 100 до 300 нм. В первом случае это включения иттрия, во втором – титана. Анализируя результаты, представленные на рис. 5, можно отметить, что включения иттрия располагаются упорядоченным образом, оконтуривая области титана (возможно, зерна) размерами от 0,5 до 1,5 мкм.

Островки, обогащенные титаном, являются продуктом эвтектического превращения расплава, обогащенного титаном. Концентрация иттрия в островках несколько ниже и составляет ≈12 ат. %.

Весьма часто граница раздела островков, обогащенных титаном, является местом зарождения эвтектики титан/иттрий пластинчатого типа. Поперечные размеры элементов пластинчатой эвтектики изменяются от 200 до 300 нм.

Методами микрорентгеноспектрального анализа было установлено, что концентрация иттрия в эвтектике составляет ≈ 85 ат. %, титана ≈ 15 ат. %. Плавление высокоинтенсивным электронным пучком поверхностного слоя системы титан/иттрий, сформированной при электровзрывном легировании, сопровождается диспергированием структуры не только поверхности облучения, но всего объема легирования толщиной от 30 до 40 мкм. Особенно существенным образом модифицируется структура поверхностного слоя толщиной от 10 до 15 мкм. Модификация поверхности титана комбинированным методом сопровождается многократным повышением механических и трибологических свойств материала. Микротвердость поверхностного слоя толщиной

≈ 20 мкм увеличивается в ≈3 раза по сравнению с подложкой, коэффициент трения легированного слоя снижается более чем в ~2 раз, скорость изнашивания уменьшается более чем в ~2,8 раз.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Громову В.Е. за обсуждение научных результатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офи_м, госзадания Минобрнауки 2708ГЗ и проекта РФФИ № 13-08-98084_р-а-сибирь.

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА Ta(Mo)/TiNi (001) И (110)

Тарасов К.Ю.

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, konjtar@mail.ru

Никелид титана – сплав с памятью формы, который имеет широкое технологическое применение в медицине, индустрии и других областях. Известно, что одним из недостатков данного сплава при его использовании в качестве имплантатов является его низкая рентгеновская контрастность на снимках после имплантации. Для решения данной проблемы применяются металлические покрытия, например, Mo, Ta, Si. Поскольку сплав TiNi и данные металлы имеют близкие структурные параметры, то это может способствовать получению границ раздела с высокой адгезией и низкими планарными напряжениями на интерфейсах. В то же время эксперимент показывает, что некоторые формируемые границы раздела обладают низкой прочностью и при нагружении образцов происходит отслоение металлических пленок. В этой связи целью настоящей работы являлось проведение систематических теоретических исследований, направленных на понимание на микроскопическом уровне процессов, проходящих на границах раздела между металлами с ОЦК структурой (молибденом и танталом) и B2 сплавом TiNi.

Расчеты атомной и электронной структуры границ раздела сплав-металл с ориентацией (001) и (110) проводились методом псевдопотенциала [1], реализованном программным кодом VASP [2], с обобщенным градиентным приближением [3] для обменно-корреляционного функционала. Для моделирования границ раздела использовался подход многослойных симметричных пленок, содержащих 7 атомных слоев сплава и 8–12 слоев металлического покрытия, разделенных промежутком вакуума не менее 10 Å. Атомы трех центральных слоев сплава фиксировались при значениях межслоевых расстояний для объемного материала, а положения атомов остальных слоев сплава, а также металлических пленок оптимизировались до достижения минимальных сил на атомах ~0.01 eV/Å с использованием динамики Ньютона. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке *k*-точек 7×7×1, генерируемой по схеме Монхорста-Пака.

Энергия отрыва рассчитывалась по формуле:

$$W_{sep} = \left(E_1 + E_2 - E_{12}\right)/2A, \qquad (1)$$

где E_{12} – полная энергия многослойной пленки, содержащей сплав и металл, E_1 и E_2 – полные энергии пленок в той же конфигурации, но содержащие только сплав или металл, A – площадь поверхности границы раздела. Множитель 1/2 обусловлен наличием двух границ раздела.

Поскольку атомная структура сплава в направлении [001] представляет собой чередующиеся слои атомов титана и никеля, то поверхность TiNi(001) может иметь два типа окончания: никелевое или титановое, тогда как поверхность (110) имеет стехиометрический состав. Кроме этого границы раздела могут также иметь различную конфигурацию интерфейсных слоев. Например, металлическая пленка может продолжать структуру сплава (H-конфигурация), атомы первого слоя металлической пленки могут располагаться над поверхностными атомами сплава (T-конфигурация), как показано на Рис. 1. В Таблице 1 приведены рассчитанные значения энергии отрыва для рассмотренных границ раздела в сопоставлении с интерфейсными расстояниями и зарядовым переносом от подложки к пленке. Видно, что на нестехиометрической TiNi(001) поверхности, независимо от ее окончания, для обоих рассмотренных металлов набольшая энергия отрыва соответствует H-конфигурации интерфейса, когда пленка продолжает атомную структуру сплава (Рис. 1а). Вершинная T-конфигурация характеризуется наименьшим значением W_{sep}.

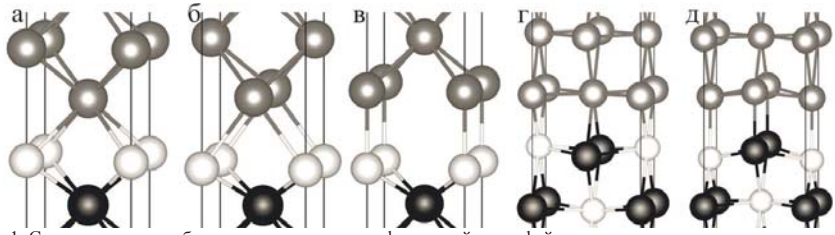


Рис. 1. Схематическое изображение различных конфигураций интерфейсных слоев для рассмотренных границ раздела: а) H-, б) B- и в) T-конфигурации на поверхности TiNi(001), г) H- и д) T-конфигурации на поверхности TiNi(110). Атомы титана и никеля показаны светлыми и темными шариками цветом, атомы металла – серыми.

Полученная тенденция в значениях энергии отрыва коррелирует с изменением интерфейсного расстояния для различных конфигураций пленок: меньшее расстояние между контактирующими поверхностями соответствует более сильной химической связи на интерфейсе. Химическая связь на границе раздела обусловлена гибридизацией состояний интерфейсных атомов (Рис. 2). Как видно из Рис. 2 состояния титана и никеля сильно изменяются на интерфейсах. В частности увеличивается число незанятых состояний в случае титанового окончания поверхности, тогда как обратная тенденция наблюдается на никелевом окончании поверхности. В этой связи была проведена оценка зарядового переноса между металлической пленкой и подложкой. Отметим, что хотя связь на границах раздела металлическая, но имеется небольшой зарядовый перенос (Таблица 1), который обуславливает ионную составляющую в механизме связи. Меньшее интерфейсное расстояние и больший зарядовый перенос от подложки к металлической пленке обуславливают большее значение адгезии на интерфейсе Mo/TiNi(001)$_{Ti}$. Полученные значения W_{sep} на данном интерфейсе больше для всех рассмотренных конфигураций границ раздела, чем для Mo/TiNi(001)$_{Ni}$. В последнем случае наблюдается перенос заряда от пленки к подложке. Поскольку у никеля практически заполнена *d*-оболочка, то Ta, имеющий только три электрона, отдает больший заряд, чем молибден, что и обуславливает большее значение W_{sep} на Ta/TiNi(001)$_{Ni}$ интерфейсе. Отмеченные выше корреляции структурных и электронных факторов справедливы также и стехиометрической TiNi(110) поверхности (Таблица 1), на которой пленки молибдена демонстрируют более сильную адгезию.

Таблица 1

Значения идеальной энергии отрыва (W_{sep}), интерфейсных расстояний (d) и зарядового переноса (ΔQ) от подложки к металлической пленке для границ раздела металл-сплав.

Граница раздела	Mo/TiNi(001)$_{Ti}$			Mo/TiNi(001)$_{Ni}$			Ta/TiNi(001)$_{Ti}$			Ta/TiNi(001)$_{Ni}$			Mo/TiNi(110)		Ta/TiNi(110)	
	H	B	T	H	B	T	H	B	T	H	B	T	H	T	H	T
W_{sep}, Дж/м^2	6.14	3.89	2.88	4.27	3.33	2.58	4.89	3.33	2.33	4.55	3.47	2.59	4.31	3.53	4.04	3.19
d, Å	1.65	2.11	2.27	1.68	2.09	2.40	1.84	2.34	2.65	1.92	2.10	2.42	2.10 2.38	2.11 2.95	2.19 2.48	2.17 3.16
ΔQ, эл	0.40	0.30	0.21	-0.14	-0.15	-0.11	0.30	0.22	0.14	-0.34	-0.29	-0.26	0.14	0.19	-0.05	0.13

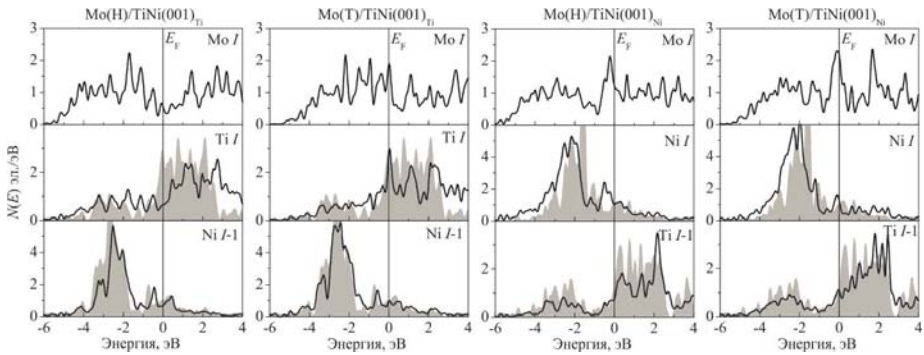


Рис. 2. Локальные плотности электронных состояния (ПЭС) для интерфейсных слоев в случае границы раздела (001) сплав-молибден для некоторых конфигураций интерфейсов. Серым цветом показана ПЭС поверхности TiNi(001).

Таким образом, проведенные первопринципные расчеты атомной и электронной структуры границ раздела с ориентацией (001) и (110) между танталом (молибденом) и TiNi показали, что наибольшая адгезия соответствует Н-конфигурации пленки молибдена на титановом окончании поверхности (001). На стехиометрической поверхности TiNi(110) адгезия пленки молибдена лишь незначительно выше, чем для тантала. Установлена корреляция между энергией адгезии и рядом электронных и структурных факторов изученных границ раздела.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.ф.-м.н., проф. Кульковой С.Е. и Бакулину А.В.

Литература

1. D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 7892–7895.
2. G. Kresse, J. Hafner // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 558–561.
3. J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 13244–13249.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МИКРОПРОВОДОВ СПЛАВА ФАЙНМЕТ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛИТОВСКОГО-ТЕЙЛОРА

Умнова Н.В.

Россия, ИМЕТ РАН, molokano@imet.ac.ru

Введение. Высокий уровень магнитных свойств сплава типа файнмет состава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$, получаемого обычно в виде протяженных аморфных лент, достигается в результате сложной высокотемпературной термомагнитной обработки, что может приводить к охрупчиванию тонкой ленты. Хорошей альтернативой ленте может служить быстрозакаленный микропровод в стеклянной оболочке, получаемый методом Улитовского–Тейлора.

Известно, что ферромагнитный аморфный микропровод способен изменять магнитные свойства при приложении упругих деформационных воздействий [1]. Такая особенность привлекательна для ряда прикладных задач, например, контроля напряжений в конструкциях ответственного назначения. Следует отметить, что из-за невысокой стеклообразующей способности сплава типа файнмет диаметр аморфной жилы обычно не превышает 10–15 мкм [2]. Кроме того, наличие стеклянной оболочки приводит к сильной неоднородности магнитных свойств по длине микропровода [3].Можно полагать, что решение проблем увеличения диаметра аморфной жилы и удаления стеклянной оболочки позволит реализовать потенциально высокие механические и магнитные свойства микропровода и использовать его при разработке новых функциональных и конструкционных материалов.

Цель настоящей работы: разработать технологию получения «толстых» быстрозакаленных микропроводов из сплава типа файнмет методом Улитовского–Тейлора и определить интервал значений диаметров, при которых аморфный микропровод сохраняет высокие упругие и пластические свойства.

Методы получения и исследования. Для литых стержней прекурсора использовали промышленную аморфную ленту толщиной 25 мкм и шириной 20 мм из сплава файнмет состава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ коммерческой чистоты. Ленту переплавляли в вакуумной печи сопротивления в керамическом тигле. Полученный прекурсор использовали для изготовления микропроводов диаметром от 19 до 50 мкм в стеклянной оболочке методом Улитовского – Тейлора. С полученного провода удалена стеклянная оболочка [4]. Оценку пластичности микропроводов проводили методом изгиба при стягивании в узел. Геометрические параметры микропроводов, состояние поверхности, вид узла и излома исследовали методами растровой электронной (РЭМ) и оптической микроскопии (ОМ). Соответствие структуры полученных проводов аморфному состоянию контролировали методом термического и рентгеноструктурного анализов (РСА). Исследование приповерхностных магнитных характеристик (коэрцитивной силы H_c и поля насыщения H_s) микропроводов и свободной стороны лент было проведено с помощью магнитооптического микромагнетометра.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РЭМ микропровода всех диаметров могут быть подвергнуты упругому изгибу без разрушения (рис. 1, *а*). При этом микропровода диаметром от 19 до 30 мкм проявляют способность к пластической деформации. Однако, этот процесс происходит неравномерно и сопровождается образованием т.н. шеек (показаны стрелками на рис. 1, *б*).

Анализ изломов показал, что аморфные микропровода, проявляющие пластичность, имеют вязкий ямочный излом. Микропровода диаметром более 30 мкм разрушаются хрупко.

Аморфное состояние по данным РСА зафиксировано у ленты и микропроводов диаметром до 30 мкм.

При проведении ДСК-анализа с непрерывным нагревом не выявлено различий в механизме кристаллизации быстрозакаленных лент и пластичных микропроводов с диаметром жилы 19 и 30 мкм (рис. 2).

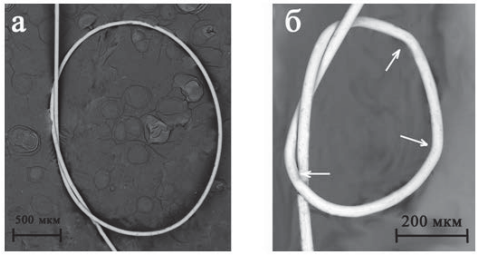


Рис. 1. Оценка пластичности микропровода с d=30 мкм (РЭМ): *а* – упругий изгиб; *б* – вид узла после протекания неравномерной пластической деформации (стрелками показаны места локализации деформации)

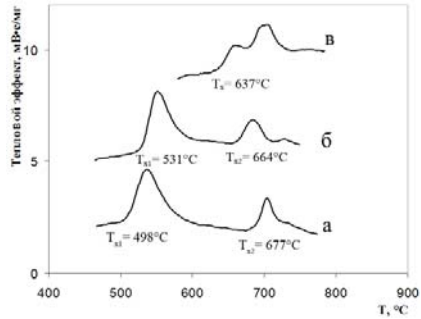


Рис. 2. Термограммы для образцов аморфного сплава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$: *а* – лента; *б*, *в* – микропровод диаметром 30 мкм и 50 мкм соответственно

Полученные данные показывают, что кристаллизация этих материалов протекает в две стадии. Начало первой стадии фиксируется при температурах T_{x1} = 490–600ºС и сопровождается выделением нанокристаллов на основе α-Fe. Вторая стадия начинается при температурах T_{x2} > 660 °С и связана с выделением кристаллической фазы Fe_2B.

Сравнение петель гистерезиса, полученных для образцов сплава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ в виде ленты и микропровода показало, что поле насыщения и коэрцитивная сила микропровода примерно в четыре раза больше, чем у ленты (рис.3).

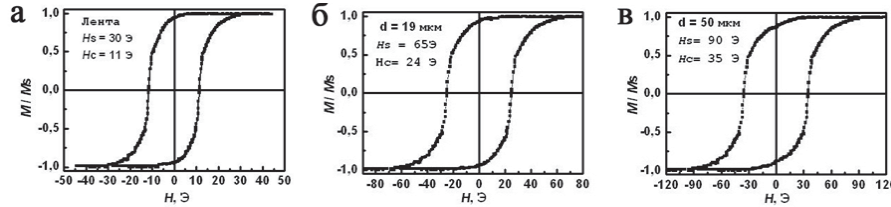


Рис. 3. Петли гистерезиса, полученные для образцов аморфного сплава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$: *а* – лента; *б*, *в* – микропровод диаметром 19 мкм и 50 мкм соответственно

Это обусловлено влиянием размагничивающего фактора вследствие различия формы сравниваемых образцов. Установлено также, что с увеличением диаметра микропровода значения поля насыщения и коэрцитивной силы увеличиваются.

Выводы. С использованием метода Улитовского-Тейлора, получены микропровода сплава $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Nb_3Cu_1$ с диаметрами жилы от 19 до 50 мкм. Отмечено, что механизм кристаллизации аморфного микропровода аналогичен механизму кристаллизации аморфной ленты.

Установлено, что пластичность при изгибе сохраняют микропровода с аморфной структурой при диаметрах жилы, достигающих 30 мкм. Отмечено, что магнитные характеристики микропроводов сильно зависят от их диаметров.

Показана высокая чувствительность аморфных микропроводов файнмет к упругим деформациям растяжения и кручения в переменном электромагнитном поле. Отмеченный эффект предполагает возможность управлять магнитными свойствами сплава приложением упругих напряжений при сохранении его высоких прочностных характеристик, обусловленных аморфной структурой.

Список литературы.

1. Faxiang Qin, Hua-Xin Peng. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 183–259.

2. Hernando B., Sanchez M.L., Prida V.M., Santos J.D., Olivera J., Belzunce F.J., Badini G., Vazquez M. Magnetic domain structure of amorphous $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ wires under torsional stress // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Iss. 7. P. 07E716(1–3).

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

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.

Работа выполнена при поддержке программы ПРАН 8.

Автор выражает благодарность к.т.н. Молоканову В.В. за руководство и помощь в проведении работы.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ В СТАЛИ Р9

Черноиваненко Е.А.

Украина, Национальная металлургическая академия Украины, ektovchan@yandex.ru

Необходимость получения металлических изделий с высоким комплексом эксплуатационных характеристик, а также обострившиеся в последнее время экологические проблемы требуют новых ресурсосберегающих технологий и экологически чистых безотходных производств.

В результате проведенной работы были исследованы фазовые превращения в быстрорежущей стали Р9 при комплексной химико-термической обработке, которая включает предварительное обезуглероживание и последующее науглероживание поверхностного слоя [1-3]. Обезуглероживание стали Р9 при температуре 1200 ºС в течение 3 часов в среде влажного водорода позволяет получить в приповерхностном слое ферритную структуру (рис. 1, а). Дальнейшее науглероживание приводит к распаду феррита поверхностного слоя на аустенит и карбид M_6C. Закономерности структурообразования и морфология карбидов при науглероживании зависят от параметров обработки. Совместное и одновременное карбидообразование и $\alpha \rightarrow \gamma$ перекристаллизация приводит к формированию аустенитно-карбидных колониальных структур, представляющих собой естественный композит.

Закономерности формирования композитной структуры в стали Р9 в результате комплексной химико-термической обработки выявляют некоторые особенности. Для придания теплостойкости и режущих свойств, равных получаемым в сталях Р18 и Р12, в сталь Р9 вводят повышенное количество ванадия (2,3-2,6 %), что приводит к образованию в структуре значительного количества карбида МС (~15 % от количества карбидной фазы). Карбид МС выделяется при отпуске 500-600 ºС, усиливая дисперсионное твердение, повышая теплостойкость и твердость [4]. Карбид МС имеет мелкие размеры и распределяется в структуре равномернее, чем карбиды M_6C, M_7C_3, $M_{23}C_6$.

Науглероживание стали Р9 осуществляли при температуре 1100 ºС в течение 2 часов в среде инертный газ – пропан. Помимо пластинчато-стержневых колоний, которые образуются в процессе науглероживания, в структуре диффузионной зоны содержится много дисперсных глобулярных и вытянутых карбидов (рис. 1, б). Карбиды ванадия в колониях растут из феррита по определенным кристаллографическим плоскостям в виде строго параллельных пластин, поскольку их рост связан с перераспределением ванадия, а такие формы роста облегчают процесс диффузии легирующего элемента. Когда из пересыщенного ванадием пластинчатого аустенита на определенном этапе выделяются отдельные мелкие карбиды, они тоже вытягиваются либо цепочками вдоль определенных направлений, либо небольших стержней.

Была проведена оценка твердости стали Р9 с композиционной структурой поверхностного слоя после комплексной химико-термической обработки, закалки и отпуска при температурах 400-640 °С с интервалом 20 °С в зависимости от расстояния от поверхности (рис. 2). Продолжительность отпуска при каждой температуре составила 1 час. Пик вторичного твердения, как и для большинства быстрорежущих сталей, соответствует отпуску при температурах 550-560 °С, после чего следует разупрочнение, вследствие развития процессов выделения и коагуляции карбидных частиц. Полученные данные показали, что значения вторичной твердости для стали Р9 находятся на уровне показателей для более легированных сталей Р18 и Р6М5, а показатели теплостойкости несколько лучше у стали Р9 [5], что связано с выделением в процессе отпуска значительного количества твердых мелкодисперсных карбидов ванадия МС.

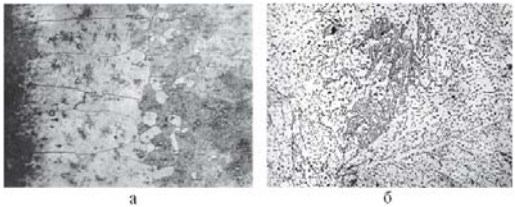


Рис. 1. Структура поверхностного слоя стали Р9 после обезуглероживания (а) и последующего науглероживания (б): а – ×200, б – ×400

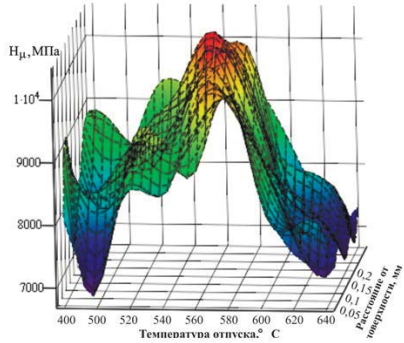


Рис. 2. Зависимость микротвердости комплексно обработанной стали Р9 по глубине диффузионного слоя от температуры отпуска

Таким образом, в результате комплексной химико-термической обработки и окончательной термической обработки стали Р9 в приповерхностном слое формируются направленные аустенитно-карбидные колонии, представляющие собой естественный композит с физико-механическими характеристиками на уровне показателей более высоколегированных быстрорежущих сталей.

1. Пат. 71705 Україна, МПК C21D 9/22. Спосіб комплексної обробки литого металорізального інструменту / Ю.С. Пройдак (UA), О.В. Мовчан (UA), С.І. Губенко (UA), А.П. Бачурін (UA), К.О. Чорноіваненко (UA). – № u2011 15570; Заявл. 29.12.2011; Опубл. 25.07.2012; Бюл. №14. – 4 с.

2. Губенко С.И. Комплексная химико-термическая обработка инструмента из литой быстрорежущей стали Р6М5 / С.И. Губенко, А.В. Мовчан, А.П. Бачурин, Е.А. Черноиваненко // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. Вып. 58. – Днепропетровск, ПГАСА, 2011. – С. 216-218.

3. Черноиваненко Е.А. Получение композитной структуры в приповерхностном слое инструмента на базе литой быстрорежущей стали Р6М5 // Е.А. Черноиваненко, С.И. Губенко, А.В. Мовчан, А.П. Бачурин / Вестник Днепропетровского университета. Серия Ракетно-космическая техника». – 2011. – Т. 19. – №4. – С. 188-192.

4. Геллер Ю.А. Инструментальные стали / Ю.А. Геллер. – [4-ое изд.]. – М.: Металлургия, 1975. – 584 с.

5. Черноиваненко Е.А. Выбор режима окончательной термической обработки для сплавов 20Р18 и 20Р6М5 после комплексной химико-термической обработки / Е.А. Черноиваненко // Международная научно-практическая конференция «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса». – Екатеринбург: УрФУ, 2013. - с. 169-170.

СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ХРОМОСИЛИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шарипзянова Г.Х.

Россия, Московский государственный машиностроительный университет, guzel@mtw.ru

Для оценки преимущества способов диффузионного хромосилицирования (ДХС), обеспечивающих получение беспористых диффузионных слоев различного химического состава, испытаниям подвергались образцы, полученные двумя разными способами ДХС по оптимальным режимам. Структура диффузионных слоев очень сложная, вначале идет тонкий слой карбида хрома, потом смесь хромистого феррита и сложного карбида хрома, затем слой хромистого феррита и сложных карбидов, потом идет слой кремнистого феррита.

1. ДХС из порошковой засыпки состава, мас. %: 70 ФСХ40 + 28 Al_2O_3 + 2 активатор $T_{ДХС}$ =1000 - 1200 °С; $t_{ДХС}$ =0,5- 4 ч. Слой состоит в основном из твердого раствора хрома в α-железе и α_1-фазы (кремнистого феррита), его глубина составляет 300…850 мкм, содержание хрома на поверхности - 11…15 мас.%, кремния на поверхности достигает 7…9 мас. %.

2. ДХС из расплава солей, мас. %: 50$BaCl_2$+30NaCl+20ФСХ40 $T_{ДХС}$ = 1000 -1200°С; $t_{ДХС}$ =0,5- 4 ч. В этом случае слой состоит из карбида хрома. твердого раствора хрома в α-железе, кремнистого феррита и смеси сложных карбидов, глубина слоя составляет 100…900 мкм, содержание кремния достигает 4,5…5,3 мас. %, а содержание хрома 6…11 мас.%.

Прочность при изгибе порошковых сталей с повышением содержания в них углерода до 0,8…1,2

мас. % сначала увеличивается, а затем несколько снижается. Хромосилицирование приводит к изменению $\sigma_и$. Причем изменение прочности зависит от химического состава насыщаемого материала. При $C_C \leq 0{,}2$ мас. % ДХС способствует повышению $\sigma_и$ на 1…28 %, прочность сталей других исследованных составов снижается на 1…16 %. Такое влияние хромосилицирования объясняется тем, что прочность материала хромосилицированного слоя – карбиды хрома. У сложных карбидов хрома и кремния, хромистого и кремнистого феррита – отличается от прочности материала сердцевины. Она больше чем у железа и низкоуглеродистой стали, но меньше, чем средне- и высокоуглеродистых сталей. Влияние хромосилицирования на прочность сказывается тем сильнее, чем больше глубина хромосилицированного слоя. ДХС из расплава солей, приводящее к образованию тонких слоев твердого раствора хрома в α-железе и α-фазы (80…170 мкм), практически не влияет на изменение прочности. ДХС из порошковой засыпки оказывает большее влияние на прочность ПМ вследствие того, что оно обуславливает формирование более глубоких слоев (390…1050 мкм) α_1-фазы. При этом падение $\sigma_и$ у образцов, полученных по схеме ДХС + ГШ больше, чем у полученных по схемы ГШ + ДХС.

Ударная вязкость горячедеформируемых порошковых материалов, как хромосилицированных, так и неподвергнутых насыщению, с повышением в них содержания углерода от 0 до 1,2 мас. % весьма существенно снижается (в 2,5…3,7 раз). ДХС во всех случаях также приводит к снижению КС на 3…36 % по сравнению с образцами-свидетелями, которые испытывались в состоянии после горячей штамповки (ГШ) и отжига (950 °С, 1 ч). Причем, как и в случае с прочностью, влияние хромосилицирования на ударную вязкость тем сильнее, чем больше глубина образующихся диффузионных слоев хромистого и кремнистого феррита по сравнению с ненасыщенными материалами. При ДХС из порошковой засыпки КС снижается значительно больше (14…30 %), чем при ДХС из расплава солей (2…6 %) . Падение значений КС происходит и при переходе от схемы ГШ + ДХС к схеме ДХС + ГШ. С увеличением содержания углерода в горячедеформируемых порошковых материалах различия в значениях КС уменьшаются, что связано с высокой хрупкостью хромосилицированного слоя, состоящего из хромистого и кремнистого феррита (КС ≤ 100 кДж/м^2).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГОРЯЧЕШТАМПОВАННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Шишкина Ю. А.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, juli-unona@ukr.net

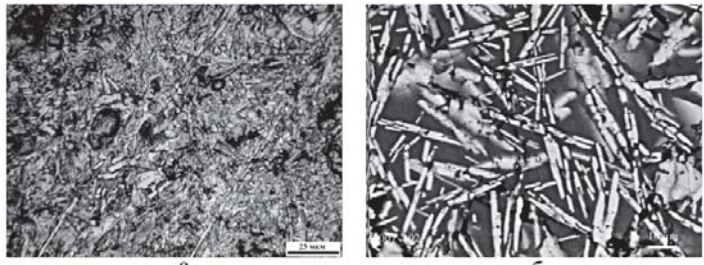
Металломатричные композиты на основе алюминия и его сплавов находят все большее применение в качестве конструкционных материалов благодаря их уникальным механическим свойствам. В качестве упрочняющих добавок к алюминиевым сплавам наиболее часто используют карбиды (SiC, TiC, B_4C), бориды TiB_2, оксиды Al_2O_3, интерметаллиды и др. Кроме того одним из эффективных путей повышения прочностных характеристик таких композитов является их легирование многокомпонентными лигатурами [1]. Цель настоящей работы изучить возможности применения методов порошковой металлургии в частности горячей штамповки пористых заготовок для получения алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) с применением в качестве упрочняющей добавки многокомпонентной лигатуры системы Al-Ti-C.

В качестве исходных материалов использовали смесь порошков алюминия и предварительно синтезированной при температуре 950 ºС лигатуры (Л) состава 40%Al+54%Ti+6%C, которую вводили в матричный материал в количестве 5, 10, 15 масс. %. В процессе нагрева прессовок 40%Al+54%Ti+6%C за счет экзотермической реакции синтеза алюминидов и карбидов происходит разрыхление образцов и увеличение их пористости. Спеченные брикеты синтезированной лигатуры размалывали в планетарной мельнице до порошка с максимальным размером частиц 6-10 мкм. Полученные заготовки из смеси порошка алюминия и лигатуры штамповали при температуре 600 ºС.

Исходя из анализа существующих схем была выбрана полуоткрытая схема штамповки в штампе с подвижной матрицей. Преимуществами такой схемы прежде всего является наличие подпружиненной подвижной матрицы свободно посаженной на нижний пуансон, что создает активные силы трения на боковых стенках заготовки и обеспечивает быстрое удаление готовой детали из полости штампа, а также простота изготовления и эксплуатации [2].

Результаты микроструктурного анализа показали наличие в составе синтезированной лигатуры равномерно распределенных в серой металлической матрице светлых частиц упрочняющей фазы, которая представляет собой разорентированные вытянутые иглоподобные зерна (рис. 1).

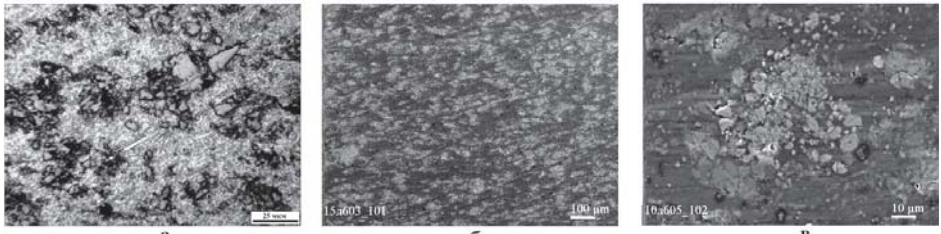
Рентгенофазовый анализ показал наличие в лигатуре после синтеза карбида титана TiC, тройного карбида Ti_2AlC и интерметаллидов Al_3Ti, Al_5Ti_3.



а б

Рис. 1. Микроструктура лигатуры: оптическое изображение (а), СЭМ изображение (б)

Структура АКМ после горячей штамповки, содержащих в качестве наполнителя многокомпонентную лигатуру, представлена на рис. 2. Микроструктура образцов характеризуется наличием отчетливо выраженных двух фаз: основой является матрица из алюминия (темный фон) в которой относительно равномерно распределена упрочняющая фаза (рис. 2б, 2в), представляющая собой агломераты размером от 10 до 100 мкм (светлые включения). Признаком незначительного межфазного взаимодействия между алюминиевой матрицей и частицами упрочняющей фазы в процессе горячей штамповки является сохранение армирующими частицами исходной скольной огранки и ярко выраженная граница между второй фазой и материалом матрицы.



а б в

Рис. 2. Микроструктура АКМ с 15% лигатуры после горячей штамповки:
оптическое изображение (а), СЭМ изображение (б, в)

Результаты механических испытаний горячештампованный алюмоматиричных композиционных материалов представлены в таблице 1. С увеличением содержания упрочняющей фазы плотность, твердость и характеристики прочности образцов непрерывно растут, а показатели пластичности закономерно падают.

Таблица 1

Свойства АКМ до и после горячей штамповки.

Содержание компонентов	Плотность, г/см³		НВ	$\sigma_{0,2}$ МПа	$\sigma_в$ МПа	δ, %
	Исход-ная	После ГШ				
5% Л+95% Al	2,681	2,729	23	69,4 - 77,3	77,0 - 109,1	14,5 - 11,3
10% Л +90% Al	2,694	2,762	26	82,5 - 89,5	104,1 - 109,5	5,3-3,8
15% Л +85% Al	2,671	2,823	40	97,0 - 101,2	121,6 - 123,0	3,3 – 2,8

Таким образом армирование алюминиевой матрицы дисперсными частицами TiC и интерметаллидными фазами Al_3Ti, Al_5Ti_3, образованными за счет синтеза многокомпонентной лигатуры, является эффективным способом повышения прочностных характеристик. Механические свойства исследуемых материалов практически не уступают известным аналогам, полученным как методом порошковой металлургии, так и литьем [3], а использование горячей штамповки позволяет получить образцы с низкой пористостью, не превышающей 2%.

1. Selcuk C. Al–TiC composite made by the addition of master alloys pellets synthesised from reacted elemental powders // Materials Letters. – 2006. – Vol. 60. – P. 3364-3366.

2. Баглюк Г. А. Новые композиционные дисперсно-упрочненные материалы на основе сплавов алюминия // Технологические системы. – 2011. - № 4. – С.36-43.

3. Kennedy A.R. The effect of processing on the mechanical properties and interfacial strength of aluminium/TiC MMC / A.R. Kennedy, S.M. Wyatt // Composites Science and Technology. – 2000. – Vol. 60. – P. 307-314.

Выражается благодарность д.т.н. Баглюку Г.А., Головковой М. Е., к.т.н. Вербило Д. Г. за квалифицированную научную помощь при выполнении работы.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ОТ ХАРАКТЕРИСТИК ЕГО ПОРИСТОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

Шустов В.С.

Россия, ИМЕТ РАН, _Nemo_73@mail.ru

В работе получены пористые объемные материалы из порошков железа, никеля и карбида титана различной дисперсности.

Исследование прочности полученных пористых материалов показало, что с ростом пористости величина предела текучести и предела прочности спеченных образцов из порошка карбонильного железа снижается, что может быть объяснено снижением живого сечения образцов из-за более высоких значений пористости. Также, скопления пор являются заметными микроскопическими концентраторами напряжений, которые могут взаимодействовать между собой и с матрицей. Повышение прочности образцов с ростом температуры спекания, по-видимому, обусловлено ростом прочности контактных границ между частицами за счет более высокой температуры спекания. Вариация дисперсности порошка от 50 до 100 мкм не оказала заметного влияния на общее значение пористости получаемых материалов, а так же на форму и средний размер пор.

Исследования механической прочности пористого материала из порошков карбида титана показали склонность к снижению характеристик прочности с ростом относительной плотности материала от 95 до 67 МПа (таблица 1).

Таблица 1

Характеристики пористости и прочности на изгиб спеченного материала из порошков карбида титана.

Температура спекания, °С	Относительная плотность образцов, %	Открытая пористость образцов, %	Прочность спеченных $\sigma_{изг}$, МПа
1250	67,3	32,7	87,3
1250	67,3	32,7	91,4
1350	73,0	28,5	81,0
1350	74,0	28,7	95,0
1450	76,4	19,6	89,0
1450	76,0	19,5	66,7
1550	73,2	19,8	69,7
1550	73,2	21,8	71,4
1550	73,6	19,9	73,6

Однако исследование структуры полученных образцов при помощи электронной микроскопии показало наличие микротрещин на поверхности более плотных образцов (спеченных при более высоких температурах), которые наряду с порами снижают живое сечение образцов, что, по-видимому, объясняет такую нехарактерную зависимость прочности от относительной плотности керамики. Причиной появления этих микротрещин могли послужить температурные напряжения при охлаждении. По фотографиям микроструктуры изломов образцов, спеченных при высоких температурах, видно, что скол происходит по зёрнам, а не по границам, что не наблюдается при низких температурах спекания. Возможно, повышение температуры спекания приводит к уменьшению прочности зерен, что также может объяснить снижение предела прочности материала. Исследование пористой структуры спеченных образцов из порошков карбида титана разной дисперсности показало, что уменьшение разброса частиц по размерам, уменьшение различия размеров наибольших и наименьших частиц, приводит к увеличению стабильности характеристик пористого материала, а уменьшение среднего размера частиц позволило получить более низкие значения пористости с меньшим средним размером пор. Вид порового пространства и размеры пор так же оказывают влияние на прочность материала. Измерения твердости по Роквеллу показали, что она тем больше, чем меньше средний размер пор и его дисперсия (таблица 2).

Таблица 2

Измерения твердости пористого материала из карбида титана.

Температура спекания $T_{спек}$, °C	Относительная плотность ρ, %	Открытая пористость $П_{откр}$, %	Твердость по Роквеллу HRA
1250	66,7	32,0	54
1250	58,8	39,5	55
1350	67,7	30,8	46
1350	63,6	32,7	50
1450	70,2	27,6	56
1450	66,2	30,6	52
1550	77,2	19,6	67
1550	67,5	28,2	62

Таким образом, влияние микропористости заключается в создании средней по объему материала концентрации напряжений на межпоровых перемычках. Анализируя характер накопления повреждений в объеме образцов на микроуровне, стоит отметить, что однозначных выводов о влиянии морфологии пор на форму и количество образующихся трещин выявить не удалось. Трещины преимущественно начинают образовываться около пор в местах высокой концентрации напряжений.

Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н., член-корр. РАН Алымову Михаилу Ивановичу.

1. В.И. Бетехтин. Пористость и механические свойства твердых тел. Вестник ТГУ. Т.3, вып.3. 1998. – с.209-210.

2. И.Н. Севостьянова, В.Ж. Анисимов, С.Ф. Гнюсов, С.Н. Кульков. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана./Физическая мезомеханика 7 Спец. выпуск. Ч.2. 2004, с. 89-92.

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Fe-NbC

Язовских К.А.

Россия, Физико-технический институт Уральского отделения Российской Академии наук, yazovskikh_pti@mail.ru

В настоящее время актуальной является разработка сплавов, характеризующихся высокой твердостью, износостойкостью, а также коррозионной стойкостью, для изготовления различных конструкционных деталей или покрытий, работающих в условиях повышенных механических нагрузок и агрессивных сред. Перспективными материалами являются металлические сплавы, упрочненные карбидами тугоплавких металлов, которые обладают уникальными свойствами, такими как высокие температура плавления и твердость. Применение метода механохимического синтеза для получения таких композиционных материалов имеет значительные преимущества по сравнению с другими методами. Это простой и эффективный метод получения композитов на основе металл-керамика в наноструктурном состоянии, чего невозможно добиться традиционными металлургическими методами после спекания при температурах 1200-1500 °C. Нанокристаллическая структура имеет большое значение для таких композитов, поскольку благодаря ее формированию могут быть реализованы дополнительные возможности улучшения полезных свойств. С этой точки зрения представляет интерес получение и исследование механосинтезированных нанокристаллических композиционных материалов на металлической основе, упрочненных карбидами тугоплавких металлов.

Перспективной упрочняющей фазой является карбид ниобия, который обладает высокой твердостью, хорошей химической и термической стабильностью [1].

В работе исследованы нанокомпозиты на основе Fe-NbC с содержанием карбидной фазы около 30 об. %, полученные путем механохимического синтеза порошков Fe и NbC в защитной среде аргона и порошков Fe и Nb в среде толуола в качестве источника углерода.

Далее композиционные порошки были подвергнуты компактированию методом магнитно-импульсного прессования, который используется для получения объемных материалов с высокой плотностью в наноструктурном состоянии [2]. Компактирование проведено в ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Непосредственно перед компактированием проводили термическую дегазацию порошков (выдержка в вакууме 240 мин при температуре 500 °C), которая обеспечивает удаление адсорбированных веществ с поверхности частиц, что особенно важно в случае механохимического синтеза в среде жидких углеводородов. Магнитно-импульсное прессование проводили при

непрерывной вакуумной откачке мягкими импульсными волнами сжатия в порошках амплитудой 2 ГПа и длительностью 300 мкс в вакууме 10-3 Па при температуре 500 °С. Далее происходил отпуск при температуре 350 °С за время 120 мин. Полученные компакты имели форму диска диаметром 15 мм и толщиной до 2 мм.

В качестве методов исследования структурно-фазового состава полученных систем, строения поверхности, дисперсности и формы частиц использовались: рентгеновский дифракционный анализ, мессбауэровская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия. Исследовано коррозионное поведение и проведены измерения микротвердости полученных компактов.

Показано, что в случае механохимического синтеза порошков железа и готового карбида ниобия (Fe-NbC) конечным результатом является формирование порошков с нанокристаллической структурой (размер зерна ~ 7-10 нм) сложного фазового состава – твердый раствор на основе α-Fe, карбид ниобия, фаза на основе высокодисперсных карбидов железа. Предложена схема структурно-фазовых превращений в процессе механохимического синтеза порошков железа и карбида ниобия. Под действием интенсивных пластических деформаций происходит формирование нанокристаллической структуры в железе, измельчение карбида ниобия, растворение мелких частиц NbC в железе по механизму, предложенному в [3], образование твердого раствора на основе α-Fe; последующее образование высокодисперсных карбидов в частицах железа.

Механохимический синтез элементных порошков железа и ниобия в толуоле (Fe-Nb-толуол) приводит к образованию двухфазной системы: NbC + рентгеноаморфная фаза Fe-Nb-C. В процессе механохимического синтеза порошков железа и ниобия в толуоле происходит формирование нанокристаллического состояния; образование сплава на основе железа и ниобия; термокаталитическая деструкция (дегидрирование) толуола на свежеобразованной поверхности металла; накопление углерода на поверхности частиц, его диффузия из поверхностных слоев частиц по границам нанозерен и последующее образование высокодисперсных карбидов ниобия и железа, локализованных на межкристаллитных границах наноструктуры.

В результате компактирования в обоих случаях происходит формирование объемных нанокомпозитов следующего фазового состава: α-Fe(Nb)+NbC+Fe_3C с размером зерна, который остается в нанометровом диапазоне – не превышает 14 нм.

Наиболее высокое значение микротвердости, ~ 12 ГПа, при плотности ~ 87 % от теоретической характерно для нанокомпозита Fe-Nb-толуол благодаря формированию мелких и равномерного распределенных по объему образца карбидных фаз (рис. 1). В отличие от Fe-NbC, компакт Fe-Nb-толуол однороден по структуре и свойствам – разброс значений по площади образца не более 5 %.

Кислотостойкость компактов очень низкая, что связано с высокой активностью наноразмерных карбидов NbC и Fe_3C в условиях свободной коррозии, приводящей к многократному повышению скорости растворения ферритной матрицы компактов по сравнению со скоростью окисления чистого железа.

Однако в нейтральных средах, наиболее важных для практического применения компактов, наблюдается повышенная стойкость к окислению при потенциалах активного растворения ферритной фазы за счет формирования смешанных оксидов $FeO•xNb_2O_5$.

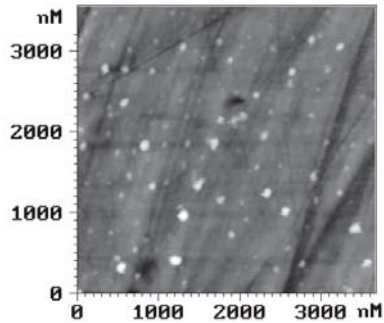


Рис. 1. Изображение топографии поверхности (атомно-силовая микроскопия) компакта Fe-Nb-толуол после химического травления.

Список литературы:
1. Gordo E., Gomez B., Gonzalez R., Ruiz-Navas E.M. Study for the development of Fe-NbC composites by advanced PM techniques // Mater. Scie. Forum. – 2007. – V. 534-536. – P. 637-640.
2. Иванов В.В., Паранин С.Н, Вихрев А.Н. Способ импульсного прессования твердых порошковых материалов и устройство для его осуществления // Патент RU № 94039190/02, 1994.
3. Васильев Л.С., Елсуков Е.П., Ломаев И.Л. К анализу механизмов эволюции наноструктур и деформационного растворения фаз в металлах // ФММ. – 2006. – Т. 102. – № 2. – С. 201-213.

Благодарности:
Автор благодарит д.ф.-м.н., с.н.с. Ломаеву С.Ф.[1], к.х.н. Сюгаева А.В.[1] и к.ф.-м.н. Заяц С.В.[2]
[1]Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск.
[2]Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург.

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ АЛЮМИНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ АЭС С ИСП

Андреева Н.А.

Россия, ИМЕТ РАН, andreeva150388@mail.ru

Для изучения физико-химических основ извлечения металлов из комплексных руд и проведения работ по теме «Исследование взаимодействия экзогенных тугоплавких нанофаз с капиллярно-активными веществами в легированных расплавах никеля и железа с целью разработки технологических рекомендаций по рафинированию и ионокулированию металла» разработана методика раздельного определения количества алюминия, растворенного в металле, и Al находящегося в виде наночастиц корунда.

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA Jobin Yvon» (Франция-Япония). Выбраны оптимальные аналитические параметры определения алюминия: длина волны (396,152нм), мощность, расходы аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора. Изучено влияние матричного элемента (железа) и способы его устранения.

Таблица

Результаты определения алюминия при использовании различных способов растворения

Метод вскрытия проб	Смеси для растворения	Условия растворения	Содержание Al, %	S_r
Растворение в открытых сосудах	10 % HCl	Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	0,0011	0,2
	10 % HNO_3		0,0012	0,2
	$HCl_{конц}$		0,0010	0,2
	$HNO_{3конц}$		0,0009	0,2
	50 % HCl		0,0012	0,2
	50 % HNO_3		0,0010	0,2
	$HCl_{конц}+H_2O_2$		0,0012	0,2
	$HNO_{3конц}+H_2O_2$		0,0012	0,2
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3)		0,0011	0,2
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1)		0,0013	0,2
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3) + H_2O_2		0,0013	0,2
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1) +H_2O_2		0,0012	0,2
Растворение в закрытой системе Mars5	10 % HCl	210 °C 40 мин.	0,0015	0,2
	10 % HNO_3		0,0019	0,2
	$HCl_{конц}$		0,0019	0,2
	$HNO_{3конц}$		0,0020	0,2
	50 % HCl		0,0021	0,2
	50 % HNO_3		0,0022	0,2
	$HCl_{конц}+H_2O_2$		0,0073	0,2
	$HNO_{3конц}+H_2O_2$		0,0081	0,2
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3)		0,028	0,04
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1)		0,029	0,04
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3) + H_2O_2		0,030	0,04
	$HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1) +H_2O_2		0,029	0,04
Сплавление	Na_2CO_3	Pt посуда, 1000-1200 °C 10-20 мин.	0,021	0,06
	$Na_2CO_3+Na_2B_4O_7$		0,030	0,05
	$LiBO_2$		0,028	0,05

Для переведения в раствор Al, растворенного в металле, использовали 10% HCl или 10 % HNO_3 Корунд (Al_2O_3) является одним из самых трудно вскрываемых соединений. Растворение Al_2O_3 проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (CEM Corporation, США) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Результаты представлены в таблице. Корунд растворялся в смесях: $HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3); $HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1); $HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (1:3) + H_2O_2 и $HCl_{конц}+HNO_{3конц}$ (3:1) +H_2O_2 в течение 40 минут при температуре 210^0C. Изучена степень извлечения корунда в зависимости от природы растворителя и времени обработки.

Полноту растворения корунда найденными смесями контролировали классическим методом: переведением корунда в раствор после сплавления образцов с солями щелочных металлов. Получены достаточно близкие результаты определения алюминия. Использование современной автоклавной пробоподготовки для растворения образцов кислотами предпочтительнее классического сплавления, так как уменьшается время проведения анализа, а самое главное, улучшаются метрологические характеристики определения алюминия. При использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения элементов по двум причинам: резко возрастает величина холостого опыта и присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических сигналах определяемых элементов в спектроскопических методах анализа. В этом случае элементы реально определять, начиная с сотых долей процента.

Разработанные методики позволили определять содержания различных форм алюминия, начиная от $n \cdot 10^{-3}$ % и выше. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,2.

Анализ алюминия и оксида алюминия в модельном расплаве Fe-Sn-Al_2O_3 позволил оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющие на процесс кристаллизации и структуру металла.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИНДЕНТИРОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ МИКРОТВЕРДОМЕРА

Барган Д.В.

Украина, Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, bargan_90@mail.ru

Среди методов контроля механических свойств твердометрия занимает отдельное место. Этот метод сочетает в себе оперативность, простоту подготовки исследуемой поверхности и обработки экспериментальных данных и, что важно, малые объемы деформационного повреждения объекта испытаний.

Целью данной работы является определение модуля упругости и условного предела текучести сплава магния с цинком, цирконием и редкоземельными металлами (РЗМ) ZE10 (Mg-1, 3% Zn-0, 15% Zr, 0,2% РЗМ, в основном церий) с помощью микротвердомера ПМТ3 с выводом изображения отпечатка индентирования на дисплей компьютера. Максимальная нагрузка Р в упругой области не превышало 0,2 Н, а в пластической - 2 Н. Для определения механических свойств были изготовлены шлифы для образцов, вырезанных в направлении прокатки (НП), диагональном направлении (под углом 45 к НП) модуля упругости проводили индентирования в торцовом направлении вышеуказанных образцов при нагрузках 0,2; 0,1; 0,05 и 0,025 Н. Было проведено 5 интентирований для каждой нагрузки, результаты которых затем усреднялись. Модуль упругости E_h определяли по формуле [1]

$$E_h = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{A}}\frac{dP}{dh}, \quad (1)$$

где $S = \frac{dP}{dh}$ – жесткость в контакте индентора с материалом. Жесткость определяли экспериментально как тангенс наклона касательной к кривой разгрузки в точке пиковой нагрузки; А - площадь проекции контакта [2] с материалом. Жесткость определяли экспериментально как тангенс угла наклона касательной к кривой разгрузки в точке пиковой нагрузки; А - площадь проекции контакта [2]

$$A = \frac{d^2}{1{,}854}, \quad (2)$$

где d - длина диагонали отпечатка в мкм. Для сравнения нами был измерен модуль упругости динамическим методом [3] E_{din} по частоте собственных колебаний призматических образцов, вырезанных в соответствующих направлениях табл. 1.

Таблица 1

Значения модуля Юнга, полученные динамическим методом и по данным индентирования

Направление	E_h, ГПа	E_{din}, ГПа
НП	42,5	43,4
ДН	43,5	43,7
ПН	43,1	43,4

Для определения предела текучести проводили индентирование с последовательной нагрузкой от 0,2 до 2 Н. Для каждой нагрузки проводили не менее 5 измерений длины диагонали δ отпечатка, а затем их усредняли. Глубину h отпечатка определяли как [2]

$$h = \frac{d}{7}. \quad (4)$$

Проводили сопоставление кривых растяжения σ - ε и индентирования P - h для образца, вырезанного в НП. Выявляя похожие участки, идентифицировали точку упругопластического

перехода и аппроксимировали нелинейные участки построения корреляционной зависимости между усилием при индентирования и растяжении. Точка упругопластического перехода характеризует нагрузку, впервые вызывающую остаточную деформацию. Учитывая сложность определения степени деформации по кривой кинетического индентирования, принимали, что в этой точке деформация при растяжении соответствует деформации при индентирования [4]. Для определения характера зависимости σ при растяжении от ε провели корреляционный анализ кривой растяжения от точки упругопластического перехода до значения предела текучести, который был определен с по экспериментальной кривой растяжения, и получили соответствующее уравнение регрессии типа

$$\sigma = 83{,}5 ln\,\varepsilon + 208{,}5 . \quad (5)$$

Коэффициент надежности аппроксимации R^2 составил 0,996. Для определения взаимосвязи h и ε с помощью корреляционного анализа получили соответствующее уравнение регрессии

$$\varepsilon = 0{,}001h^2 + 0{,}041h - 0{,}034 . \quad (6)$$

Коэффициент надежности аппроксимации R^2 составил 0,989.

Результаты корреляционного и регрессионного анализа в виде уравнений регрессии (5) и (6) затем использовали для расчета условного предела текучести образцов, вырезанных в ДН и ПН, по данным индентирования. Пример кривой растяжения, полученной по данным индентирования для образца, вырезанного в НП, показан на рис. 1.

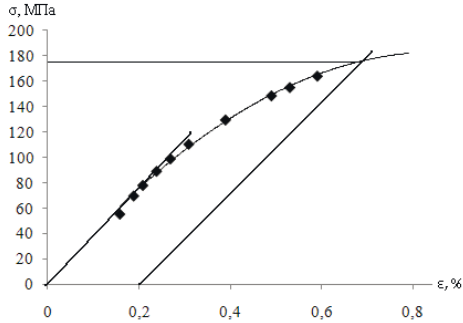


Рис. 1. Кривая растяжения, полученная по данным индентирования образца, вырезанного в НП.

По данным индентирования, уравнениям регрессии (5) и (6) были рассчитаны также условные пределы текучести в ДН и ПН (табл. 2).

Таблица 2

Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ сплава ZE10

Направление	Вид эксперимента	$\sigma_{0,2}$, МПа	Δσ/σ, %
НП	растяжение	174	2,0
	индентирование	178	
ДН	растяжение	182	2,0
	индентирование	178	
ПН	растяжение	91	5,0
	индентирование	96	

Как видно из табл. 2, согласие с результатами на растяжение оказалось удовлетворительным.

Литература

1. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, No. 6. – P. 1564-1583.

2. Харитонов Л.Г. Определение микротвердости / Л.Г. Харитонов – М.: Металлургия, 1967. – 46 с.

3. Глаговский Б.А. Низкочастотные акустические методы в машиностроении. / Б.А. Глаговский, И.Б. Московеноко – М.: Машиностроение, 1977. – 235 с.

4. Кухарева И. Е. Применение индентирования для построения кривой растяжения / И. Е. Кухарева // Вестник ХНАДУ. – 2011, №54. – С. 33 – 39.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Усову В.В., д.ф.-м.н., проф., зав. каф. общетехнических дисциплин и технологического образования Южно-украинского национального педагогического университета им. К.Д. Ушинского за помощь в анализе результатов и полезные дискуссии.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ НЕУПРУГОГО СДВИГА НА ГРАНИЦАХ ВОЛОКОН В МАТЕРИАЛЕ С ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Боровик А.В.

Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренко НАН Украины, borovyk.oleksandra@gmail.com

Применение керамики в качестве конструкционного материала сдерживается её хрупкостью (низкой энергией разрушения). В то же время известно, что, например, раковина моллюска состоит на 95% из неорганического хрупкого кальцита, но имеют вязкость разрушения более, чем в 3000 раз превышающую вязкость разрушения компактного кальцита. Поэтому, изучение механизмов преодоления хрупкости в биологических конструкционных материалах и их использование при создании нового поколения искусственных конструкционных материалов является важнейшей задачей современного материаловедения [1].

Целью данной работы является определение главного признака, обеспечивающего максимальное сопротивление на начальной стадии разрушения материала, а также моделирование и исследование механизмов реализации этого признака. При этом, мы различаем, во-первых, сам ключевой признак, во-вторых, механизмы его реализации и, в-третьих, параметры этих механизмов, которые контролируют их эффективность.

Общей чертой биологических конструкционных материалов является их волокнистая и/или слоистая структура с низким напряжением неупругого сдвига между её несущими элементами. Поэтому, с точки зрения механики материалов, главным признаком биологического конструкционного материала можно считать *наличие в нём механизмов неупругого сдвига только в направлении максимальных нормальных напряжений до начала разрушения*.

Очевидно, что однонаправленная волокнистая или слоистая структура материала, состоящая из несущих элементов в виде слоёв или волокон, которые ориентированы вдоль направления максимальных нормальных напряжений является первым следствием главного признака. Несущие элементы в процессе деформирования и разрушения неупруго смещаются друг относительно друга в направлении максимальных нормальных напряжений. Это приводит снижению концентрации напряжений и поглощению энергии.

Вторым следствием главного признака является низкое сопротивление сдвигу τ между несущими элементами структуры по сравнению с их прочностью на растяжение σ. Величина σ/τ равна отношению длины l боковой поверхности несущего элемента, на которой происходит преобразование касательных напряжений в однородные нормальные напряжения в его сечении толщиной h. Это отношение обычно называют *aspect ratio*. Оно характеризует размеры несущего элемента, у которого, при достижении нормальными напряжениями прочности, отсутствуют участки боковой поверхности свободные от сдвиговых напряжений. Таким образом, вторым следствием главного признака можно считать также большие значения *aspect ratio* ($\approx$ 20…40) несущих элементов биологических конструкционных материалов.

Существует множество механизмов реализации функции взаимного сдвига несущих элементов структуры биологических конструкционных материалов на различных иерархических уровнях. Они используют слабые боковые связи в белковых молекулах (ван дер Ваальсовые силы, водородные связи, жертвенные ковалентные связи и др.) в сочетании с монослоями воды. Важно отметить, что эти механизмы имеют диаграмму деформирования с протяженным участком с практически нулевым наклоном. В этой части она подобна диаграмме деформирования идеально пластичного материала или диаграмме усилие–смещение механизма сухого трения.

Напряжение неупругого сдвига несущих элементов структуры мы считаем основным параметром механизмов, обеспечивающих функционирование главного признака биологических конструкционных материалов.

Модель «треснутое волокно в трубке» (рис. 1) использована для исследования растяжения волокна с поверхностной трещиной совместно с окружающими волокнами в материалах с однонаправленной структурой [2,3]. Трубка представляет волокна, окружающие волокно с трещиной. Механизм взаимного сдвига волокон моделировали тонкой прослойкой идеально пластичного материала и контактными когезионными элементами. Моделирование выполняли МКЭ.

Установлено, что повышении напряжения неупругого сдвига на границе волокна приводит к снижению КИН для поверхностной трещины в волокне (рис. 2), т.е. требуется прикладывать повышенную нагрузку для старта трещины в волокне или её роста с некоторой конкретной скоростью. Очевидно, что последнее эквивалентно увеличению прочности материала. Снижение КИН для

трещины в волокне происходит как при повышении напряжений неупругого сдвига на границе волокон, так и с ростом размера трещины в волокне.

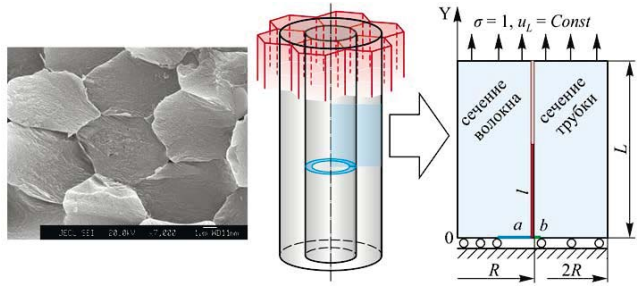


Рис. 1. Поперечные сечения углеродных волокон в материале с однонаправленной структурой (*а*), модель волокна с кольцевой поверхностной трещиной в окружении соседних волокон, которые имитирует трубка (*б*), диаметральной сечение модели и граничные условия задачи (*в*).

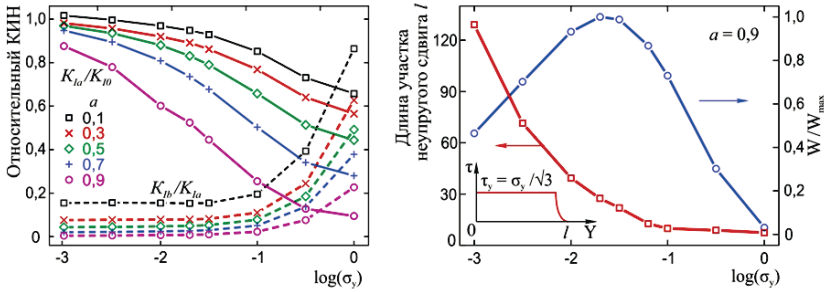


Рис. 2. Относительные КИН для трещины в волокне и короткой трещины в трубке, а также относительная энергия поглощаемая при неупругом сдвиге на границе волокна и длина участка неупругого сдвига *l*. Нормирующий КИН K_{I0} соответствует трещине в волокне без трубки. Напряжение σ_y – предел текучести прослойки.

Вершины трещин в волокне (*а*) и трубке (*b*) отличаются тем, что вблизи вершины *b* расположена поверхность неупругого сдвига (пластичная прослойка), которая пересекает берега трещины. В работе установлено, что наличие такой поверхности существенно снижает КИН в вершине трещины даже при высоком пределе текучести материала прослойки.

Максимальное поглощение энергии при разрушении волокна происходит при напряжения начала неупругого сдвига на его границе, составляющих, примерно, 2 % от его прочности на растяжение при наличии в нем поверхностной кольцевой трещины глубиной 0,9 радиуса волокна. Для поглощения максимальной энергии на начальной стадии разрушении материала с однонаправленной структурой и оптимальным напряжением неупругого сдвига волокон, они должны содержать трещины, расположенные на расстоянии, примерно, 60 радиусов волокна друг от друга.

Обнаруженные закономерности, по-видимому, лежат в основе совершенствования биологических конструкционных материалов в процессе эволюции. Они могут быть использованы при разработке нового поколения конструкционных материалов с экстремально высоким сопротивлением разрушению.

Автор благодарит Боровика В.Г., с.н.сотр. Института проблем материаловедения НАН Украины и Кучера Н.К., зав.отд. Института проблем прочности НАН Украины за помощь в выполнении данной работы.

Литература

1. Gao H. Application of fracture mechanics concepts to hierarchical biomechanics of bone and bone-like materials. // Int. J. Fract. – 2006. – 138, No. 1–4. – P. 101–137.

2. Ishikawa T. Crack-resistant fiber-bonded ceramic. // Adv. Eng. Mater. – 1999. – 1, No. 1. – P. 59–61.

3. Боровик В. Г., Григорьев О. Н., Субботин В. Н. Новый конструкционный материал с однонаправленной волокнистой структурой // Порошковая Метал. – 2012. – 51, No. 1/2. – С. 65–74.

РАСШИРЕНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ФРИКЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ КОНТАКТНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С УЧЁТОМ ЯВЛЕНИЯ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ

Бреки А.Д.

Санкт-Петербург, «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», albreki@yandex.ru

Известно, что фрикционное взаимодействие неорганических материалов имеет двойственную молекулярно-механическую природу. При этом сила трения равна[1]:

$$F_{тр} = F_{мол} + F_{деф}, \quad (1)$$

где $F_{мол}$ – молекулярная (адгезионная) составляющая силы трения, $F_{деф}$ – механическая (деформационная) составляющая силы трения. Молекулярное взаимодействие обусловлено взаимным притяжением двух твёрдых тел, их адгезией; механическое – взаимным внедрением элементов сжатых поверхностей. В процессе трения могут происходить разные преобразования поверхностного слоя, обусловленные деформацией, напряжением, температурой и химическим действием окружающей среды.

В работе [2] были рассмотрены различные виды разрушения поверхностей трения и произведена классификация фрикционных связей, возникающих на поверхностях двух тел под действием нормальных и тангенциальных сил, а также исчезающих при снятии этих сил (рис.1).

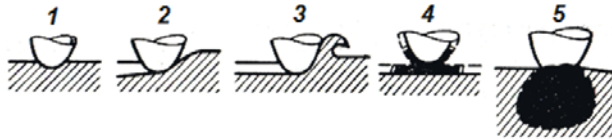


Рис.1.Основные виды нарушения фрикционных связей по Крагельскому И.В.[2]

В зависимости от величины адгезии $\frac{\tau}{\sigma_T}$ (где τ – сопротивление на сдвиг, σ_T – предел текучести наклёпанного материала основы) и относительной глубины внедрения $\frac{h}{r}$ (где h – глубина внедрения неровности, r – радиус неровности) будут иметь место[2]: 1) упругое оттеснение материала; 2) пластическое оттеснение материала; 3) срез внедрившегося материала; 4) схватывание плёнок, покрывающих поверхности твёрдых тел, и их разрушение; 5) схватывание поверхностей, сопровождающееся глубинным вырыванием материала. Отмечается [2], что первые три вида наблюдаются при механическом взаимодействии, последние два – при молекулярном взаимодействии.

При этом известно также[3], что в процессе сухого трения двух твёрдых тел разогрев границы раздела может достигать весьма высоких значений (до 1000^0C). Даже в условиях эффективной смазки контактирующие поверхности иногда нагреваются до 600^0C. Столь значительный разогрев может вызвать существенные изменения структуры и свойств поверхностных слоёв, например их рекристаллизацию.

Известно, что при таком широком диапазоне температур может быть реализовано не только обычное пластическое, но и сверхпластическое деформирование материалов.

Сверхпластичность в настоящее время принято определять как способность материалов деформироваться при растяжении до чрезвычайно высоких степеней деформации, демонстрируя при этом сильную зависимость напряжения течения от скорости деформации, что является характерным признаком течения вязких металлов [4].

Согласно М.В. Грабскому [5], сверхпластичностью называют способность материалов к большим деформациям без нарушения внутренней сплошности, проявляющуюся при высоких гомологических температурах под влиянием напряжений, величина которых очень низкая и сильно зависит от скорости деформации.

А.А. Бочвар считает [6], что сверхпластичность – особое состояние, в котором сплав, состоящий из двух или более компонентов, проявляет при определённых температурно-скоростных условиях деформации гораздо большую пластичность, чем каждый из его компонентов.

На основе результатов, полученных А. А. Бочваром и З.А. Свидерской, а также на основе собственных экспериментов Г.В. Старикова [7] сформулировала основные признаки эффекта сверхпластичности у металлических сплавов при испытаниях на растяжение:

- очень высокие показатели удлинения;
- отсутствие ярко выраженной зоны локализации деформации на образцах (шейки);
- заметное снижение при этом сопротивления деформации.

При этом практически не уделяется внимания возможным проявлениям эффекта сверхпластичности в условиях внешнего и внутреннего фрикционного взаимодействия, при образовании различных фрикционных связей в определённых термомеханических условиях. С учётом эффекта сверхпластичности приведённую классификацию можно расширить. Так, в приведённой выше классификации фрикционных связей (рис.1) пункт (2) потенциально можно представить в виде: 2.1) пластическое оттеснение материала; 2.2) сверхпластическое оттеснение материала. Пункт (5) можно потенциально выразить следующим образом: 5.1) схватывание поверхностей, сопровождающееся глубинным вырыванием материала; 5.2) схватывание поверхностей, сопровождающееся сверхпластическим растяжением образовавшегося мостика сварки с переменным углом растяжения. Кроме того, возможно также рассмотрение и анализ внутреннего трения в материалах испытываемых на растяжение (сжатие) в условиях сверхпластичности. Различают четыре основных вида сверхпластичности металлических материалов: структурную, субкритическую, мартенситную и кластерную[8]. Не исключается возможность их проявления при фрикционном взаимодействии различных материалов в определённых термомеханических условиях. Данные вопросы представляют определённый интерес как с позиций прикладной, так и с позиций фундаментальной науки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-00553.

Список литературы

1.Пенкин Н.С., Пенкин А.Н., Сербин В.М. Основы трибологии и триботехники: учебное пособие. – М.: Машиностроение, 2008. – 206с.

2.Крагельский И.В. Трение и износ. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: «Машиностроение», 1968. – 480с.

3.Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии / Пер. с англ. А.В. Белого, Н.К. Мышкина; Под ред. А.И. Свириденка. – М.: Машиностроение, 1986. – 360с.

4.Смирнов О.М. Особенности сверхпластической деформации железоуглеродистых сплавов / О.М. Смирнов // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 2003. №5 С. 36-41.

5.Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. - М.: Металлургия, 1975. - 270 с.

6.Бочвар А. А. Сверхпластичность металлов и сплавов. – М.: Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, 1969. – 24с.

7.Сверхпластичность металлических материалов / М.Х. Шоршоров, А. С. Тихонов, С.И. Булат и др.- М.: Наука, 1973.- 220 с.

8.Гвоздев А.Е. Сверхпластичность сталей ледебуритного класса [Текст] / А.Е. Гвоздев, Д.П. Черных, А.Д. Бреки, В.В. Моисеев, Н.Е. Стариков, А.С. Пустовгар, Р.В. Аверьянов. – Тула: Тульский государственный университет, 2006. – 75 с.

Автор выражает благодарность своим научным консультантам:

1. А.Е. Гвоздеву, д.т.н., профессору кафедры технологии и сервиса Тульского государственного педагогического университета им. Л.Н. Толстого. Россия, Тула, пр. Ленина, 125, 300026.Тел.: 35-17-22, technology@tspu.tula.ru.

2.Н.Е. Старикову, д.т.н., профессору, заместителю заведующего кафедрой стрелково-пушечного вооружения Тульского государственного университета. Россия, Тула, пр. Ленина, 95, 300012. Тел.: 35-54-28, starikov_taii@mail.ru.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ МЕДИ

Головенько Ж.В.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, ggv@khsu.ru

С использованием метода молекулярной динамики проведено моделирование нанокластеров золота, легированных атомами меди. В работе [1] показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы однокомпонентных наночастиц золота возможна реализация самых разных структурных модификаций – гранецентрированной кубической, декаэдрической, икосаэдрической. Однако при анализе таких структур выяснилось, что лишь некоторые из них имели внутреннее строение, близкое к

идеальному. В связи с этим возникла проблема оптимизации структуры нанокластеров золота и одним из способов, который мы рассмотрели в данной работе, являлось добавление примесей.

В качестве объекта исследования рассматривались нанокластеры золота с общим числом частиц $N = 201$. При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Взаимодействие между атомами рассчитывалось методом сильной связи (tight-binding) ТВ. Расчеты производились с шагом по времени 1 фс.

Визуализация кластеров в используемом графическом редакторе проводилась в двух отображениях: 1) рис. 1.*а* и 1.*в* – цвета атомов соответствуют компонентам кластера: красным цветом показаны атомы Au, зеленым – атомы Cu; 2) рис. 1.*б* – цвета атомов соответствуют их локальной структуре, например, в центре кластера розовым цветом обозначен атом с локальной икосаэдрической *Ih*-структурой (для полноты восприятия его размер увеличен по сравнению с другими атомами). Зеленым цветом выделены атомы с локальной ГПУ структурой, а синим – с локальной ГЦК структурой, красным цветом указаны атомы с координационном числом менее 12.

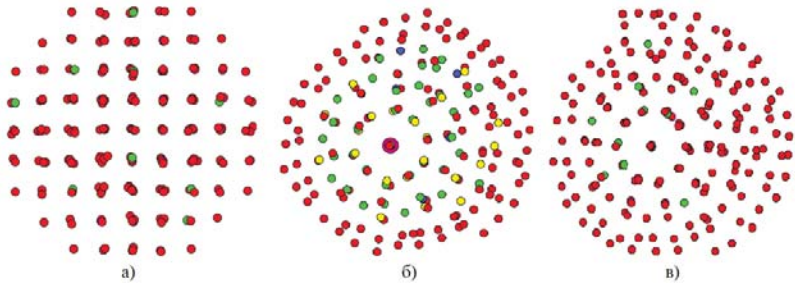


Рис. 1. Графическое изображение структуры кластера с числом атомов N=201: а) начальная структура (Т=300К) кластера, б) конечная структура, полученная путем охлаждения расплавленного кластера (а), цвета атомов соответствуют их локальной структуре, в центре выделен атом с локальной *Ih*-структурой, в) конечная структура, полученная путем охлаждения расплавленного кластера (а), цвета атомов соответствуют металлам – Au (красные), Cu (зеленые).

Первоначально исследовались кластеры золота, содержащие 5% атомов меди. Исходный кластер моделировался при температуре 300 К путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. С целью оптимизации структуры проводилась его релаксация в течение 2 нс. Полученная структура одной из частиц показана на рис. 1.*а*. Затем кластер пошагово нагревался до температуры 1200 К, что намного выше его температуры плавления, после охлаждался до комнатный температуры.

Показано, что при процессе кристаллизации происходило формирование икосаэдрических структур (рис. 1.*б*) в 60 % случаев. На следующем этапе моделировались кластеры золота с 10-процентным содержанием атомов меди. В этом случае 90 % наночастиц кристаллизовались в икосаэдрическую фазу (см. табл. 1). Данные для меди взяты из [1].

Отметим, что для однокомпонентных кластеров золота пентагональные структуры практически не наблюдались (10 % случаев). В работе [2] также наблюдается увеличение числа атомов с локальной структурой икосаэдра при легировании нанокластера золота, близкого по размеру, атомами меди.

Таблица 1

Структура образующихся при кристаллизации нанокластеров

Кластер	Конечная структура, %			
	Ih	Dh	FCC	Ih с более чем одним центром
Au_{201}	10	60	30	-
Cu_{201}	100	-	-	-
$Au_{190}Cu_{11}$	60	20	10	10
$Au_{181}Cu_{20}$	90	-	-	10

Таким образом, показано, что при легировании кластеров золота с числом атомов N = 201 атомами меди резко увеличивается число наночастиц с икосаэдрическим строением. Наличие в таких частицах (в 83 % случаев) центрального атома с локальной *Ih*-структурой позволяет сделать вывод о стабилизации кластера. Причем, при визуальном сравнении одного и того же кластера в двух отображениях можно сделать вывод, что в подавляющем большинстве случаев центральный

(«розовый») атом с локальной *Ih*-структурой – это атом меди. Редко (в 10 % случаев) наблюдаются частицы с несколькими центрами, что согласуется с результатами, полученными в [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-02-98006-р_сибирь_а).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., профессору кафедры общей и экспериментальной физики ХГУ им. Н.Ф. Катанова Гафнер Ю.Я.

Список литературы:

1. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации.// ЖЭТФ. – 2013. - Т. 143. - №2 – С.288-305.

2. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. Зависимость формы и структуры нанокластеров системы Cu–Au от скорости охлаждения при различных концентрациях компонент. // Известия Алтайского государственного университета. – 2011. – том 69. – № 1-1.

3. Hsu P. J. and. Laia S. K. Structures of bimetallic clusters. // J. Chem. Phys. – 2006. –V. 124. – P. 044711.

ПРИРОДА АНИЗОТРОПИИ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ В КРЕМНИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА

Драгомерецкая Е.А.

Украина, Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, drag_8181@mail.ru

Измерение уровня коэрцитивной силы – весьма перспективный магнитный метод исследования структурного состояния ферромагнитных конструкционных материалов [1]. Однако изменение уровня коэрцитивной силы может быть обусловлено также и кристаллографической ориентацией [2]. В общем случае коэрцитивную силу можно представить как сумму трех составляющих: кристаллографической магнитной анизотропии, внутренних упругих напряжений, возникающих при наличии дефектов кристаллической решетки, и измельчения кристаллов и их вытянутости [3].

Целью данной работы является установление природы анизотропии коэрцитивной силы в листах кремнистого железа Fe-3%Si после деформации и отжига.

В качестве исходного материала послужил лист кремнистого железа толщиной 2,75 мм в состоянии промышленной поставки. Далее исходный лист прокатывали при комнатной температуре малыми обжатиями (~ 3 %) на лабораторном прокатном стане с диаметром валков 180 мм до толщины 1,5 мм (прямая прокатка). После отрезания оставшийся кусок листа прокатывали далее в направлении, измененном на 90 относительно исходного, до толщины 1,17 мм (поперечная прокатка). После прокатки вырезали образцы для текстурных исследований. Коэрцитивную силу измеряли неразрушающим методом с помощью коэрцитиметра КРМ-Ц-К2М в различных направления листа от направления прокатки (НП) до поперечного направления (ПН). Текстуру изучали рентгеновскими методами с построением прямых полюсных фигур (ПФ) и обратных полюсных фигур (ОПФ) НП и ПН. После прокатки листы подвергали дорекристаллизационному отжигу в печи в течение часа при температуре 450 °С для снятия напряжений, обусловленных пр

В табл. 1 приведены результаты измерения коэрцитивной силы *Hc* в плоскости листов Fe-3%Si. Видно, что имеет место анизотропия: минимум *Hc* соответствует НП, а максимум – ПН.

Таблица 1

Коэрцитивная сила *Hc* в плоскости исходного листа Fe-3%Si

φ, □	0	30	45	60	90
Hc, А/см исходный лист	2,10	2,23	2,40	2,50	2,60
Hc, прямая прокатка	2,40	2,53	2,60	2,68	2,70
Hc, поперечн. прокатка	2,40	2,60	2,70	2,84	2,90

Внутренняя энергия в ферромагнитных материалах, подобных исследуемому, подчиняется критерию минимизации энергии. В отсутствие внешнего приложенного напряжения можно предположить, что коэрцитивная сила возникает за счет энергии кристаллографической анизотропии. Энергия анизотропии E_k для кубической решетки выражается [3]

$$E_k = K_0 + K_1\left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2\right) + K_2\left(\alpha_1\alpha_2\alpha_3\right)^2, \quad (1)$$

где α_1, α_2, α_3 – направляющие косинусы направления намагничивания относительно осей куба [100], [010], [001], а K_0, K_1, K_2 – константы анизотропии. Константа K_0 не зависит от угла, а константой K_2 ввиду ее малости можно пренебречь в первом приближении. Выражение $\psi = \left(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2\right)$ назовем функцией кристаллографической магнитной анизотропии. На

рис. 1 –3 представлены ОПФ листов Fe-3%Si. Описание текстуры провели в приближении идеальных ориентировок, которые указаны на соответствующих рисунках. Направляющие косинусы направления намагничивания могут быть выражены в полярных координатах.

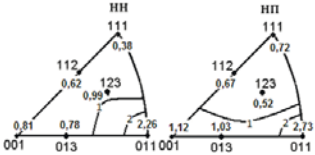


Рис.1. ОПФ исходного листа ≈ {011}<110> (71%) +{011}<100> (29%).

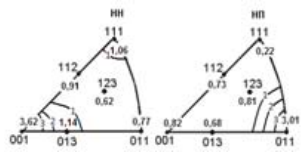


Рис. 2. ОПФ после прямой прокатки {001}<110> (77%) +{111}<110>(23%)

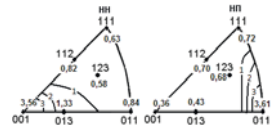


Рис.3. ОПФ после поперечной прокатки {001}<110>

Для первой из указанных на рис. 1 ориентировок направляющие косинусы выражаются как $\alpha_1 = sin\varphi$; $\alpha_2 = sin\varphi \cdot sin45°$; $\alpha_3 = sin\varphi cos45°$, а для второй – (ориентировки Госса) как $\alpha_1 = cos\varphi$; $\alpha_2 = sin\varphi \cdot sin45°$; $\alpha_3 = sin\varphi cos45°$. Аналогично для ОПФ на рис. 2 для первой из указанных ориентировок $\alpha_1 = cos\varphi sin45°$; $\alpha_2 = sin\varphi \cdot sin45°$; $\alpha_3 = sin\varphi cos45°$, а для второй – $\alpha_1 = cos\varphi sin54{,}7°$; $\alpha_2 = sin\varphi \cdot sin54{,}7°$; $\alpha_3 = sin\varphi cos54{,}7°$. Для ориентировки на рис. 3 направляющие косинусы выражаются как $\alpha_1 = cos\varphi sin45°$; $\alpha_2 = sin\varphi \cdot sin45°$; $\alpha_3 = sin\varphi cos45°$, где φ – угол намагничивания. В табл. 2 представлены значения функции анизотропии ψ для текстур, представленных на рис. 1–3.

Таблица 2

Коэрцитивная сила *Hc* в плоскости листов Fe-3%Si

φ, □	0	30	45	60	90
Ψ исходный лист	0	0,144	0,323	0,437	0,540
Ψ прямая прокатка	0,048	0,145	0,211	0,244	0,243
Ψ поперечная прокатка	0	0,109	0,187	0,234	0,250

На основании корреляционного анализа значений *Hc* (табл.1) и функции ψ (табл. 2) получили линейные уравнения регрессии (табл. 3).

Таблица 3

Корреляция коэрцитивной силы и функции анизотропии энергии намагничивания

Обработка	Уравнение регрессии	Коэффициент надежности аппроксимации R^2
Ψ исходный лист	$H_c = 0{,}926\psi + 2{,}10$	1
Ψ прямая прокатка	$H_c = 1{,}436\psi + 2{,}326$	0,97
Ψ поперечная прокатка	$H_c = 1{,}907\psi + 2{,}388$	0,98

Таким образом, анизотропия коэрцитивной силы листов сплава Fe-3%Si в отсутствие внешних напряжений возникает за счет энергии кристаллографической анизотропии, обусловленной текстурой

Литература

1. Корзунин Г.С. Современное состояние контроля некоторых магнитных характеристик анизотропной электротехнической стали (обзор) / Г.С. Корзунин // Дефектоскопия. – 2005. – №10. – С. 23-57.

2. Лобанов Л.М. Анизотропия коэрцитивной силы и текстура деформируемой стали / Л.М. Лобанов, В.А. Нехотящий, М.Д. Рабкина, Усов В.В., Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 10. – С. 19-24.

3. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / Преображенский А.А., Бишард Е.Г. – М.: Высш. шк. – 1986. – 352 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н., проф. кафедры физики Южно-украинского национального педагогического университета им. К.Д. Ушинского Шкатуляк Наталье Михайловне, а также д.ф.-м.н., проф. Усову Валентину Валентиновичу за помощь в анализе результатов и полезные дискуссии.

СИСТЕМА ЕДИНОЙ АВТОРИЗАЦИИ ДЛЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ПО СВОЙСТВАМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИМЕТ РАН

Дударев В.А.
Россия, ИМЕТ РАН, vic@imet.ac.ru

На сегодняшний день качественная информационная поддержка материаловедов осуществляется с использованием специализированных информационных систем (ИС). В России такие системы разрабатываются в нескольких организациях, на текущий момент ИМЕТ РАН является лидером, в нем насчитывается шесть специализированных ИС по свойствам неорганических веществ и материалов (ИС СНВМ) с доступом через Интернет: Кристалл, Диаграмма, Bandgap, Фазы, Элементы, Si [1]. Основным преимуществом использования таких систем по сравнению с печатными публикациями является существенное сокращение затрат на поиск требуемой информации.

Для удобства пользователей в ИМЕТ РАН разработана интегрированная ИС СНВМ, позволяющая материаловедам получать полные сведения о свойствах заданного вещества, содержащиеся в рамках интегрируемых ИС. Для обеспечения натболее тесной интеграции пользовательских интерфейсов гетерогенных ИС требуется создание единой ситемы авторизации, известной в англоязычной литературе как Single Sign-On (SSO). Применительно к ИС СНВМ это способ обеспечения согласованной работы двух и боле Web-приложений ИС СНВМ, при использовании которого пользователь переходит от одной ИС СНВМ к другой без повторной авторизации. Другими словами, SSO – это использование единого профиля и пароля от него для входа в разные Web-приложения ИС СНВМ. К основным преимуществам технологии единого входа относятся: уменьшение количества запоминаемых логинов и паролей; уменьшение времени на повторный ввод пароля для одной и той же учетной записи; снижение расходов на IT-службу за счёт уменьшения количества запросов по восстановлению забытых паролей.

В технологии единого входа применяются централизованные серверы аутентификации, используемые другими ИС СНВМ, которые обеспечивают ввод пользователем своих учётных данных только один раз для авторизации на одной из ИС СНВМ. Из недостатков SSO следует выделить увеличивающуюся важность одного пароля, при компрометации которого злоумышленник получает доступ сразу ко всем данным, ассоциированным с профилем SSO. Таким образом, организация единой авторизации требует повышенного внимания к защите учетных данных пользователя. Так же утеря пароля может привести к блокировке и отказу в доступе ко всем системам использующим SSO.

Для создания единого профиля пользователя для доступа к ИС СНВМ ИМЕТ РАН была разработана реляционная структура данных, состоящая из шести отношений (рис. 1). По факту все эти реляционные таблицы являются частью схемы данных метабазы интегрированной ИС СНВМ ИМЕТ РАН [2]. В настоящий момент на основе разработанной реляционной структуры данных создана ИС единой авторизации, поддерживающая русскоязычный и англоязычный пользовательский интерфейс. ИС доступна по адресу http://sso.imet-db.ru/ и в настоящий момент используется для авторизации пользователей ИС “Bandgap”, содержащей данные по ширине запрещенной зоны неорганических веществ [1]. Доступ к данной ИС СНВМ в настоящий момент открыт для всех бесплатно (http://bg.imet-db.ru/), требуется лишь регистрация, после которой пользователь получает право доступа к ИС “Bandgap”.

Важно отметить, что основной проблемой, решенной при создании единой ИС авторизации, являлась организация AJAX запросов к серверу ИС авторизации, совмещенная с передачей значений cookie между разными доменами, которая в силу безопасности запрещена. В результате анализа способов решения данной проблемы (JSONP, проксирование клиентских запросов сервером, CORS), был выбран относительно недавно появившийся механизм CORS [3]. Cross-Origin Resource Sharing (CORS) – механизм, позволяющий клиентскому сценарию JavaScript создать на странице запрос к другому домену, отличному от того, с которого этот JavaScript был загружен. Подобный перекрестный между доменами запрос запрещен во всех браузерах политикой безопасности. CORS определяет механизм настройки серверных заголовков протокола HTTP таким способом, благодаря которому браузер и Web-сервер получают возможность взаимодействия. Т.е. сервер самостоятельно определяет, позволять или нет подобные перекрестные запросы со стороны других доменов с возможностью фильтрации запросов. Серверная поддержка CORS в ИС единой авторизации реализована в ASP.Net приложении на языке C#.

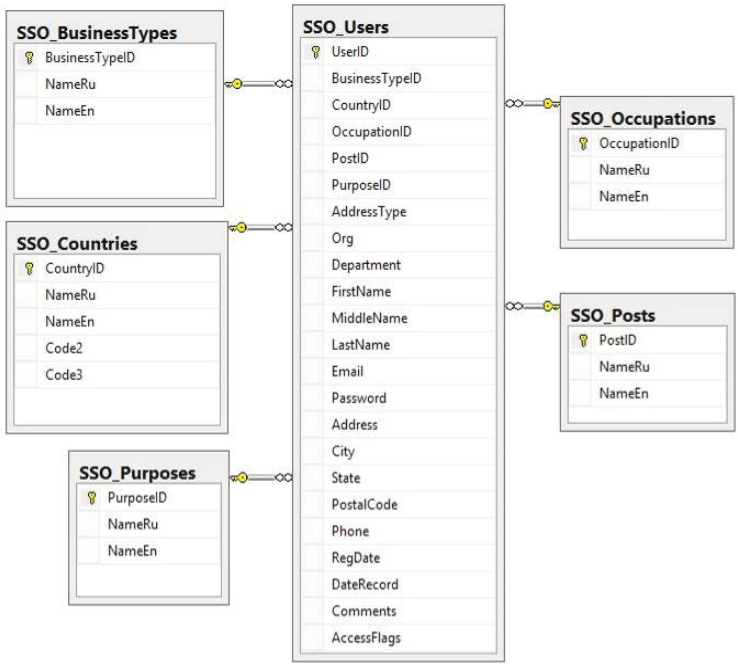


Рис. 1. Реляционная структура профиля пользователя ИС единой авторизации.

В настоящий момент перекрестные запросы разрешены только для доменов *.imet-db.ru и *.imet.ac.ru, т.к. только с этих доменов можно совершить запрос к приложению http://sso.imet-db.ru/. Добавление заголовка Access-Control-Allow-Origin разрешает перекрестные запросы, а Access-Control-Allow-Credentials позволяет передавать значения cookie, указывающие на сессию авторизации.

Со стороны клиента авторизации, которым является ИС “Bandgap” осуществляются перекрестные AJAX-запросы на получение параметров сессии авторизованного пользователя. Важным является использование в AJAX-запросах дополнительных настроечных параметров (withCredentials и crossDomain), включающих использование CORS на стороне клиента.

Таким образом, применение перекрестных запросов для авторизации допустимо, только если одновременно клиент и сервер явно разрешают возможность их использования. На клиентской стороне поддержка CORS осуществляется всеми основными браузерами и их мобильными версиями: Mozilla Firefox, Google Chrome, Opera, Safari, Microsoft Internet Explorer (с версии 10). В случае если поддержка CORS в браузере не реализована, ИС “Bandgap” выдает соответствующее сообщение.

По мере открытия свободного доступа к другим ИС СНВМ ИМЕТ РАН, ИС единой авторизации будет расширена и на эти системы. В будущем возможно, но маловероятно, использование ИС единой авторизации со стороны ИС СНВМ, разработанных в других организациях.

Литература

1.Н.Н. Киселева, В.А. Дударев, В.С. Земсков. Компьютерные информационные ресурсы неорганической химии и материаловедения // Успехи химии, №2, 2010, с. 163-188.

2.В.А. Дударев, О.А. Филоретова. Подход к интеграции баз данных по свойствам неорганических веществ на основе метабазы // Прикладная информатика, №4(46), 2013, с. 38-42.

3.Информация с сайта W3C. Рекомендация Cross-Origin Resource Sharing, 16 января 2014. Доступно по ссылке http://www.w3.org/TR/cors/

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

ЛАЗЕРНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С СУБМИКРОННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Ермалицкая К.Ф.

Беларусь, Белорусский государственный университет, ermalitskaia@gmail.com

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ЛАЭС) – метод качественного и количественного анализа, основанный на испарении вещества образца и возбуждении спектров входящих в его состав атомов импульсным лазерным излучением. К достоинствам ЛАЭС относятся независимость процесса испарения от физико-химических свойств исследуемого материала, минимальная деструкция образца, возможность проведения анализа на воздухе при нормальном давлении без предварительной химической и механической подготовки поверхности. Наибольшее распространение данный метод анализа получил при определении состава массивных образцов, в то время как характеристики используемого лазерного излучения позволяют применять ЛАЭС при изучении микронеоднородностей и тонких слоев вещества. Целью работы было исследование возможностей ЛАЭС для анализа функциональных покрытий металлов и неметаллов и экспериментальное определение оптимальных параметров лазерного излучения, позволяющих проводить послойное сканирование таких покрытий с субмикронным разрешением.

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1, производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-TII» (Минск). В качестве источника испарения образца и возбуждения спектров атомов использовался двухимпульсный Nd:YAG-лазер с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – λ=1064 нм; частота следования импульсов – 10 Гц; длительность на полувысоте – 15 нс; энергия Еимп 10÷75 мДж; временной интервал между сдвоенными лазерными импульсами Δt = 0÷100 мкс (шаг 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и межимпульсного интервала энергия обоих импульсов одинакова. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный лазерный импульс, мощность которого равна суммарной мощности сдвоенных импульсов. Исследование деструкции поверхности с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 показало, что переход от одиночных к сдвоенным импульсам приводит к увеличению толщины испаряемого слоя в 1,3-1,5 раза, диаметр кратера остается практически неизменен. Наблюдаемое увеличение аналитического сигнала при этом в зависимости от межимпульсного интервала и изучаемого материала может достигать 10-15 раз. Таким образом, использование двухимпульсного режима позволяет без увеличения погрешности анализа значительно уменьшить толщину испаряемого слоя за счет изменения энергии лазерных импульсов.

К источнику возбуждения спектров при прямом послойном анализе микронных покрытий предъявляется ряд требований :

- минимальная постоянная толщина h_0 испаряемого слоя (при анализе напыления глубиной 3-5 мкм – h_0<0,3 мкм);
- равномерность испарения вещества со всей эффективной площади эрозионного пятна, чтобы в плазму поступал материал, относящийся только к конкретному анализируемому слою;
- интенсивность спектральных линий всех компонентов покрытия, а также атомов основы должна в несколько раз превышать уровень фона.

При воздействии сфокусированного на поверхности образца лазерного излучения с энергией $E_{имп}$=75 мДж, длительностью τ=15 нс и плотностью потока излучения q≈10^{10} Вт/см^2 образуется кратер диаметром 50 мкм, при этом каждая пара сдвоенных импульсов испаряет слой толщиной h_0=3 мкм. Для изменения плотности потока излучения были использованы три различных способа:

- уменьшение энергии импульса – при этом снижается температура, плотность и коэффициент поглощения излучения плазмой, что приводит к увеличению степени деструкции поверхности.
- Использование оптических светофильтров с различными коэффициента пропускания излучения с λ=1064 нм. Проведенные эксперименты показали, что при достижении необходимой толщины испаряемого слоя (h_0=0,3 мкм) интенсивность спектральных линий Ti находится на уровне фона, что не позволяет применять данный метод в аналитических целях.

Расфокусировка (рис. 1) – фокусировка лазерного луча на некотором расстоянии Δf от поверхности образца, при этом одновременно снижается плотность потока излучения и увеличивается эффективная площадь эрозионного пятна, с которого происходит испарение. Оптическая схема спектрометра LSS-1 позволяет полностью зарегистрировать сигнал от плазмы, испаренной с большей

(~1-3 мм^2) площади поверхности, в этом случае аналитический сигнал в несколько раз превышает уровень фона даже при h_0=0,1 мкм.

Объектом исследования являлись стальные пластины с различными покрытиями: Ti-Zr, получаемое метод конденсации с последующей ионной бомбардировкой, латунное (Cu-Zn) покрытие, наносимое на образец гальвано-термическим способом, бронзовое (Cu-Sn) покрытие, получаемое путем одновременного осаждения меди и олова из одной ванны. Послойное распределение элементов в изученных покрытиях, определенное методом ЛАЭС с послойным разрешением 0,1 мкм приведено на рис. 1.

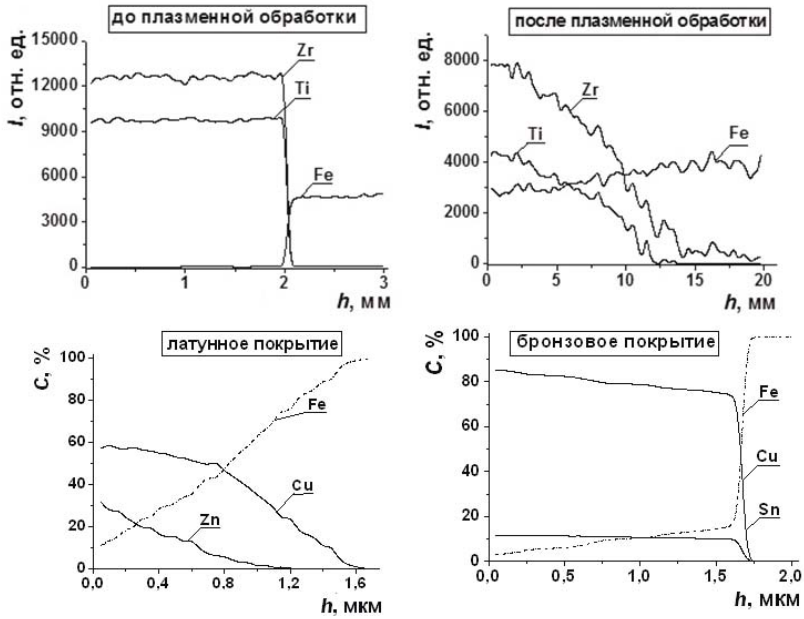


Рис. 1. Распределение концентрации элементов по глубине Ti-Zr (до и после обработки потоками азотной плазмы), латунного (1,55 мкм) и бронзового (1,66 мкм) покрытий

Аналогично было проведено исследование функционального покрытия из нитрида титана-алюминия сверлильного и режущего инструмента. Толщина покрытия определялась по появлению в спектрах линий железа из стальной основы фрезы. Было обнаружено, что напыление на торцевой и режущей поверхности идентично по глубине h (4,2 мкм) и пространственному распределению элементов, на боковой поверхности толщина покрытия больше (5,2 мкм). Это может быть связано с технологическими особенностями нанесения напыления на сверлильный элемент.

В ходе дальнейших исследований было проведено послойное сканирование покрытия с шагом 0,1 мкм и изучено относительное нормированное на максимальное значение пространственное распределение компонентов напыления по глубине. Было определено, что данное напыление состоит из 10 слоев различной толщины h_i, для каждого из которых характерно свое взаимное содержание основных компонентов (Ti, Al, N). Количество слоев и концентрация элементов в них одинакова в трех исследованных точках фрезы, однако на боковой поверхности больше толщина каждого слоя. Самый глубокий, наиболее близкий к стальной основе, слой покрытия толщиной h_{10}=1,7 мкм однороден по взаимному содержанию компонентов Al и Ti, однако концентрация Al и Ti уменьшаются практически по линейному закону. Это связано с тем, что поверхность заготовки фрезы перед нанесением напыления не шлифуется, и на ней присутствуют микронеровности поверхности в виде «шипов», размер которых уменьшается при удалении от центра изделия.

Научный руководитель работы - Воропай Евгений Семенович.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТОХАСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КОНДЕНСАЦИИ

Жиленко Т.И.

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

В последнее время развитие различных областей науки и техники вплотную связано с использованием наноматериалов. Особый интерес при этом вызывают нанопористые материалы, которые применяются не только в медицине и биологии, но также используются в процессах катализа, очистки жидкости и т.д. Однако в большинстве случаев производство нанопористых материалов связано с множеством технологических проблем, поэтому огромное практическое значение имеют разработки новых технологий получения нанопористых материалов. Одним из перспективных направлений при этом является конденсация вещества в стационарном режиме, близком к фазовому равновесию. Такое состояние достигается благодаря наличию плазмы, повышающей эффективную температуру ростовой поверхности, а самоорганизация обеспечивается естественным течением процесса конденсации[1,2].

В результате таких процессов в системах со слабой обратной связью при малых значениях равновесной концентрации n_e и осаждаемого потока реализуется единственное состояние, отвечающее стационарному режиму конденсации; с усилением обратной связи и инверсией осаждаемого потока появляется стационарное состояние разборки предварительно осажденного конденсата, что отвечает режиму образования нанопористых структур. Полученные при этом нетривиальные структуры [1-5] могут быть использованы в технологиях, связанных с квантовыми точками (например, пирамидальный ступенчатый монокристалл никеля[2]) или в виде мембран (например, ажурная структура меди[2]). Кроме того, данная методика [1] позволяет получать и другие нанообъекты: фуллерены, нанотрубки, нанокристаллы алмаза и т.д.

В основе теоретического рассмотрения данного процесса [2] лежит самосогласованное описание трех степеней свободы: поверхностной концентрации адсорбированных атомовn, температуры ростовой поверхности T, отсчитанной от температуры внешней среды, и потока десорбции J. При этом ссамосогласованное поведение указанных величин обеспечивает процесс самоорганизации системы плазма-конденсат. С физической точки зрения данная самоорганизация обусловлена тем, что под действием плазмы повышение энергии адсорбированных атомов приводит в процессе конденсации к увеличению температуры ростовой поверхности, которое, в свою очередь, компенсируется потоком десорбции адсорбированных атомов, отвечающих за пресыщение n-n_e.

В результате исследования стохастической системы плазма-конденсат на основе синергетической схемы, учитывающей самосогласованное поведение концентрации адсорбированных атомов, температуры ростовой поверхности и потока десорбции, была построена система трех дифференциальных уравнений с учетом флуктуаций температуры и потока. При этом для описания условий максимально приближенных к эксперименту уравнение эволюции потока содержало мультипликативный шум, а уравнение эволюции температуры – аддитивный. Анализируя систему в рамках приближения $\tau_J \approx \tau_n \ll \tau_T$, было получено уравнение Эйлера в виде

$$\ddot{n} + \dot{n}\left(1+\sigma\left(1+n^2\right)\right) = \sigma J_{ac} - \sigma\left(n-n_e\right)\left(1+n^2\right) - \sigma\left(1+\kappa\right)n\lambda\left(t\right).$$

Решая соответствующее уравнение Фоккера-Планка в стационарном случае, были получены и проанализированы фазовая диаграмма системы и плотность функции распределения по значениям концентрации адсорбированных атомов

$$P\left(n\right) = \frac{N^{-1}\left(n\right)}{D_2\left(n\right)} \exp\left\{\int_0^n \frac{D_1\left(n'\right)}{D_2\left(n'\right)} dn'\right\}.$$

В результате можно сделать вывод, что область фазовой диаграммы, для которой характерным является процесс разборки поверхности (или процесс образования нанопористых структур) реализуется только для небольшого диапазона параметров системы, что подтверждается экспериментально. Таким образом, представленное исследование может быть достаточно актуальным при рассмотрении условий получения нанопористых материалов.

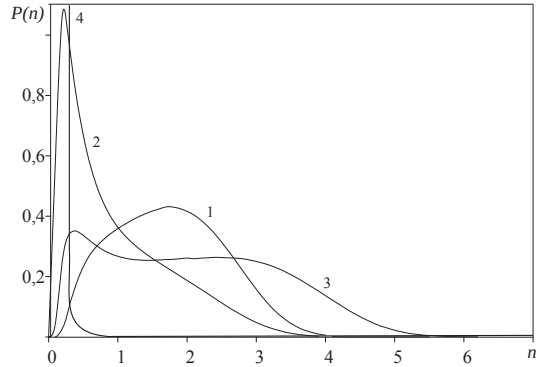


Рис. Функция распределения $P(n)$ при $n_e = 0.25$, $\tau = 0.25$, $\kappa = 1$. Кривая 1 отвечает $I = 3$, $J_{ac} = 7$. Кривая 2 – $J_{ac} = 2$, $I = 3$. Кривая 3 – $J_{ac} = 9$, $I = 8$. Кривая 4 – $J_{ac} = -0.4$, $I = 3$.

[1] Perekrestov V.I., Olemskoi A.I., KosminskaYu.O., Mokrenko A.A. // Physics Letters A. 2009.V.373. P. 3386–3391.

[2] Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И.//ФТТ. 2011. Т.53. Вып.4. С.789–796.

[3] Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И., ПродановН.В. // Металлофизика и новейшие технологиию 2010. Т. 32. № 11. С. 1555–1569.

[4] Олемской А.И., Ющенко О.В., Жиленко Т.И.// Журнал нано и электронной физики. 2010. Т. 2. № 3.С. 87–95.

[5] Перекрестов В.И., Олемской А.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. //ФТТ. 2009, Т. 51. № 5.С. 1003–1009.

Выражаю благодарность проф., д. ф.-м. н. Олемскому А.И.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МИКРОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

Замотин К.Ю.

Россия, ФГБОУ ВПО "СПбГПУ", kirart@gmail.com,

Проведя анализ СЭМ изображений поверхности подложки при плазмохимическом осаждении диоксида кремния [7], можно утверждать, что при некоторых параметрах эксперимента происходит образование отдельных частиц с ярко выраженной сферической формой размером от 0,5 до 3 мкм (рис.1).

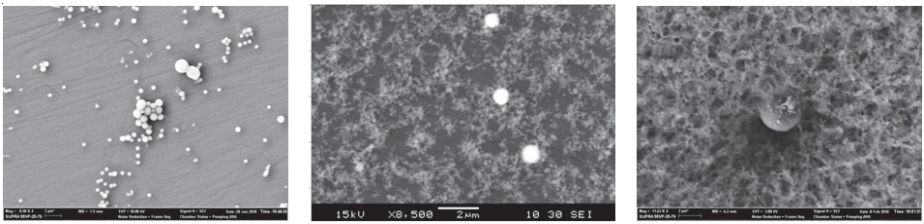


Рис. 1 СЭМ изображение подложки с частицами микрометрового размера, полученные в результате плазмохимического синтеза

Целью данной работы являлось выявление основных механизмов формирования таких агломератов, то есть частиц диоксида кремния микрометрового диапазона, поступающих в виде осадка на поверхность подложки, а также разработка физико-математической модели, описывающей процесс такой агломерации. Кроме того, было необходимо получить основные параметры образования агломератов на основе численного моделирования.

Разработанная математическая модель формирования крупных агломератов в газовой фазе основана на решении уравнения движения заряженных и нейтральных наночастиц в области дрейфа – области от разрядного промежутка, где осуществляется синтез, до подложки, на которой происходит осаждение. На движение частиц оказывается влияние потока газа-носителя, а также неоднородное электрическое поле, возникающее после разрядного промежутка вдоль по потоку в окрестности заземленного электрода. Для возможности роста частиц в области дрейфа необходимым условием является наличие пространственно неоднородного распределения электрического потенциала – потенциальной ямы, в пределах которой и происходит локализация левитирующих заряженных пылевых частиц. В связи с этим, модель движения дополняется стохастической моделью возможных столкновений подвижных частиц, учитывающей необратимое слияние (укрупнение) более крупной частицы и уничтожение более мелкой.

При моделировании движения частиц предполагалось, что частицы не изменяют параметров течения потока в силу их малой концентрации. Число Рейнольдса для потока газа носителя равняется 0.25, что соответствует ламинарному характеру течения.

Траекторию движения некоторой выделенной i-й частицы можно рассчитать из уравнений движения в координатах Лагранжа (1):

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{u}_p \qquad (1)$$

$$\frac{\pi d_i^2}{6}\rho\frac{d\vec{u}_p}{dt} = \sum \vec{F}_i \qquad (2)$$

Уравнение (2) есть баланс всех сил, действующих на частицу. С учетом ламинарного течения представляется возможным исключить из рассмотрения турбулентную миграцию частиц и поперечные силы, вызванные неравномерным профилем скорости потока и вращением частицы. Наиболее значимое влияние на движение частиц оказывают: сила сопротивления потоку, гравитационное воздействие, термофоретическая сила и сила, действующая на диэлектрическую частицу - шар в неоднородном электрическом поле. Численное решение задачи было получено с использованием неявной трапециевидной дискретизации, позволяющей учесть все перечисленные силы, действующие на частицу. Решение газодинамической части выполнено в специализированном комплексе Ansys Fluent в рамках ламинарной модели течения, дополненной уравнением энергии среды.

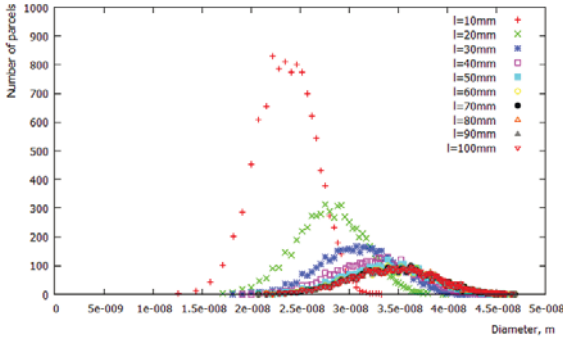


Рис. 2. Распределение по размерам количества частиц, проходящих за 8 секунд через сечения, расположенные через 10 мм от заземленного электрода и перпендикулярные направлению газового потока.

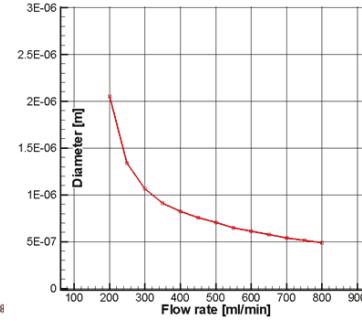


Рис. 3. График зависимости размера крупных частиц в зависимости от величины скорости потока.

Результаты агломерации частиц при движении по расчетной области (область дрейфа), представляющей газовое пространство от заземленного электрода вниз по потоку до системы откачки реагентов приведены на рис. 2. Длина расчетной области 100 мм.

В разрядной плазме частицы приобретают электрический заряд. В случае установившегося баланса действующих на частицы сил (гравитационной, вязкости и электростатической) может наблюдается их пространственная группировка и левитация. В результате столкновений частиц в области пространственной группировки происходит рост частицы за счет слияния. Увеличивается масса и размер итоговой частицы, баланс действующих на нее сил нарушается, что приводит к прекращению левитации и выносу частицы из области локализации, что соответственно приводит к

прекращению дальнейшего роста. На рис. 3 представлены значения критического размера левитирующей частицы в зависимости от величины скорости потока (совместного потока реагента и газа-носителя) (рис. 3), наблюдаемые в результате численного эксперимента. Полученные данные согласуются с экспериментом, что свидетельствует об адекватности выбранное модели и возможности ее применения для моделирования вышеописанных эффектов.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту к.ф.-м.н. Мишину Максиму Валерьевичу за консультацию при выполнении данной работы.

[1] Formation of Fractal Structures from Silicon Dioxide Nanoparticles Synthesized by RF Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition S. E. Alexandrov, I. V. Kretusheva, M. V. Mishin, and G. M. Yasenovets Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 11, 7969–7973, 2011

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАЛЫХ НАНОКЛАСТЕРАХ РОДИЯ И ПАЛЛАДИЯ

Замулин И.С.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, zamulin_ivan@mail.ru

Стабильность той или иной структуры нанокластера и, соответственно, наиболее устойчивые состояния, можно определить при помощи спектроскопических методов. Исследования распределения кластера по размеру характеризуются острыми пиками, демонстрирующие его устойчивость при определенном числе атомов или молекул. Числа, соответствующие пикам в размерном распределении кластеров, называют «магическими» числами. Кластеры, состоящие из магического числа атомов (молекул), очевидно, должны обладать как минимум наибольшей прочностью решетки, то есть «оторвать» атом у них относительно труднее, чем у кластеров, состоящих на один атом меньше или больше. Необходимо отметить, что возможно это связанно с тем, что большинству кластеров имеющих «магическое» число атомов присуща полностью заполненная внешняя кристаллическая оболочка. Также в ходе исследований [1,2] было выяснено, что для различных кристаллических структур энергетически предпочтительно свое магическое число. Так, например, для икосаэдра (ih) это частицы с число атомов N = 13, 55, 147, 309, 561,…, а для ГЦК (fcc) N = 19, 79, 135, 201, 675, …

При проведении компьютерного моделирования нами использовался метод молекулярной динамики (МД) с применением программы MDNTP, которая была разработана Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Данный метод, на наш взгляд, является наиболее адекватным для определения структур и структурных переходов нанокластеров интересующего нас диаметра. В процессе моделирования нагрева наночастиц Pd и Rh применялся хорошо себя зарекомендовавший модифицированный потенциал сильной связи (tight-binding) [3] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере. Моделирование термодинамических процессов осуществлялось в рамках канонического ансамбля, основанного на взаимодействии с термостатом Нозе [4]. В процессе моделирования температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитываемой на основе скоростного алгоритма Верлета [5] с шагом по времени h = 1 фс.

В начале были рассмотрены наночастицы, размеры которых равны «магическому» числу икосаэдрической структуры N = 13, 55, 147, 309. Кластеры Pd_{13} и Rh_{13} с числом атомов соответствующим идеальной ih решетке еще во время процесса релаксации перешли из идеальной ГЦК структуры в нанокластер с 5-ти частичной симметрией, т.е. произошел структурный переход fcc→ ih. В данных кластерах ih конфигурация сохранялась при нагревании вплоть до перехода их в аморфное состояние.

Нанокластеры Pd_{55} и Rh_{55} в отличие от кластеров с N = 13 во время релаксации не сформировали икосаэдрическую структуру, что говорит о наличии здесь ощутимого энергетического барьера. Переход fcc→ ih здесь произошел только в процессе термической обработки кластеров и обуславливался резким падением потенциальной энергии. Необходимо отметить, что наиболее низкотемпературный переход (T = 30 K) из ГЦК структуры в икосаэдрическую произошел у Rh_{55}. Кластер Pd_{55} перестроился при существенно более высокой температуре T = 90 K и имел идеальную ih структуру вплоть до температуры плавления (рис. 1).

Исследуемые кластеры с N = 147 атомов существенно отличаются «поведением» от выше изученных наноструктур. Их главная особенность состояла в том, что Pd_{147} в процессе термического воздействия имел небольшие флуктуации потенциальной энергии вплоть до перехода в аморфное состояние при температуре 740 K. После этого, продолжая нагрев получившейся структуры, было

выяснено, что палладий под воздействием температуры так и остается в расплавленном состоянии. В отличие от рассмотренного Pd_{147} кластер родия с N = 147 ведет себя иначе (рис 2). В процессе плавного нагрева потенциальная энергия кластера постепенно увеличивается до тех пор, пока температура не становится равной 420 К. Затем энергия начинает флуктуировать без значительных изменений в структуре самого кластера. При температуре T = 1080 К нанокластер переходит в ih структуру без ярко выраженного скачка потенциальной энергии, который наблюдался при исследовании других наночастиц. Далее кластер находится в ih состоянии вплоть до температуры плавления (1700 К), несмотря на некоторые флуктуации его потенциальной энергии.

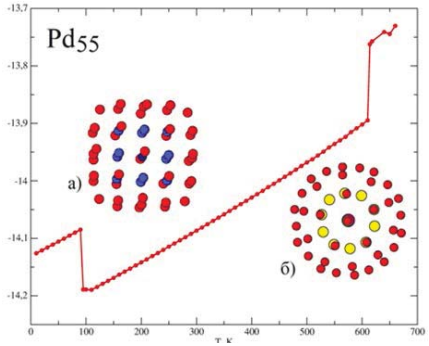


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии нанокластера Pd_{55} от температуры: а) fcc структура кластера при T = 30 K, б) ih структура кластера при T = 100 K.

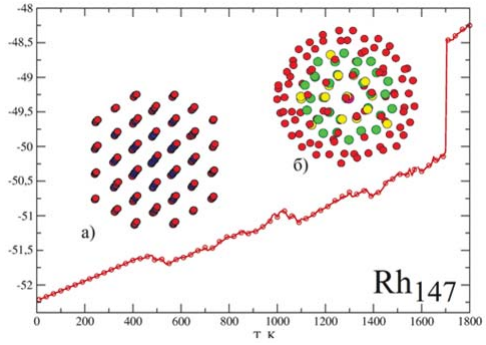


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии нанокластера Rh_{147} от температуры: а) fcc структура кластера при T = 10 K, б) ih структура кластера при T = 1080 K.

Как уже говорилось выше, помимо «магических» чисел для ih существует и «магические» числа для fcc строения – это кластеры с числом атомов N = 19, 79, 135, 201. Для кластеров палладия данного размера характерно постепенное увеличение потенциальной энергии, небольшие флуктуации и стабильная идеальная ГЦК решетка до тех пор, пока не произойдет переход в аморфное (расплавленное) состояние. Интерес представляют некоторые нанокластеры родия, а именно Rh_{19} и Rh_{135}. У кластера родия с N = 13 кластера наблюдается появление так называемой структуры двойного икосаэдра (double icosahedron). Более подробно об этой структуре, на основе нанокластеров алюминия, можно прочитать в работе [6]. В свою очередь Rh_{135} фактически ведет себя как кластер с икосаэдрическим «магическим числом». В данной наночастице переход fcc → ih наблюдается при 950 К со значительным изменением потенциальной энергии. В ih состоянии кластер находится до момента, пока под действием термического воздействия полностью не расплавится при T = 1600 К. После разрушения дальнего порядка, перестроек внутри кластера или образования каких бы то ни было кристаллических структур выявлено не было.

Было проведено исследование влияния «магических» чисел на изменение структуры кластера в процессе термического воздействия. По отношению к палладию «магические» числа для ГЦК строения полностью справедливы, по крайне мере для кластеров до 2 нм в диаметре. Для этого же металла ih «магические» числа справедливы до 55 атомов в системе. В отношении родия можно сказать, что во всех кластерах этого металла, исследуемых в данной работе вплоть до 1,7 нм в диаметре, происходит изменение кристаллической решетки с ГЦК на икосаэдр. Такое свойство у данного металла может быть связанно с тем, что энергетический барьер между исследуемыми структурами у Rh значительно меньше, чем у Pd.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Гафнер С.Л.

Список литературы:

1. Смирнов Б.М. Кластеры с плотной упаковкой и заполненными оболочками. // УФН.-1993, Т. 163, №10, С. 29 – 56.

2. Елецкий А.В. «Экзотические» объекты атомной физики. // СОЖ. – 1999, №4, С.86 – 96.

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

4. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // J. Phys. Chem. – 1984, № 81, P. 511 – 519.

5. Pang T. An introduction to computational physics – Cambridge: University Press, 2006, P. 385.

6. Chang-hong Yao, Bin Song, Pei-lin Cao. Structures of Al_19 cluster: A full-potential LMTO molecular-dynamics study. // Phys. Rev. B. – 2004, V. 70, № 7, P. 155 – 160.

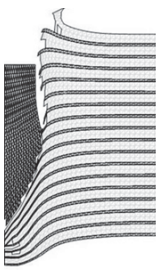
ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ

Зелепугин А.С.

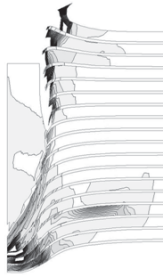
Россия, Томский научный центр СО РАН, ациональный исследовательский Томский государственный университет, Zel84@yandex.ru

Создание материалов с заданным набором структурных и функциональных свойств в настоящее время является областью повышенного внимания в материаловедении и технике. Новый класс конструкционных материалов, металло - интерметаллидных слоистых композитов (МИСК) [1, 2], может иметь микро-, мезо- и макроструктуру. Уникальные специфические свойства этого класса соединений делают их привлекательными для применения в авиакосмической технике, а метод создания позволяет использовать новые технологии, расширяя функциональные возможности композитов и область их применения.

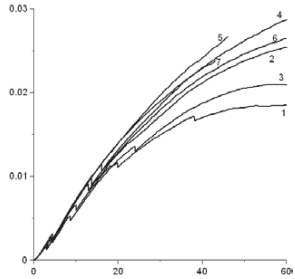
В данной работе проведены экспериментальные и численные исследования. В экспериментах проведено тестирование на баллистическом стенде и исследованы особенности разрушения образцов Al_3Ti - Ti. Процессы высокоскоростного взаимодействия ударника с многослойным композитом исследованы численно методом конечных элементов в осесимметричной постановке в рамках упруго-пластической модели среды. Результаты расчетов показывают, что разрушение слоев композиционной преграды идет по различным механизмам – хрупкому (слой интерметаллида) и вязкому (слой металла). Показано, что однородная преграда, как целиком из интерметаллида Al_3Ti, так и из титанового сплава ВТ6, менее стойкая по сравнению с композиционной.



Радиальное сечение ударник / преграда 60 мкс.



Удельный объем микроповреждений. 60 мкс.



Глубина проникания

Толщины слоев и приведенная плотность многослойной преграды

	Al_3Ti, мм	Ti-6-4, мм	приведенная плотность, г/см^2
1	0,94	0,23	7,02
2	1,17	-	6,54
3	-	1,17	8,97
4	0,47	0,7	7,99
5	0,23	0,94	8,49
6	0,7	0,47	7,52
7	1,04	0,13	6,81

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-08-31208) и Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 2014/223 (код проекта 1943).

Литература

1. Price R.D., Jiang F., Kulin R.M., Vecchio K.S. Effects of ductile phase volume fraction on the mechanical properties of Ti-Al3Ti metal-intermetallic laminate (MIL) // Materials Science and Engineering A, 2011 Vol. 528. P. 3134-3146.

2. Zelepugin S.A., Mali V.I., Zelepugin A.S., Ilina E.V. Failure of metallic-intermetallic laminate composites under dynamic loading // Shock Compression of Condensed Matter. USA: American Institute of Physics. 2012. Vol. 1426. P. 1101-1104.

3. Зелепугин А.С., Зелепугин С.А., Скрипняк В.А. Об особенностях деформирования многослойной преграды при воздействии удлиненным ударником по нормали и под углом // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. 2010. №3 (11). С. 100-106.

4. Зелепугин А.С., Зелепугин С.А., Скрипняк В.А. Особенности проникания и разрушения удлиненного ударника при высокоскоростном пробитии трехслойной преграды // Известия вузов. Физика. 2010. Т.53, № 12-2. С. 132-137.

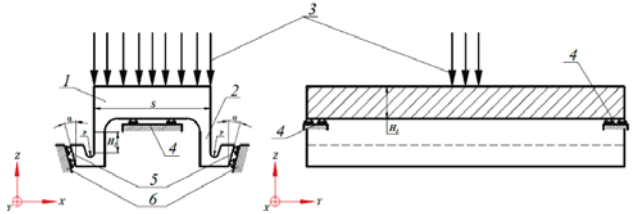
Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д. ф.-м. н., заведующему кафедрой механики деформируемого твердого тела Томского государственного университета Скрипняку В.А. и научному консультанту д. ф.-м. н. Зелепугину С.А. за помощь при проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТАЛЕЙ МАШИН В УСЛОВИЯХ ДВУХОСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

Зеньков Е.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Иркутский государственный университет путей сообщения, jovanny1@yandex.ru

В работе разработана новая конструктивная схема лабораторного призматического образца для оценки прочностных характеристик материала деталей машин и аппаратов, находящихся в эксплуатации в условиях двухосного НДС, в частности, двухосном растяжении [1]. Отличительной особенностью предлагаемого образца является наличие дополнительных наклонных опорных поверхностей, на которых в процессе испытаний возникают контактные реакции (рис. 1). Практическая значимость предлагаемой конструктивной схемы выражается в упрощении экспериментального определения значений параметров, входящих в критерий статической прочности материала детали в условиях двухосного НДС, за счет отказа от применения испытательных машин с несколькими силовыми приводами [2, 3] или дополнительных механизмов [4].



1 – образец,
2 – боковые выступы образца,
3 – усилие, создаваемое толкателем испытательной машины,
4 – концевые опоры,
5 – дополнительные наклонные опорные поверхности образца,
6 – наклонные поверхности призматической опоры

Рис. 1. Схема нагружения призматического образца с дополнительными наклонными опорными поверхностями

Моделирование заданного соотношения главных напряжений в рабочей зоне призматического образца осуществляется за счет определенного выбора значений его геометрических параметров – высоты боковых выступов, углов наклонных опорных поверхностей, радиуса галтельного перехода [5, 6].

Экспериментальная апробация предложенного типа образца осуществлялась в НИЛ ИрГТУ на типовой одноприводной машине Instron 5989. Целью испытаний являлось экспериментальное определение значений параметров, входящих в критерий прочности Писаренко-Лебедева [7], используемый для оценки прочности материала в условиях сложного напряженно-деформированного состояния (НДС), а также приведение его к виду, характеризуемого предельное состояние исследуемого материала образцов в зависимости от двухосности НДС. Выбор этого критерия основан на его физической непротиворечивости и хорошо согласующегося с многочисленными экспериментальными данными. С этой целью были испытаны три призматических образца в условиях квазистатического нагружения до разрушения. При этом в рабочей зоне создавалось двухосное растяжение, характеризуемое соотношением

$$\sigma_1 = 1{,}3\sigma_2,\ \sigma_3 = 0. \qquad (1)$$

В частности, такое соотношение главных напряжений характеризует деформирование патрубковых зон сосудов высокого давления [8]. Образцы изготовлялись из закаленной пружинно-рессорной стали 50ХФА фрезерованием.

Характеристики НДС в момент разрушения образца в его рабочей зоне были определены с помощью КЭ-моделирования с учетом контактного характера упругого взаимодействия образца с его опорами, а также возможного пластического характера деформирования его материала. Необходимые для расчетного КЭ-моделирования данные о величине действующих на образец сил определялись по соответствующей диаграмме нагружения испытательной машины. Результаты численного анализа

показали, что при заданной двухосности НДС интенсивность напряжений по Мизесу в рабочей зоне образца не превысили предела текучести исследуемого материала, т.е. разрушение материала являлось упруго-хрупким. В этом случае прочность материала определяется, главным образом, сопротивлением отрыву. На основе принятых предположений и с учетом полученных экспериментальных значений характеристик НДС в момент разрушения образца, уравнение Писаренко-Лебедева для рассматриваемой стали приближенно было записано по экспоненциальной зависимости [9].

Научный руководитель работы – д.т.н., профессор Цвик Л.Б. (tsvik_l@mail.ru).

Список литературы:

1. Описание изобретения к патенту РФ №2516599 на «Призматический образец для оценки прочности материала». МПК G01N3/08. опубл. 27.03.2014 г.

2. Описание изобретения к патенту РФ № 2091748 на «Способ испытания металла трубы на усталость при двухосном напряженном состоянии». МПК G01N 3/32. Опубл. 27.09.1997 г.

3. Гагарин Ю.А., Пичков С.Н. Исследование поведения дефектов в полях растягивающих и сжимающих напряжений // Проблемы прочности и пластичности. Межвузовский сборник. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ. – 2000. – С. 11 – 116.

4. Вансович К.А., Ядров В.И. Усталостные испытания стальных крестообразных образцов с поверхностной трещиной при двухосном нагружении // Омский научный вестник. – 2012. – №3 (113). – С. 117–121.

5. Зеньков Е.В., Цвик Л.Б. Деформирование призматических образцов с галтелями и вид их напряженного состояния // Вестник машиностроения. – Москва, 2013. – №7 (32). – С. 34–37,

6. Зеньков Е.В. Лабораторное моделирование вида напряженного состояния на образцах призматического типа // Международный научно-исследовательский журнал – Research Journal of International Studies. – 2014. – № 1 (20). – С. 53–55.

7. Лебедев А. А. Развитие теорий прочности в механике материалов // Проблемы прочности. – 2010. – № 5. – С.127–146.

8. Цвик Л.Б., Щеглов Б.А., Федотова С.И. и др. Укрепление отверстий и статическая прочность осесимметричных штуцерных узлов // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 1993. – № 1. – С 58 – 65.

9. Зеньков Е.В., Цвик Л.Б. Расчетно-экспериментальная оценка прочностных характеристик стали 50ХФА в условиях двухосного растяжения с использованием призматических образцов // Вестник ИрГТУ. – 2014. – №4 (87). – С. 27 – 33.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СТРУКТУРАХ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК

Зуев С.М.

Россия, Университет машиностроения, SkvortsovAA2009@yandex.ru

В настоящее время современные приборы микроэлектроники включают в себя сложные системы типа металл-полупроводник, металл-диэлектрик-полупроводник [1-3]. В условиях повышенной «токовой» и «тепловой» нагрузках в приборах возникают процессы деградации подобных соединений [1,2]. Анализ возникающих термоупругих напряжений в системах металл-диэлектрик при заданных условиях дает важную информацию о характере протекающих явлений. Поэтому цель данной работы – численное моделирование тепловых полей и термоупругих напряжений в тонкопленочных структурах микроэлектроники [3].

В качестве образцов использовались алюминиевые пленки (толщиной 1..3 мкм), нанесенные на кремниевую подложку, на которой предварительно выращивались диэлектрические слои оксида или нитрида кремния, а также медные дорожки металлизации со сложной геометрией (толщиной 1..3 мкм), нанесенные на подложку из ситалла [4].

В ходе экспериментов обнаружено, что прохождение импульсов тока с плотностью тока $j \sim 8 \cdot 10^{10}$ А/м^2 и длительностью до 100 мкс приводит к возникновению дефектов в кремниевой пластине (петлевые дислокации вблизи источника термоудара). Обнаружено также, что при использовании кремниевых пластин с предварительно нанесенной пленкой SiO_2, деградационные процессы развивались при меньшей плотности тока воздействующего импульса, что связывалось нами с затруднением теплоотвода от межфазной границы и возникновением больших тепловых градиентов [5].

Для расчета термоупругих напряжений в комплексе ANSYS была создана 3D модель тестовой структуры, используемой нами для экспериментальных исследований. Далее данная модель разбивалась на конечные элементы, после чего через неё пропускался импульс тока и производился

расчет полей. 3D-модель используемая для расчетов показана на рис. 1. Динамика нагрева системы металлизации и возникающих упругих напряжений на границе Al-SiO_2 при прохождении одиночного прямоугольного импульса тока представлена на рис.2.

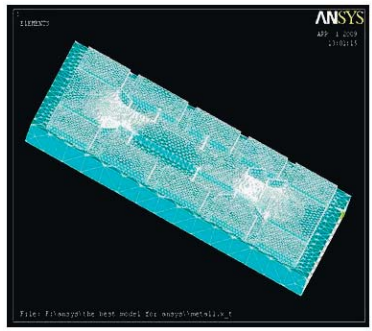


Рис. 1. Рисунок 3D-модели используемой для расчетов термоупругих напряжений.

Расчет термоупругих напряжений на границе металл-диэлектрик, создаваемых прямоугольными токовыми импульсами с заданными плотностями тока и длительностью показан на рис. 3.

Так, численное значение напряжений в системе алюминий – монокристаллический кремний (толщина алюминиевой металлизации составляет – 2 мкм, толщина диэлектрического слоя – 20 мкм) при T_1=930 К будут составлять величину равную 125 МПа. Данное значение превышает предел прочности для алюминия.

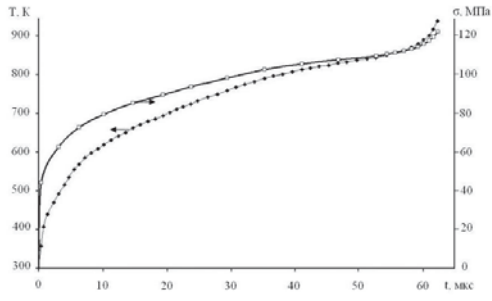


Рис.2. Динамика температуры системы металлизации (пленка Al толщиной 3 мкм) и возникающих упругих напряжений на границе Al-SiO_2 в процессе прохождении одиночного прямоугольного импульса тока амплитудой j=8,8·10^{10} A/m^2 и длительностью 65 мкс.

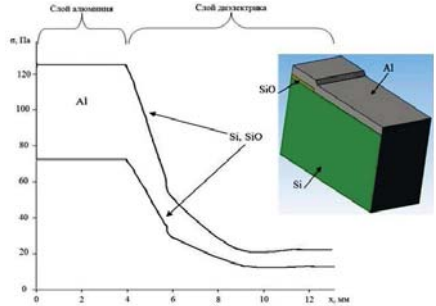


Рис. 3. Распределение упругих напряжений в слое контактной пары Al-Si (1) и Al-SiO (2) при пропускании прямоугольного токового импульса j= 8,8·10^{10}A/m^2. T = 933 К – температура слоя металлизации.

Результатом является деградация соединения, что подтверждается экспериментальными данными. Наиболее активное дефектообразование соответствует достижению температуры пластического течения кремния и протеканию необратимых деградационных процессов в контактной паре Al-Si. За оплавление токоведущей дорожки на перегибах несет ответственность градиент температуры, возникающий за счет несимметричных тепловыделений в рассматриваемой области. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-07-0086914-а. Автор выражает признательность Скворцову А.А. за совместные исследования в данном направлении.

Литература

1. Алексеев В.Ф., Журавлев В.И. Тепловые модели отказов полупроводниковых структур при воздействии мощных электромагнитных импульсов. // Доклады БГУИР. 2005. №2. С.65-71.

2. Полущук А.В. Полупроводниковые материалы и приборы для жестких условий эксплуатации. //Современная электроника. 2006. №4. С.20-24.

3. M. van Soestbergen, A. Mavinkurve, R.T.H. Rongen, K.M.B. Jansen, L.J. Ernst, G.Q. Zhang

Theory of aluminum metallization corrosion in microelectronics. ////Electrochimica Acta. 2010. V55. Issue 19. P.5459–5469.

4. Скворцов А.А., Орлов А.М., Зуев С.М. К вопросу диагностики деградационных процессов в системе металл–полупроводник. //Микроэлектроника. 2012. Т.41. №1. С36-39.

5. Скворцов А.А.. Мурадов В.Е., Каштанова Е.А. К вопросу об электромиграции расплавленных включений в системе алюминий-кремний. //ПЖТФ. 2011. Т.37. №11. С.35-42.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ТОНКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ СТЕРЖНЕЙ

Игнатенко В.И.

Беларусь, Институт тепло- и массообмена им. А.В .Лыкова НАН РБ, v.i.ignatenko@gmail.com

Проблема безопасной эксплуатации стальных и железных конструкций в атмосфере кислорода при высоком давлении особо остро возникла в связи с развитием ракетной техники. Для исследования относительной горючести металлов были разработаны специальные стандарты проведения экспериментов NASA-STD-6001, ISO 14624-4, ASTM G124-95(2003). Подобные стандарты предполагают исследование горения цилиндрических стержней диаметром несколько мм и длиной 150-300 мм в атмосфере кислорода. Образец располагается вертикально и поджигается снизу стандартизированным элементом. В режиме установившегося горения на конце стержня формируется и затем отрывается под действием силы тяжести капля расплава. Процесс имеет периодический режим с определенным интервалом отрыва капли.

Основываясь на данных стандартах и на базе экспериментов по методике NASA [1], была построена модель для описания горения тонких железных стержней, подожженных снизу в атмосфере кислорода без дополнительного обдува с учетом отрыва капель [2]. Условие отрыва капли в модели определялось по критическому размеру капли, которое базировалось на экспериментальных данных. Помимо этого модель содержала 4 настроечных параметра, для которых в ходе моделирования получены следующие значения: коэффициент переноса кислорода $V_0 \approx 12 м/с$, коэффициент теплопереноса $a_{ht} \approx 2.25 Вт/м^2/К$, коэффициент потери массы $C_M \approx 0.08$ и коэффициент состава расплава после отрыва капли $C_{FeO/Fe} \approx 0.52$.

Модель апробировалась на экспериментах для стержней 3-7 мм при одном давлении порядка 70 бар и хорошо описывала экспериментальные данные подобного типа [1]. Однако, при сравнении модельных данных с экспериментами для стержней меньших диаметров (1-3 мм) и при варьировании давления обнаружились несоответствия (Рис.1).

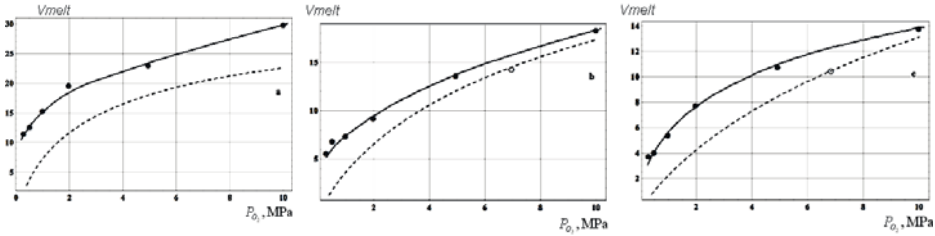


Рис.1 Сравнение экспериментальных (● - данные Sato и Hirano [3], ○ - данные T. Suvorovs [1]) и модельных данных скоростей горения для различных диаметров стержня: a – 1 мм, b – 2 мм и c –3 мм

При расчетах влияния поверхностного натяжения на процесс горения, выяснили, что для стержней диаметром меньше 3 мм центр тяжести капли (в отличие от стержней большего диаметра) должен был бы смещаться вверх, что невозможно, следовательно, имеет место другой механизм.

Для описания горения стержней диаметром меньше 3 мм предлагается модель, в которой все процессы определяющие горение выходят на стационарный режим, при этом наблюдаемое образование и отделение капель – это вторичный процесс, не влияющий на скорость горения. Непосредственно на процесс горения оказывает влияние лишь та часть расплава, в которой температура нарастает.

В предлагаемой модели используются законы сохранения масс и энергии:

$$\frac{dJ_O}{dx} = 2\pi R j_O, \qquad J_O\big|_{x=0} = 0, \quad R\big|_{x=0} = R_0 = R_{rod}\sqrt{\frac{\rho_{Fe_solid}}{\rho_{Fe_liq}}} \tag{1}$$

$$J_{FeO} = J_O\frac{\mu_{FeO}}{\mu_O}, \quad J_{Fe} = \pi R_0^2 \rho_{Fe_liq} V - J_O\frac{\mu_{Fe}}{\mu_O} \tag{2}$$

$$\frac{d\left(J_{FeO}h_{FeO} + J_{Fe}h_{Fe}\right)}{dx} = 2\pi R j_O h_{O_2}\left(T_0\right) + \frac{d}{dx}\left(S\lambda\frac{dT}{dx}\right) - 2\pi R\sigma\varepsilon\left(T^4 - T_0^4\right), \quad T\big|_{x=0} = T_{melt} \tag{3}$$

Если раньше количество поглощаемого кислорода регулировалось размерами капли, то теперь существует некоторый постоянный объем, через который поглощается кислород. Рассматривается стационарный режим с постоянной скоростью движения фронта плавления V (скорость горения). Имеется один канал потери тепла – на излучение, и если им пренебречь, придем к адиабатическому решению. Из данного решения сделаны оценки скоростей горения стержня:

$$V = C_V\sqrt{\frac{\lambda C_O \rho_{O_2}}{R_0}} = A\sqrt{\frac{B\cdot P}{(\mathrm{B}+\mathrm{P}\cdot\mathrm{r})\cdot\mathrm{r}}}, \tag{4}$$

здесь P – давление кислорода, r – радиус стержня, $B \sim C_O$ (коэффициент диффузии кислорода), $A \sim \sqrt{\lambda}$ (коэффициент теплопроводности). При попытке найти общее решение для всех трех радиусов, получили следующую картину (Рис 2).

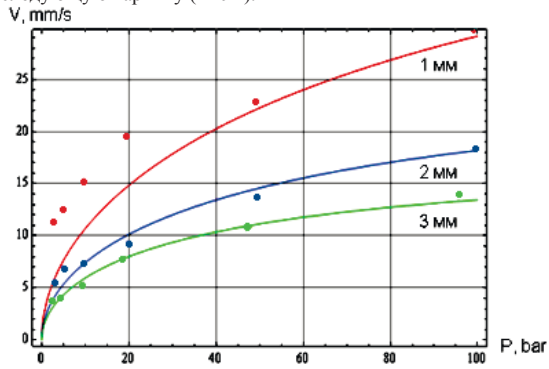


Рис.2 Сравнение экспериментальных (●) [3] и модельных данных скоростей горения для различных диаметров стержней.

Модельные данные хорошо описывают экспериментальные для стержней 2 и 3 мм, однако для 1 мм скорость горения в области давлений до 20 атм выше модельной. Это может быть обусловлено кипением расплава в данной области. Температура выше за счет лучшего поступления кислорода к зоне реакции (выше скорость горения). Температура в области до 20 атм порядка 3800 К , а в этой области возможно кипение расплавленного железа.

Автор выражает глубокую признательность кн. ф.-м. н. Шабуне С.И. и кн. ф.-м. н Мартыненко В.В. за оказанную помощь в подготовке материалов работы.

[1] Suvorovs T. Promoted Ignition Testing: An Investigation of Sample Geometry and Data Analysis Techniques. A Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy, Queensland University of Technology, 2007

[2] Shabunja S.I., Martynenko V.V. and Ignatenko V.I. Simulation of iron rods combustion in oxygen with the drop detachment, *Energetica*, 2013, Vol. 59, № 13, pp.105-112.

[3] Sato, J. and Hirano, T. Fire Spread Rates Along Steel Cylinders in High Pressure Oxygen, *Flammability and Sensitivity of Materials in Oxygen-Enriched Atmospheres,* 1989, Vol.4, pp.162-177

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКАПСУЛ И ГРАФИТОВЫХ НАНОЛИСТОВ

Илькив Б.И.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, b_ilkiv@ukr.net

Широко известно, что в углеродных материалах основной вклад в межатомное взаимодействие вносят электронные состояния *p*-типа [1], потому для изучения энергетического распределения валентных C*p*-электронов в углеродных материалах необходимо исследовать их C*Kα*-полосы. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия позволяет получать исчерпывающую информацию об энергетическом распределении занятых валентных состояний ниже уровня Ферми в углеродных материалах. Поэтому методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии были исследованы особенности электронной структуры смеси углеродных нанокапсул и графитовых нанолистов.

Изображения углеродных нанокапсул, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что углеродный слой толщиной 10 нм вокруг FePt сердцевины подобен онионам, но этот слой имеет меньшую кривизну, поскольку диаметры углеродных нанокапсул близки 50-70 нм, в то время как размеры онионов достигают лишь 5 нм [2]. Сравнение C*Kα*-полосы смеси графитных нанолистов и углеродных нанокапсул со спектром онионов выявило большую энергию связи электронов, обеспечивающих sp^n ($2<n<3$) σ-связи в углеродных слоях нанокапсул, кривизна которых меньше, чем в онионах.

Выявлено, что после магнитного сепарирования металлических ядер углеродных нанокапсул происходит разрывание углеродных слоев и их кривизна резко уменьшается. Вследствие этого возрастает перекрытие $p\pi$–орбиталей над поверхностью образованных графитных нанолистов, приближаясь к таковому в графите. Такое возрастание перекрытия приводит к большему расщеплению π-состояний, вследствие чего π-подполоса в сепарированных нанолистах приближается к таковой в C*Kα*-графита.

В графитных нанолистах проявляется меньшее смешивание $\sigma+\pi$ состояний, поскольку графитные нанолисты после магнитного сепарирования нанокапсул стали плоскими и $p\pi$-орбитали меньше перекрываются с sp^2-орбиталями σ-типа в сравнении со смесью углеродных нанокапсул и графитовых нанолистов.

[1] В.В. Немошкаленко, В.Г. Алешин, Электронная спектроскопия кристаллов, Наукова думка, Киев (1976), с. 336.

[2] O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson, J. Appl. Phys., 97, 074302 (2005).

Выражение благодарности: автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Зауличному Я.В.

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ЧАСТИЦ МОДИФИКАТОРА В РАСПЛАВЕ

Каверинский В. В.

Украина, Институт проблем материаловедения НАН Украины, hisie@ukr.net

Раннее нами была разработана математическая модель, описывающая процесс растворения частиц тугоплавких модификаторов (карбидов и нитридов) в железоуглеродистом расплаве [1,2]. Проверка ее в реальных условиях затруднительна из-за высоких температур и непрозрачности металлического расплава, мелкого размера вводимых частиц и др. Поэтому, для анализа ее адекватности проведено физическое моделирование растворения дисперсного порошка NaCl в воде, где условия близки к реальным: двухкомпонентное соединение, подверженное диссоциации, скорость растворения лимитируется диффузионными процессами, вводимые частицы не подвержены плавлению. Имеется и ряд различий: NaCl имеет гораздо большую растворимость, а, следовательно, и скорость растворения в воде по сравнению со случаем растворения карбидов и нитридов в металлургических расплавах; растворимость и равновесная концентрация NaCl мало зависят от температуры. Кроме того, зависимость скорости и времени растворения от массы вводимой добавки, обусловленная самоторможением процесса вследствие уменьшения градиента концентраций, в случае растворения NaCl значительно менее выражена, чем при растворении тугоплавких соединений в металлургических расплавах. В ходе работы нами исследованы как процесс растворения отдельных кристаллов, так и изменение распределения растворяющейся взвеси частиц по размерам.

При исследовании растворения отдельно взятого кристалла измерялся его исходный размер, затем данный кристалл помещался в ёмкость с водой комнатной температуры (около 20 ºС). Производилось фотографирование системы с установленного на штативе на постоянной высоте фотоаппарата и фиксировалось время получения каждой из фотографий от момента ввода кристалла в жидкость. Кроме того, в тех же условиях фотографировалась масштабная линейка. По полученным фотографиям производились измерения размеров кристалла. Так как использованные кристаллы имели не идеальную геометрическую форму, результатом являлась усреднённая величина, измеренная в четырёх направлениях: длина ширина и две диагонали. Полученные точки были сопоставлены с результатами расчётов по математической модели, применяемой нами для описания поведения частиц тугоплавких инокуляторов. Результаты сопоставления результатов расчётов и измерений представлены на рис. 1, из которых видно, что полученные при помощи математической модели результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

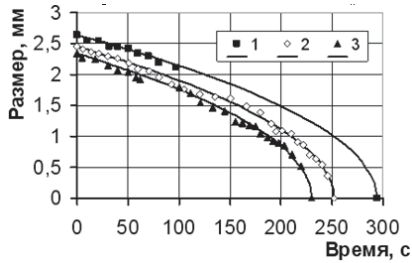


Рис. 1. Сопоставление характера изменения размеров кристаллов NaCl (исходные размеры 2,64 мм (1), 2,45 мм (2) и 2,34 (3) мм) с результатами математического моделирования процесса (сплошные линии) при их растворении в воде

Форма кривых соответствует случаю разбавленного раствора (изменение текущей концентрации мало влияет на ход процесса), что соответствует условиям постановки эксперимента. Также подтверждено существенное влияние даже небольших колебаний исходного размера частиц на время их растворения, что подтверждает адекватность данного эффекта для случая частиц модификатора в металлических расплавах (установленного раннее в ходе расчётов). Форма кривых также качественно соответствует таковой, рассчитанной нами ранее для тугоплавких карбидов и нитридов – наличие ускорения растворения по мере уменьшения размера [2].

Аналогично проводился эксперимент по исследованию одновременного растворения группы кристаллов NaCl с целью определения изменения их распределения по размерам.

При этом учитывались размер и масса вводимых частиц, объем растворителя (воды), а также изменение текущей концентрации (хотя это влияние в данном случае невелико). Затем, по полученным результатам для данной статистической выборки, подбирались параметры логнормального распределения. Они же служили в качестве исходных данных при расчётах по компьютерной модели. На рис. 2 приведены сопоставления расчётных и экспериментальных данных (объём воды 3 мл, исходная масса введенной соли 0,09 г). Распределение представлено в абсолютных значениях (количество частиц близкого размера), нормированное на 1 кг раствора. Усреднённая по экспериментальным точкам кривая представляет собой совокупность соответствующих интервальных интегралов от функции логнормального распределения, параметры которого подбирались методом наименьших квадратов.

Из представленных результатов видно удовлетворительное соответствие экспериментальных данных и компьютерного моделирования. Построение кривых распределения частиц по размерам для более поздних этапов растворения затруднено ввиду малого их количества (недостаточного для статистически значимой зависимости). В рассмотренном временном интервале положение максимума на кривой распределения изменяется мало. Однако, особенно на более поздних этапах, наблюдается некоторое размытие этого максимума – увеличение относительной доли как более крупных, так и более мелких частиц, что связанно с различием в скоростях растворения в зависимости от исходного и текущего размеров и исходной неравномерностью распределения, причем абсолютное количество частиц убывает.

Проведенное экспериментальное исследование подтверждает релевантность разработанной модели растворения частиц, что указывает на возможность её применения для изучения процессов растворения модифицирующих добавок в металлургических расплавах.

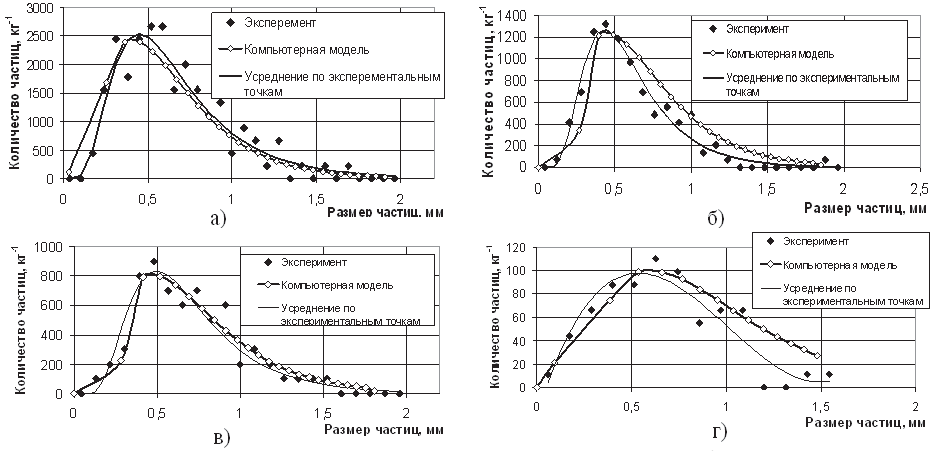


Рис. 2. Сопоставление характера изменения распределения кристаллов NaCl по размерам при их растворении в воде с результатами математической модели: а) через 16с; б) через 26с; в) через 34с; г) через 89с.

Проведенное экспериментальное исследование подтверждает релевантность разработанной модели растворения частиц, что указывает на возможность её применения для изучения процессов растворения модифицирующих добавок в металлургических расплавах.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. А.И. Троцану и ст. н. с., к.т.н. И.Л. Бродецкому за помощь и содействие в выполнении работы.

1. Троцан А. И. Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками / А.И.Троцан, И.Л.Бродецкий, В.В.Каверинский.– Саарбрюккен: Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing.GmbH &Co.KG», 2012.–182 с.

2. Троцан А. И. Влияние распределения и размеров частиц модификатора на эффективность его действия в расплаве / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, Я.П. Карликова// Вісник приазовського державного технічного університету. – Маріуполь, 2011. – вип.2(23).– С. 131 – 138.

ПРОГНОЗ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ПРИМЕСИ В РАМКАХ МОДЕЛИ АССОЦИАТОВ: ВКЛЮЧЕНИЯ Ti-Si в α-Ti

Картамышев А.И.

Россия, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, firewitcher@mail.ru

Титановые сплавы, даже с незначительным содержанием кремния, обладают повышенной коррозионной стойкостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с коммерчески чистым титаном, и могут быть использованы как перспективные материалы для медицинских имплантатов. Выделения силицидов могут быть эффективны для упрочнения и улучшения структурной стабильности таких сплавов. Однако в литературе существует множество противоречивых данных о наиболее термодинамически выгодной структуре дисперсных частиц в матрице α-Ti при низких концентрациях кремния. Согласно фазовой диаграмме Ti-Si [1] при малых концентрациях Si должна выделяться фаза Ti_3Si, однако экспериментально наблюдают фазу Ti_5Si_3 [2].

Существующие фазовые диаграммы Ti-Si основаны на термодинамических данных, включающих энтальпии формирования фаз из стабильных структур компонентов, т.е. Si (алмаз) и Ti (ГПУ), тогда как в титановых сплавах фазы формируются из твердого раствора. Целью данной работы является определение наиболее термодинамически выгодной структуры дисперсных частиц в матрице α-Ti в доэвтектоидных Ti-Si сплавах при температурах от 0 K до температуры α/β-Ti полиморфного превращения (1156 K).

Модель ассоциатов, используемая здесь, описана в работах [3, 4]. Ее основные положения показаны ниже. Равновесие между каждой Ti_xSi_y частицей и твердым раствором Si в α-Ti может быть описано следующей квазихимической реакцией:

$$Ti_m(ГПУ) + Si(тв.раствор) \rightarrow Ti_mSi(j), \quad (1)$$

где $Ti_mSi(j)$- ассоциат, состоящий из одного атома Si и $m = x/y$ атомов Ti и имеющий j структуру. Данное уравнение описывает переход одного атома Si из твердого раствора в фазу Ti_xSi_y, которая рассматривается как совокупность невзаимодействующих ассоциатов $Ti_mSi(j)$. Данные ассоциаты не взаимодействуют друг с другом, т.к. энергия одного ассоциата не зависит от размера и формы частицы Ti_xSi_y. В пределе достаточно больших частиц мы пренебрегаем энергией межфазной границы между матрицей α-Ti и фазой Ti_xSi_y. При низких концентрациях Si применимо приближение разбавленного раствора. В этом случае закон действующих масс для уравнения (1) может быть записан в следующем виде:

$$K(j) = \frac{m(j)[Ti_mSi(j)]}{[Ti(ГПУ)][Si(тв.раствор)]}, \quad (2)$$

где K(j) – константа скорости реакции формирования ассоциата $Ti_mSi(j)$, $[Ti_mSi(j)]$, [Ti(ГПУ)] и [Si(тв.раствор)] – концентрации ассоциатов $Ti_mSi(j)$ матрице α-Ti, атомов Ti в ГПУ решетке и Si в узлах ГПУ решетки Ti, соответственно. С другой стороны величина K(j) определяется уравнением:

$$K(j) = A(j,T)e^{-\Delta G\beta}, \quad (3)$$

где $\beta = 1/k_BT$, $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$ - изменение свободной энергии Гиббса при нулевом давлении, $A(j,T)$ - предэкспоненциальный множитель. $A(j,T) = 1$ для всех фаз и температур, поскольку рассматривается случай разбавленного твердого раствора. ΔE - удельная энергия формирования ассоциата $Ti_mSi(j)$, которая определяется по формуле:

$$\Delta E = \frac{E(Ti_xSi_y) - xE(Ti_{ГПУ}) - yE(Si_{тв.раствор})}{y}, \quad (4)$$

где $E(Ti_xSi_y)$ – полная энергия ячейки, содержащей $x + y$ атомов, $E(Ti_{ГПУ})$ – энергия атома Ti в объеме α-Ti, $E(Si_{тв.раствор})$ – энергия атома Si в позиции замещения в α-Ti.

Изменение энтропии ΔS определялось по следующей формуле:

$$\Delta S = -k_B(1 + \frac{[Si(тв.раствор]}{[Ti(ГПУ)]} - \ln\frac{[Si(тв.раствор]}{[Ti(ГПУ]}). \quad (5)$$

Для определения температурной зависимости распределения атомов кремния по фазам Ti_xSi_y самосогласованно решалась следующая система уравнений:

$$\begin{cases} [Si(тв.раствор)] + \sum_j [Ti_mSi(j)] = x_{Si} \\ [Ti(ГПУ)] + \sum_j m(j)[Ti_mSi(j)] = x_{Ti} \\ d_{Si}(j) = \dfrac{K(j)}{m(j)x_{Si}}[Ti(ГПУ)][Si(тв.раствор)] \end{cases}, \quad (6)$$

где x_{Si} и x_{Ti} – полные концентрации атомов Si и Ti в системе, $d_{Si}(j)$ – главная полученная величина, доля всех атомов Si в фазе j. В системе уравнений (6) в выражении для $d_{Si}(j)$ величина $[Ti_mSi(j)]$ определялась из уравнения (2).

Энергии образования фаз ΔE определялись с использованием расчетов "из первых принципов". Расчеты "из первых принципов" проводились при T=0 K в рамках теории функционала электронной плотности с использованием PAW-потенциалов (Projector augmented-wave) и GGA (generalized gradient approximation) приближения для обменно-корреляционой энергии как это реализовано в программном пакете ABINIT [5]. Наборы k-точек в зоне Бриллюэна и размер базиса плоских волн (параметр ecut=700 эВ в пакете ABINIT) соответствуют точности расчета энергии 1 мэВ/атом.

Согласно результатам расчетов энергия атома кремния в октаэдрическом междоузлии больше, чем его энергия в узле решетки ГПУ титана на 2.166 эВ. Таким образом, энергетически выгодным является формирование твердого раствора кремния в ГПУ титане по типу замещения.

Для расчетов использовался сплав Ti-0.7% (весовых) Si. Рассчитанные температурные зависимости распределения атомов Si, $d_{Si}(j)$ показали, что при температурах от 0 до 1156 K выделение фазы Ti_5Si_3 из твердого раствора является наиболее энергетически выгодным процессом. Для

подтверждения результатов расчетов были проведены экспериментальные исследования структуры выделений силицидов в образце сплава Ti-0.7%Si подготовленного с использованием вакуумно-левитационной плавки и отожженного при 873 K в течение 10 часов [4]. Средний размер выделившихся силицидов согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) составляет 250 нм. Энергодисперсионный рентгеновский анализ показал, что концентрация Si в силицидах находится в диапазоне 20-40 %. Методом высокоразрешающей ПЭМ установлено, что выделившиеся силициды имеют гексагональную структуру с параметрами решетки, близкими к стехиометрическому Ti_5Si_3. Таким образом, предложенный теоретический подход на основе модели ассоциатов применим для прогноза выделения дисперсных фаз в случае разбавленного твердого раствора.

Результаты работы могут быть использованы при разработке рекомендаций по проведению термообработки сплавов на основе системы Ti-Si в целях повышения их механических свойств и термостабильности структуры.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору физико-математических наук Липницкому Алексею Геннадьевичу, а также Полетаеву Д.О., Аксенову Д.А., Манохину С.С. и Ткачеву Е.С., результаты которых использовались в работе.

Литература

1. Seifert H.J., et al. // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1996. № 87. P. 2–13.
2. Chumbley L.S., Muddle B.C., Fraser H.L. // Acta Metallurgica. 1988. Vol. 36, № 2. P. 299–310.
3. Aksyonov D.A., Lipnitskii A.G., Kolobov Y.R. // Computational Materials Science. 2012. Vol. 65, № 2. P. 434–441.
4. D.O. Poletaev, A.G. Lipnitskii, A.I. Kartamyshev, D.A. Aksyonov, E.S. Tkachev, S.S. Manokhin, M.B. Ivanov, Yu.R. Kolobov // Computational Materials Science. 2014. Article in Press.
5. Gonze X. et al // Computational Materials Science. 2002. Vol. 25, № 3. P. 478–492.

ВРЕМЯРАЗРЕШАЮЩАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ NiAl В УСЛОВИЯХ СВС

Ковалев И.Д.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, i2212@yandex.ru

Алюминиды никеля – жаропрочные соединения, обладающие высокой химической стойкостью – являются востребованными конструкционным материалами. Явления расщепления пиков, обнаруженное методом времяразрешающей рентгенографии в условиях СВС в системе Ni-Al известно с 1981 года [1,2].

Целью данной работы является исследование особенностей процесса формирования алюминида никеля при горении в системе Ni–Al в области гомогенности NiAl и объяснение расщепления пиков NiAl при горении образца Ni-Al эквимолярного состава.

Сущность метода времяразрешающей рентгенографии [3], используемого в работе, заключается в регистрации дифракционной картины от горящего образца в широком угловом диапазоне за время сопоставимое со временем протекания фазовых превращений в волне горения.

На рис. 1 показана динамика изменения дифракционной картины и термограмма процесса образования алюминида никеля из эквимолярной смеси Ni+Al. Увеличение температуры в течении первых 24 секунд не приводит к заметному изменению спектра исходных реагентов, затем при прохождении фронта горения происходит резкий скачок температуры до ≈ 1600°C, при этом линии исходных реагентов исчезают и появляются линии продукта.

На 24 секунде образуется узкий одиночный пик, который на 25 секунде расщепляется. Постоянная температура с 25 до 30 секунды, видимо, обеспечивается наличием жидкой фазы, из которой происходит кристаллизация. С 30 до 45 секунды на термограмме наблюдается уменьшение температуры, чему соответствует изменение расщепления линий (110) и (111) на рентгенограммах (перекристаллизация в твердой фазе). К 45 секунде процесс расщепления заканчивается, и образуется равновесный конечный продукт NiAl с узким пиком. Такая перестройка дифракционной картины отражает сложный процесс структурного перехода при формировании алюминида никеля из расплава, характеризующегося концентрационными неоднородностями.

Полученные экспериментальные результаты хорошо укладываются в гипотезу о существовании вблизи точки кристаллизации NiAl температурной области (около 50°C), в которой образуется праструктура – первичное кристаллическое распределение атомов никеля и алюминия по фиксированным кристаллографическим позициям в виде [Ni,Al] с ОЦК ячейкой (пространственная

группа Im3m, a = 2.95 Å, структурный тип α-Fe). Эта высокотемпературная фаза [Ni,Al] – твердый раствор со статистическим распределением атомов Ni и Al (праструктура), который наследует особенности распределения атомов в расплаве, предшествующем кристаллизации. При понижении температуры структура упорядочивается (пространственная группа Pm3m). При этом из-за существования во фронте горения концентрационных и тепловых неоднородностей можно ожидать локального появления сразу трех фаз: стехиометрического алюминида никеля, NiAl с избытком Ni и NiAl с избытком Al. Эти три фазы будут иметь различные параметры ячейки (атомные радиусы Ni и Al составляют 1.24 и 1.43 Å соответственно), что и приводит к расщеплению пиков при формировании алюминида никеля.

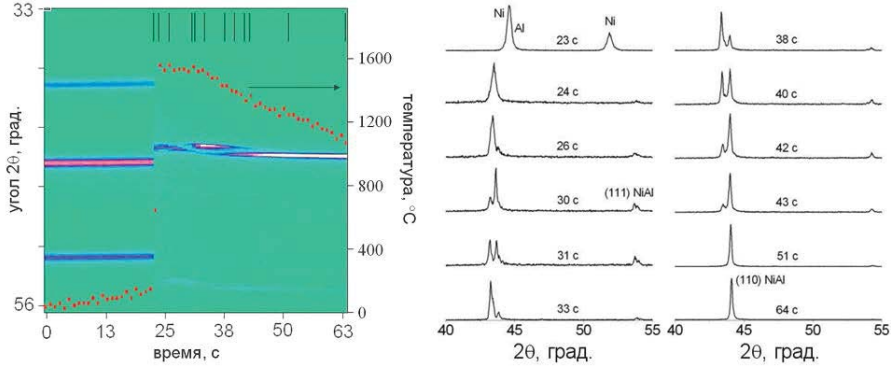


Рис. 1. «Дифракционное кино» и термограмма горения смеси Ni+Al эквимолярного состава.

При остывании диффузия приводит к одному упорядоченному составу NiAl с постоянным параметром ячейки. Так как перестройка идет из твердой фазы, то, вероятно, она обеспечивается особым твердотельным механизмом диффузии канального типа за счет неполной динамической заселенности кристаллографических позиций. На рис. 2 приведена предлагаемая схема формирования алюминида никеля в условиях СВС.

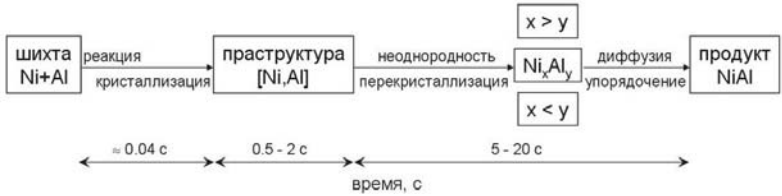


Рис. 2. Схема формирования алюминида никеля в условиях СВС.

Таким образом, показано, что при горении смеси Ni–Al в условиях СВС на рентгенограммах «дифракционного кино» фиксируется сложная картина процесса формирования алюминида никеля. Установлено существование праструктуры – новой кубической высокотемпературной фазы [Ni,Al]. Предложена модель образования алюминида никеля, учитывающая концентрационные неоднородности расплава. Экспериментально обоснованная модель формирования NiAl открывает перспективу использования концентрационных и тепловых неоднородностей расплава для управления процессом получения жаропрочных конструкционных материалов.

Благодарности. Автор выражает благодарность соавторам работы Пономареву В.И., Ковалеву Д.Ю., Коновалихину С.В. и Кочетову Н.А. за их помощь в проведении экспериментов и анализе полученных данных.

Список литературы

1. Boldyrev, V.V. and Aleksandrov, V.V., Dynamics of phase formation during NiAl synthesis, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, vol. 259, no. 5, pp. 1127–1129.

2. Wong, J., Larson, E.M., Holt, J., Waide, P.A., Ruff, B., and Frahm, R., Time-resolved X-ray diffraction study of solid combustion reactions, *Science*, 1990, vol. 249, no. 4975, pp. 193–232.

3. Ponomarev, V.I., Khomenko, I.O., Merzhanov, A.G., Laboratory method of time-resolved XRD, *Krystallografia*, 1995, vol. 40, no. 1, pp. 14–17.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА U-Mo. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Колотова Л.Н.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, lada.kolotova@gmail.com

Уран является ключевым компонентом ядерного топлива для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований по фазовой диаграмме, структуре и кинетике фазовых переходов в системе уран-молибден, выполненных в 50х – 70х годах интерес к исследованию свойств металлических топлив и оптимизации дизайна топливных структур (например, дисперсное топливо) сохраняется. Во многом он поддерживается стремлением к переходу на низкообогащенное плотное топливо для исследовательских реакторов.

В данной работе была исследована квазиравновесная структура тетрагональную фаза U-Mo, образованная при кристаллизации расплава при постоянном объеме. Для анализа сплава уран-молибден рассчитывались парно-корреляционная функция и угловая функция распределения. Были получены значения параметров решетки сплава уран-молибден ($a=b$ и c) для различных концентраций молибдена. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают анизотропию решетки при малых концентрациях молибдена и ее отсутствие при концентрации молибдена больше 20-25 атомных процентов.

Результаты также показывают, что разделение тетрагональной фазы на анизатропную и изотропную (кубическую) не вполне правомерно. Анизотропия является следствием локального расположения атомов урана в структуре сплава U-Mo. При увеличении концентрации молибдена анизотропия исчезает не за счет изменения положений атомов урана, а за счет накопления "центров стабилизации изотропии" - атомов молибдена.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н., С. В. Старикову.

ОПТИМИЗАЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ НИТРИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ СВЕТОДИОДОВ БЛИЖНЕГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Курин С.Ю.

Россия, Академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН, sergey.kurin@spbau.com

Светодиоды ближнего ультрафиолетового (УФ) диапазона на основе полупроводниковых соединений нитридов III группы в настоящее время очень востребованы, благодаря длительному сроку службы, экологичности, миниатюрности и низким эксплуатационным расходам. Особенно перспективно применение УФ светодиодов для фотокаталитической очистки воды и воздуха, а также для фотополимеризации.

В отличие от светодиодов видимого диапазона на основе нитридов III группы, УФ светодиоды обладают рядом особенностей, которые необходимо учитывать при проектировании светодиодных гетероструктур. Во-первых, активные слои УФ светодиодов часто можно изготовить из материалов, не содержащих индия. В этом случае рассогласование постоянных решетки полупроводниковых материалов, составляющих гетероструктуру, оказывается сравнительно малым, что позволяет выращивать толстые активные области без релаксации напряжений, обычно протекающей с образованием дислокаций, которые являются центрами безызлучательной рекомбинации в нитридах III группы. Во-вторых, в безиндиевых активных слоях оказывается слабым влияние флуктуаций состава на скорость безызлучательной рекомбинации неравновесных носителей, связанной с проникающими дислокациями. В активных слоях, выполненных из InGaN, этот эффект приводит к заметному подавлению скорости безызлучательной рекомбинации за счёт локализации электронов и дырок в обогащённых индием областях вдали от ядер дислокаций. Поэтому гетероструктуры УФ светодиодов, содержащие безиндиевые активные слои, оказываются особенно чувствительными к плотности проникающих дислокаций, образующихся при выращивании структуры на подложках из сапфира или карбида кремния.

Целью настоящей работы является определение с учётом вышеуказанных факторов оптимального режима работы гетероструктуры УФ светодиода с длиной волны 365 нм,

обеспечивающего ее максимальную эффективность. В качестве основного оптимизационного критерия выбрана внутренняя квантовая эффективность (ВКЭ) излучательной рекомбинации, интегрально характеризующая качество гетероструктуры в целом.

Моделирование работы гетероструктуры УФ светодиода проводилось с использованием исследовательского кода, в основе которого лежит метод конечных элементов, на основе дрейф-диффузионного подхода к описанию транспорта неравновесных электронов и дырок, их рекомбинации и излучения света. Гетероструктура предполагалась выращенной вдоль направления [0001], соответствующего направлению гексагональной оси кристалла. Из-за сравнительно малого рассогласования постоянных решетки GaN активной области и AlGaN контактных слоёв релаксация напряжений во всей гетероструктуре предполагалось отсутствующей. Подвижности электронов и дырок в *n*- и *p*-контактных слоях предполагались равными 100 и 10 $см^2/В·с$, соответственно.

Для получения длины волны излучения, равной 365 нм, используется активный слой, выполненный из GaN. Для обеспечения, во-первых, хорошего электронного ограничения носителей в активном слое и, во-вторых, отсутствия поглощения излучаемого света в контактных областях слои, окружающие активный слой, должны быть выполнены из более широкозонного материала – AlGaN.

При моделировании учитывалась бимолекулярная излучательная рекомбинация электронов и дырок, безызлучательная рекомбинация носителей на точечных дефектах и их безызлучательная рекомбинация на проникающих дислокациях. Безызлучательная рекомбинация на точечных дефектах описывалась временами жизни электронов и дырок, составляющими 50 нс. Такое время жизни соответствует диффузионным длинам электронов и дырок, равным ~1.0-3.5 мкм, которые могут наблюдаться в материалах, имеющих плотность дислокаций порядка 10^9 $см^{-2}$. Поскольку в качестве материала активной области был выбран GaN, то при моделировании не учитывалось влияние флуктуаций состава тройных соединений на скорость безызлучательной рекомбинации, связанной с проникающими дислокациями. Этот эффект существенен в активных слоях, выполненных из InGaN.

Для оптимизации гетероструктуры были проведены расчёты ВКЭ излучательной рекомбинации в широком диапазоне изменения плотности тока и толщины активного слоя. ВКЭ представляет собой отношение интегрального рекомбинационного тока, связанного с излучательной рекомбинацией к полному току, протекающему через гетероструктуру. Результаты расчётов представлены на рис. 1.

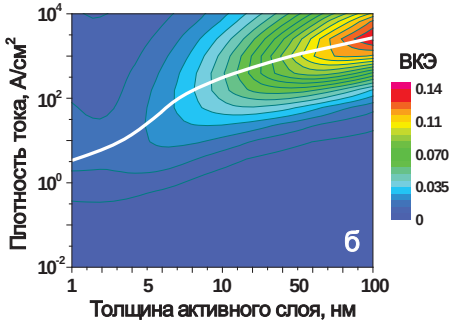


Рис. 1. Внутренняя квантовая эффективность гетероструктуры УФ светодиода в зависимости от толщины активного слоя и плотности тока.

На рис. 1 прослеживаются две основные тенденции: 1) плотность тока, при которой достигается максимум ВКЭ, растёт при увеличении толщины активного слоя; 2) абсолютная величина максимальной ВКЭ также увеличивается с ростом толщины активной области. Последнее означает, что для повышения ВКЭ светодиодной гетероструктуры требуется использовать активные слои большой толщины (от 100 нм).

Расчеты эффективности инжекции электронов и дырок позволили определить оптимальный режим работы светодиодной структуры, обеспечивающий её максимальную эффективность. Установлено, что структура с активной областью толщиной 100 нм работает наиболее эффективно при плотностях тока ~100-200 $А/см^2$. Заметные утечки электронов из такой структуры предсказываются для комнатной температуры при плотностях тока, превышающих ~1-2 $кА/см^2$. Это означает, что работа гетероструктуры при высоких плотностях тока является оптимальной до тех пор, пока квантовый выход не будет лимитироваться разогревом активной области.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. Макарову Ю.Н., а также сотрудникам Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» д.ф.-м.н. Соломонову А.В., к.ф.-м.н. Тарасову С.А., аспирантам Е.А. Менькович и И.А. Ламкину за помощь и консультации при выполнении работы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Лавит А.И.

Россия, Тульский государственный университет, annlavit@rambler.ru

Экспериментальные исследования [1] показывают, что кинетика процесса получения микрокристаллов интерметаллических соединений и дисперсных материалов с композиционной структурой определяется диффузионным взаимодействием компонентов сплава, сопровождающимся возникновением, ростом и исчезновением фаз. Математическое моделирование этого процесса основано на теории взаимной диффузии в бинарных металлических системах [2]. В пределах каждой фазы искомые величины – концентрации компонентов – подчиняются уравнению диффузии, а на межфазных границах, положение которых неизвестно и изменяется со временем, концентрации изменяются скачком. В процессе диффузии могут появляться новые фазы и исчезать прежние. Область, где протекает диффузия – диффузионная зона трехмерна и конечна, хотя во многих случаях допустимы упрощения постановки задачи.

В предыдущих работах ([3] и др.) рассмотрены решения одномерных задач. Однако сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными показывает, что иногда одномерное приближение оказывается недостаточным. Настоящая работа посвящена обобщению разработанного метода [3] на двухмерный случай межфазного взаимодействия и формулировке для него начальных и граничных условий, что в данном случае является нетривиальной задачей. Интегрирование по времени выполняется по конечноразностной схеме Кранка-Николсон, а по пространственным координатам – методом конечных элементов. Разрывы концентрации на межфазных границах моделируются за счет специального вида зависимости коэффициента диффузии от концентрации.

№ фазы	1	2	3	4
Фаза	Fe	$TiFe_2$	TiFe	Ti
c	0 – 0.04	0.28 – 0.33	0.49 – 0.52	0.79 – 1
$D \cdot 10^{15}$, м^2/с	101	73.1	53.5	15.3

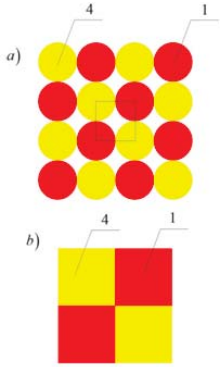


Рис. 1. *a* – идеализированная схема контакта исходных ингредиентов порошка – частиц железа и титана; *b* – расчетная схема. Цифрами обозначены номера фаз (см. табл.).

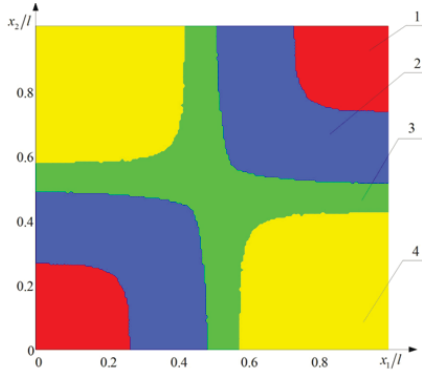


Рис. 2. Пространственное распределение фаз в момент времени t=8 часов. Цифрами обозначены номера фаз (см. табл.), l – сторона квадрата (рис. 1b).

Рассмотрим моделирование диффузионной части процесса получения интерметаллидов методами порошковой металлургии [1] на примере взаимной диффузии железа и титана при температуре 1000^0 С. При этом, в соответствии с диаграммой состояния, образуются новые фазы $TiFe_2$

и TiFe. Концентрационные диапазоны фаз и значения коэффициентов взаимной диффузии представлены в табл. (*c* – концентрация титана, *D* – коэффициент взаимной диффузии).

При построении расчетной схемы все частицы предполагаются одинаковыми, их форма – идеальной (рис. 1a). Расчетная схема – это квадрат, образованный пересекающимися соседними осями симметрии (рис. 1b). В принятой расчетной схеме начальные пустоты между частицами заполняются исходными материалами – железом и титаном. Граничные условия на всех сторонах – это условия симметрии: концентрационный поток через границу равен нулю.

Некоторые результаты расчета при разбиении каждой стороны квадрата на 200 конечных элементов (общее число конечных элементов – 40000) при 35000 шагах по времени представлены на рис. 2. Межфазные границы имеют четкую форму. Можно определить также площадь, занятую каждой фазой.

Эти и другие результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными рентгеновского фазового анализа.

Выражение благодарности. Автор благодарен своему научному руководителю проф. д.т.н. В.В. Жигунову за внимание к работе и полезные дискуссии.

Литература

1. *Касимцев А.В., Жигунов В.В.* Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 3. С. 5-11.

2. *Гуров К.П.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте. М.: Наука, 1981.

3. *Жигунов В.В., Лавит А.И.* Математическое моделирование диффузии с учетом появления и исчезновения фаз // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2013. Вып. 1. С. 202-214.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Леднев И.С.

Россия, ФГУП «НИИСУ», 13niisu@gmail.com

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных данных при сравнении возможностей различных методов оценки напряженно-деформированного состояния образцов и деталей из конструкционных материалов. Установлена высокая корреляция между рассматриваемыми методами. Сравнительный анализ методов определения остаточных напряжений, основанных на различных физических принципах, показал, что интегральная эффективность использования рентгеновского метода в 1,5…2,0 раза выше, чем у других методов.

Для оценки напряженно-деформированного состояния конструкционных материалов используются разные методы диагностики, основанные на ряде физических принципов. Среди них рентгеновский метод (метод рентгеновской дифрактометрии) занимает особое место, поскольку он относится к структурно-чувствительным методам, позволяет определять деформации и напряжения прямым измерением и является неразрушающим методом.

Уровень остаточных напряжений, полученных рентгеновским методом с использованием портативного рентгеновского дифрактометра, сравнивали с аналогичным показателем, определенным методом послойного стравливания поверхности плоских образцов (метод Н.Н. Давиденкова). На образцах, изготовленных из жаропрочного сплава, до стравливания провели измерение остаточных напряжений в трех зонах рентгеновским методом. Практически полное совпадение двух методов по средним значениям остаточных напряжений отмечается на глубине четырех микрон и составляет по методу Н.Н.Давиденкова 225 МПа, по рентгеновскому методу - 229 МПа. Этот результат подтверждается коэффициентом корреляции по Пирсону, равным 0,98.

При сравнительном анализе остаточных напряжений, полученных рентгеновским методом и методом тензометрии, железнодорожное колесо с наклеенными по полотну тензодатчиками подвергали поэтапному воздействию возрастающей статической нагрузки. После снятия датчиков в зонах их размещения определили действующие и остаточные напряжения рентгеновским методом при том же воздействии нагрузки. Зависимость между радиальными напряжениями, определенными методом тензометрии (σ_R^T) и рентгеновским методом (σ_R^{Xr}), имеет линейный характер. Полученный в результате корреляционного анализа коэффициент Пирсона составляет 0.94.

В экспериментах по растяжению плоских стальных образцов сравнивали напряжения, определенные рентгеновским методом с использованием портативного рентгеновского дифрактометра, и напряжения, полученные на испытательной машине Instron Schench. Корреляция

между значениями напряжений, полученными машинным и рентгеновским методами, достаточно высока, о чем свидетельствует коэффициент корреляции Пирсона, равный 0,93.

Результаты определения напряжений рентгеновским методом, полученные при растяжении плоских стальных образцов, сравнили с напряжениями, определенными в аналогичных условиях с применением метода магнитных шумов Баркгаузена и метода измерения удельного электросопротивления.

В таблице 1 приведены сводные результаты корреляционного анализа между напряжениями, полученными разными методами контроля напряженно-деформированного состояния (НДС) конструкционных материалов.

Таблица 1

Результаты корреляционного анализа между различными методами контроля НДС

Метод 1	Метод 2	Коэффициент корреляции по Пирсону
Рентгеновский дифракционный	Послойного стравливания по Давиденкову	0,98
Рентгеновский дифракционный	Тензометрический	0,94
Рентгеновский дифракционный	Машинный (Instron Schenck)	0,93
Рентгеновский дифракционный	Измерения удельного электросопротивления	-0,91
Рентгеновский дифракционный	Магнитных шумов Баркгаузена	0,83

На основе полученных данных провели анализ эффективности методов оценки напряженно-деформированного состояния.

Для сравнения выбраны прямой рентгеновский метода неразрушающего контроля, два прямых метода разрушающего контроля: голографический и метод послойного стравливания Н.Н.Давиденкова, а также два неразрушающих косвенных метода: метод магнитных шумов Баркгаузена и метод измерения удельного электросопротивления. При проведении данного исследования использовали программу "ПРИНН", которая позволяет определить интегральную эффективность каждого метода оценки напряженно-деформированного состояния.

В качестве критериев оценки напряженно-деформированного состояния выбрали следующие: прямой метод (1), под которым подразумевается измерение деформаций и расчет напряжений в МПа (кг/мм^2) или же косвенная оценка по параметру метода; неразрушающий контроль (2); без подготовки поверхности (3); определение остаточных напряжений (ОН) по глубине (4); форма поверхности (5), который определяет возможность проведения контроля; ОН в направлении (6) – критерий, показывающий на возможность (невозможность) определения остаточных напряжений в направлении; металлы (7)– критерий, который отвечает на вопрос: какие классы металлов может оценивать метод.

Таблица 2

Расчет эффективности методов

Критерии:	1	2	3	4	5	6	7	Эффективность,
Уровни:	B_{max}	B_{max}	O_{max}	O_{max}	O_{max}	B_{max}	O_{max}	%
Рентгеновский	100	100	1	10	80	100	100	82
Голографический	100	1	100	10	70	100	100	55
Послойного стравливания	100	1	1	100	20	100	100	54
Магнитный	1	100	100	10	100	1	40	43
Акустический	1	100	100	10	60	1	100	43
Удельное электросопротивления	1	100	1	100	60	100	100	54
Идеальный	100	100	100	100	100	100	100	100
Антиидеальный	1	1	1	1	1	1	1	0

Для оценки значимости критериев использовали три уровня: важнейший (Bmax), обыкновенный (Omax) и нейтральный (Н). Индекс "max" указывает на стремление параметра к максимальному значению. Весовые доли каждого критерия для всех методов установили на основании собственных экспериментальных данных и анализа литературных данных. В качестве важнейших определили следующие критерии: прямой метод, неразрушающий контроль и ОН в направлении.

Результаты расчета интегральной эффективности даны в колонке «Эффективность» таблицы 1. Полученные результаты показывают, что интегральная эффективность рентгеновского метода (82%) в 1,5…2 раза выше других методов оценки напряженно-деформированного состояния (43…55%).

Таким образом, рентгеновский метод оценки напряженно-деформированного состояния имеет существенное преимущество перед другими методами и рекомендуется к широкому использованию при диагностике деталей и объектов из конструкционных материалов.

Выражение благодарностей. Автор выражает благодарность за неоценимую помощь и поддержку научному руководителю д.т.н. Шкатову П.Н. (МГУПИ), сотрудникам ФГУП «НИИСУ» д.т.н. Роберову И.Г., к.т.н. Кателкину А.В., к.ф-.м.н. Звонкову А.Д..

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ УРАНОМОЛИБДАТА КАЛИЯ $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$

Лелет М.И.

Россия, Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, maxlelet@gmail.com

Экспериментально определенное нами значение стандартной функции Гиббса образования ураномолибдата калия $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ в совокупности с использованием метода равновесного термодинамического моделирования, выполненного с помощью программного комплекса "GIBBS" [1-3], позволило количественно охарактеризовать процесс растворения этого соединения, проходящий в системе "осадок-раствор" при различных значениях pH в отсутствие и присутствии в системе углекислого газа. Для расчетов были использованы значения термодинамических величин веществ, ионов и комплексов, приведенные в [4].

Выполненный расчет показал, что в зависимости от давления углекислого газа в осадке наряду с кристаллами $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ в определённых областях pH раствора могут образовываться и другие твердые вещества. Так, в сильнокислой среде (pH<3) может происходить разложение соединения с образованием оксида молибдена(VI). В слабокислой, нейтральной и слабощелочной областях доминирует фаза $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$. В средне- и сильнощелочной среде в отсутствие углекислого газа соединение распадается на гидроксиды уранила и ионы MoO_4^{2-}. При наличии в системе CO_2, начиная с pH 8-9, уран может переходить в раствор в виде карбонатных комплексов. Интересным фактом является сравнительно большая растворимость в сильнокислой области – на уровне 10^{-1} м.

При получении ураномолибдата калия $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ нами был использован метод, основанный на реакции в твердой фазе. Однако не меньший научный и практический интерес представляло изучение возможности синтеза этого соединения из водного раствора. Учитывая этот факт, были смоделированы условия образования ураномолибдата калия $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ в растворе, что в дальнейшем позволит разработать методики получения образцов ураномолибдатов щелочных металлов, максимально свободных от примесей.

В основе синтеза лежала реакция осаждения из раствора. В качестве варьируемых параметров рассматривали соотношения абсолютных значений концентраций реагентов, а также кислотность среды, в системе «$K_2MoO_4 – UO_3 – H_2O$» при T = 298K в отсутствие углекислого газа. На основании моделирования (рис. 1) был сделан вывод, что в данной системе оптимальным соотношением реагентов для синтеза $K_2[(UO_2)(MoO_4)_2]$ является: 0.4 моль K_2MoO_4 – 0.6 моль UO_3 – 1.0 кг H_2O в интервале pH 3.3–4, что соответствует незаштрихованной области желтого цвета на рис. 1.

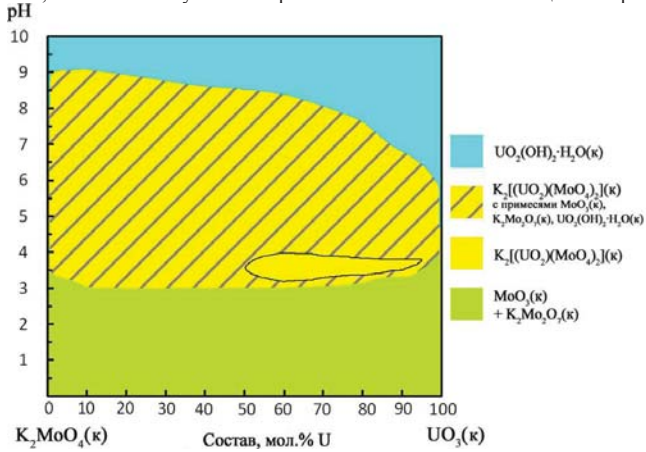


Рис. 1. Диаграмма состава твердой фазы в системе «K_2MoO_4(к) – UO_3(к) – H_2O(ж)» в зависимости от кислотности среды

Научный руководитель работы - д.х.н., профессор Сулейманов Е.В.

Литература

1. Борисов М. В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М., 2000.

2. Борисов М. В., Шваров Ю. В. Термодинамика геохимических процессов. М., 1992.

3. Шваров Ю. В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. №6. С. 646-652.

4. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. М., 1965-1981. Т. 1-10.

УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНО/МИКРОТРУБОК ИЗ 7-МИ КОНСТАНТНЫХ ТЕТРАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Лисовенко Д.С.

Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, lisovenk@ipmnet.ru

Исследование материалов с нестандартными механическими свойствами привлекает большое внимание в виду новых возможностей их применения. Одним из таких свойств является отрицательный коэффициент Пуассона, который часто встречается у кристаллических материалов (материалов с прямолинейной анизотропией). До сих пор, однако, не изучен вопрос о возможностях отрицательных коэффициентов Пуассона у кристаллов трубчатого строения (материалов с криволинейной анизотропией), например, у популярных сегодня нано/микротрубок.

В работе был проведен теоретический анализ механических свойств растягиваемых трубок, которые могут быть получены сворачиванием тонких кристаллических пластин 7-ми константной тетрагональной системы. При этом основное внимание было уделено ауксетикам (материалам с отрицательным коэффициентом Пуассона). При анализе упругих свойств нано/микротрубок применялась модель цилиндрического полого стержня с криволинейно анизотропной упругостью, а также учитывался угол киральности (угол между осью растяжения трубки и кристаллографической осью симметрии).

В рамках подхода Сен-Венана выполнен анализ задачи растяжения криволинейно анизотропных 7-ми константных тетрагональных нано/микротрубок. В работе показано, что однородное растяжение невозможно из-за неоднозначности смещений. Если же искать осесимметричное неоднородное решение при предполагаемом напряженном состоянии вида $\sigma_{rr}(r)$, $\sigma_{\varphi\varphi}(r)$, $\sigma_{zz}(r)$, $\sigma_{\varphi z}(r)$, $\sigma_{r\varphi}=\sigma_{rz}=0$, то удается найти решение задачи растяжения трубки и получить аналитические выражение для модуля Юнга E и коэффициентов Пуассона ν_{rz} и $\nu_{\varphi z}$. Численный анализ модуля Юнга, основанный на упругих константах из справочного издания Landolt-Börnstein, показывает, что модуль оказывается минимальным для тонкостенных (но многослойных) нано/микротрубок и монотонно растет при фиксированном угле киральности с увеличением параметра толщины (отношения внешнего радиуса трубки к внутреннему). Для большинства нано/микротрубок из 7-ми константных тетрагональных кристаллов отклонение модуля Юнга при фиксированном угле киральности от минимального значения оказывается не более 30 %. Аномально большое различие между максимальным и минимальным значениями модуля Юнга найдено для трубок из $C(CH_2OH)_4$ (более 80 %). Более сильное изменение модуля Юнга наблюдается у нано/микротрубок в зависимости от угла киральности при фиксированном параметре толщины. Минимальное и максимальное значения могут отличаться в разы.

Численный анализ коэффициентов Пуассона $\nu_{rz}, \nu_{\varphi z}$ при нулевом угле киральности выявили десять нано/микротрубок с цилиндрической анизотропией, имеющих тот или иной отрицательный коэффициент Пуассона, что составляет больше половины всех рассмотренных 7-ми константных тетрагональных кристаллов. Это также превосходит количество ауксетиков с прямолинейной анизотропией, равное четырем. Причем четыре прямолинейно анизотропных ауксетика остаются ауксетиками и для криволинейно анизотропных нано/микротрубок из тех же материалов. Анализ коэффициентов Пуассона $\nu_{rz}, \nu_{\varphi z}$ при ненулевом угле киральности показывает, что нано/микротрубки, полученные из четырнадцати известных 7-ми константных тетрагональных кристаллов, проявляют ауксетические свойства. Уникальные свойства обнаруживаются у трубок из $C_{14}H_8O_4$. У данных трубок коэффициент Пуассона $\nu_{\varphi z}$ отрицателен на внутренней и внешней поверхностях при любых значениях угла киральности и параметра толщины.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 и гранта РФФИ 14-01-31245 мол_а.

Благодарности. Выражаю благодарность своим научным руководителям член-корр. РАН Р.В. Гольдштейну и проф. В.А. Городцову.

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРНЫХ ПОРОД

Лужанская Т.А.

Кыргызстан, ГОУ ВПО Кыргызско – Российский Славянский университет, tatianaluzhanskaya@gmail.com

Составление и усовершенствование паспортов прочности горных пород, включая уточнение их упругих, деформационных и прочностных характеристик вплоть до пределов прочности ($\sigma_1^s = \sigma_1^s(c)$) при сложнонапряженном состоянии имеет существенное значение. Естественны при этом попытки смоделировать закономерности деформационного поведения горных пород в форме разработки определяющих соотношений, пригодных для анализа процессов, происходящих при сложнонапряженных состояниях.

В практике горного дела для оценки прочности материалов наибольшее распространение получила теория прочности Мора, согласно которой существует огибающая кругов предельных напряжений. Если уравнение огибающей известно, то можно установить прочность пород при различных видах напряженного состояния. Вид огибающей, принимаемой для расчетов, чаще всего устанавливается экспериментально по результатам определений не менее трех прочностных характеристик горных пород при различных объемных напряженных состояниях (c). Такой подход требует проведения значительного количества трудоемких экспериментов. Количество последних можно сократить до испытаний образцов только на одноосное сжатие, используя предлагаемую далее конкретизацию критерия Кулона – Мора с учетом установленных свойств указанной огибающей.

С позиции концепции скольжения в [1] предложены аналитические зависимости для описания предельных характеристик горных пород, основываясь только на эксперименте одноосного сжатия:

$$\sigma_1^s = \frac{2S_0^s}{(1-c)(\cos 2\beta_0 + k_1 \cdot \sin 2\beta_0)}, \qquad (1)$$

когда в плоскости среза (отождествляемое с плоскостью начальных скольжений) принимается постоянным соотношение $\sigma_{\beta_0} / \tau_{\beta_0} = k_1 = 2$ (угол среза – $\alpha_0\big|_{c=0} = 26{,}6^0$, $\alpha_0 = 45^0 - \beta_0$); $c = \sigma_3/\sigma_1$ – вид напряженного состояния;

$$\sigma_1^s = \frac{2S_0^s \cos 2\beta_0}{(1-c)(1 + k_2 \sin 2\beta_0 \cos 2\beta_0)}, \qquad (2)$$

когда в плоскости среза принимается постоянным соотношение $\sigma_0 / \tau_{\beta_0} = k_2 = 1{,}667$ ($\alpha_0\big|_{c=0} = 18{,}4^0$);

$$S_0^s = S_0^{0s} e^{(\xi c + \eta c^2)}.$$

В этих выражениях параметры ξ и η определяются аналогично процедуре, описанной в [3]. При этом S_0^{0s} определяется через предел прочности при одноосном сжатии σ_c^s.

Аналогично выражениям для пределов прочности (1) и (2) записываются выражения для определения пределов упругости.

Анализ экспериментальных данных [2] показал, что отношение (1) достаточно близко описывает экспериментально наблюдаемую ориентацию плоскости среза таких материалов как талькохлорит, известняк, известняк Д-6 и песчаник П-0. Эту группу материалов выделим в **первую группу**.

Выяснилось, что для большей группы пород, в отличие от первой (судя по тенденции изменения экспериментального значения угла среза) более приемлемым является использование отношения (2) для расчета предельных характеристик. Такие материалы объединим во **вторую группу** – выбросоопасный и неопасный по выбросам песчаники; песчаники П-03, П-01, П-026, П-0, Д-8; кварцевый диорит Д-2; диабаз.

В **третью группу** выделены материалы **(**мрамор I и мрамор II) анализируя экспериментальные значения пределов прочности которых, видно, что при определенном напряженном состоянии значения пределов прочности резко возрастают Переход от одного вида напряженного состояния к другому, при котором происходит указанный «скачок» пределов прочности, предлагается учитывать

таким образом, что до этого напряженного состоянии $c = 0{,}116$ расчет производить согласно зависимости (1), а при больших c - согласно зависимости (2).

При расчете для третьей группы материалов в выражении (2) постоянную k_2 заменяем переменной k_3, выражение для которой записывается следующим образом:

$$k_3 = \frac{1}{c_n - c_*}[(c_n - c)(2 - k^*) + (c_n - c_*) \cdot 2{,}333]$$

где $c_n = 0{,}4$, $c_* = 0{,}116$, $k^* = tg2\beta$.

Для корректного расчета по предложенному подходу расчета для третьей группы материалов должны выполняться следующие три условия:

$$(\sigma_1^s)_I\Big|_{c=0,116} = (\sigma_1^s)_{II}\Big|_{c=0,116},\ \frac{\partial(\sigma_1^s)_I}{\partial c}\Big|_{c=0,116} = \frac{\partial(\sigma_1^s)_{II}}{\partial c}\Big|_{c=0,116},\ \frac{\partial\tau_{\max}}{\partial c}\Big|_{c=0,4} = 0, \qquad (3)$$

где $(\sigma_1^s)_I$ и $(\sigma_1^s)_{II}$ – пределы прочности, определяемые, соответственно, при использовании соотношений $\sigma_{\beta_0}/\tau_{\beta_0}$ и σ_0/τ_{β_0}.

Решая систему из трех уравнений (3), найдем значения констант ξ_{II}, η_{II} и параметра S_{0II}^0, необходимые при расчете предельных характеристик по соотношению σ_0/τ_{β_0}.

Результаты расчета пределов прочности для талькохлорита, неопасного по выбросам песчаника и мрамора II приведены на рис. 1, 2, 3 в виде предельных кругов Мора при различных напряженных состояниях и огибающих к ним (сплошная линия) в сравнении с экспериментальными данными А.Н. Ставрогина [2] (штриховая линия).

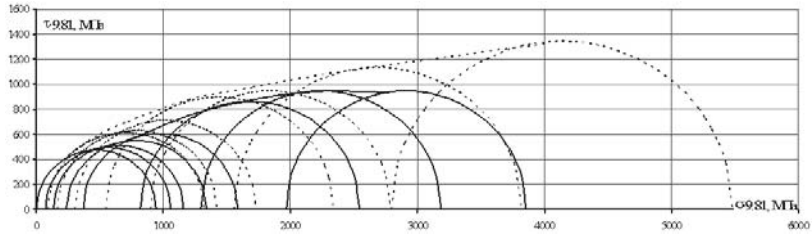


Рис. 1.

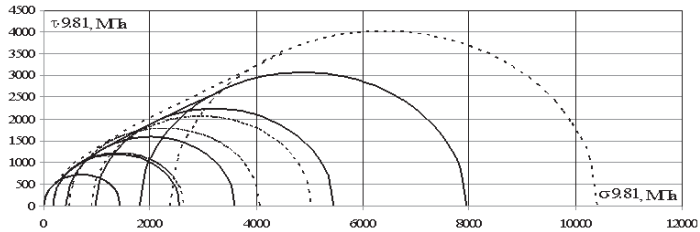


Рис. 2.

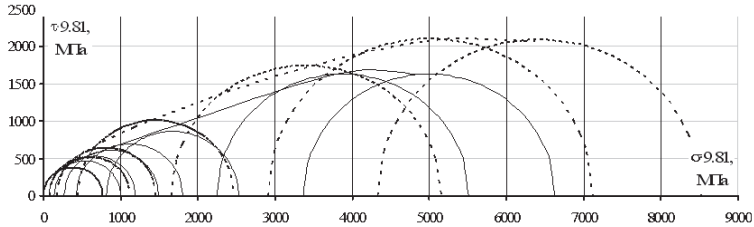


Рис. 3.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю – д.ф.-м.н., профессору Б.А. Рычкову за консультации и постоянное внимание к научной работе.

Литература

1. Рычков Б.А., Комарцов Н.М., Лужанская Т.А.. Об одном методе определения пределов прочности. // Вестник КРСУ – 2013. – Т.13. – №7.

2. Ставрогин А.Н., Протосеня А.Г. Пластичность горных пород. – М.: Недра, 1979.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЛОЖНОЛЕНИРОВАННЫХ СПЛАВАХ Mo-W С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МАТРИЦЫ

Мансурова Е.Р.

Россия, ИМЕТ РАН, katrina.ssh@gmail.com

Молибден является одним из важнейших промышленных металлов. Удачное сочетание комплекса ценных физико-механических и коррозионных свойств делает этот металл одним из основных конструкционных материалов новой техники. Область его применения – сплавы для изделий специального назначения. Молибден и его соединения используются, как компонент жаропрочных сплавов для авиационной и ракетной техники, при производстве электровакуумных приборов, высокотемпературных печей, электрических лампочек и интегральных микросхем.

Примеси оказывают заметное влияние на механические, химические и электропроводящие свойства Mo и Mo-содержащих материалов. Например, наличие таких элементов как Al, Cu, Fe, Na, Ni, Ti, Zr и т.д., могут вызвать короткое замыкание, увеличить ток утечки в Mo-электроде затвора и привести к загрязнению приборов в последующем процессе. Химическая чистота молибдена в значительной мере определяет физико-механические характеристики этого металла, которые являются важными критериями при оценке перспектив его использования в высоких технологиях.

В настоящее время возникает необходимость определения в молибдене низких концентраций элементов (от 10^{-3}% и ниже), так как присутствие даже следовых количеств примесей может неблагоприятно повлиять на свойства изделий из молибдена. Непосредственное количественное определение столь малых концентраций в большинстве случаев достаточно сложная процедура. Поэтому для анализа таких объектов обычно применяют предварительное отделение аналитов от матрицы.

Целью настоящей работы была разработка методики ИСП-АЭС определения примесей в сплавах на основе молибдена с предварительным отделением матрицы. Исследована возможность использования ионно-обменных смол для удаления молибденовой матрицы из раствора с целью снижения пределов обнаружения примесей. Сорбция молибдена из водного раствора изучалась на примере двух ионно-обменных смол на основе сополимера стирол-дивинилбензола – слабоосновном аниониte Lewatit MonoPlus 68 и сильнокислотном катионите Lewatit MonoPlus S 108H. Кроме того, отделение основного компонента (Mo), имеющего многолинейчатый спектр, позволило уменьшить вероятность спектральных интерференций.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу и помощнику заведующего аналитической лабораторией ИМЕТ РАН к.х.н. В.А. Волчёнковой за ценные замечания по данной работе.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Мануковская Д.В.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского Научного Центра РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, deenka@yandex.ru

В сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития ($LiNbO_3$) под действием лазерного излучения в освещенной области возникают статические и динамические микроструктурные дефекты с измененным показателем преломления [1-5]. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС) [1-5]. ФИРС интерферирует с накачкой, образуя трехслойную картину максимумов и минимумов интенсивности (спекл-картину) [4,5]. Вид спекл-картины ФИРС определяется особенностями дефектной структуры конкретного кристалла и величиной эффекта фоторефракции. Картина ФИРС отражает распределение в кристалле дефектов,

наведенных лазерным излучением, а ее вид носит явно выраженный фрактальный характер. Картина ФИРС обладает самоподобием и, вследствие своей конечности, дробной размерностью, отличающейся от топологической [6]. Тем не менее, методы фрактального анализа для исследования спекл-картины ФИРС и распределения лазерно-индуцированных дефектов в кристалле ранее не применялись.

В данной работе проведено сравнительное исследование картины ФИРС методом фрактального анализа и по динамике угла раскрытия ФИРС в монокристаллах $LiNbO_3$ стехиометрического состава, выращенных из расплава с 58.6% Li_2O ($LiNbO_3$стех) и из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса K_2O ($LiNbO_3$стехK_2O).

Кристаллические образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размерами ≈7x6x5 мм^3 с ребрами, совпадающими по направлению с кристаллофизическими осям X, Y, Z для возбуждения ФИРС освещались лазером MLL-100 на Y:Al гранате (λo=530 нм). Лазерный луч направлен вдоль оси Y, а вектор напряженности **E** параллелен оси Z кристалла. Рассеянное излучение падало на полупрозрачный экран, размещенный за кристаллом, и регистрировалось цифровой видеокамерой. Из фильма с помощью программы Windows Movie Maker ver. 2012 16.4.3505.0912 были вырезаны кадры на заданной секунде облучения. Слои ФИРС на кадрах выделялись в программе GIMP 2.6.12.

На экране имелась метрическая линейка, расстояние от экрана до кристалла было фиксировано, таким образом вычислялся угол раскрытия ФИРС. Размер ФИРС оценивался по точкам, в которых яркость падала на порядок. Таким образом, точки измерения угла ФИРС оценивались по изменениям третьего слоя ФИРС.

В качестве фрактальной размерности D в данной работе была выбрана размерность Минковского [8]. D вычислялась на программе Fractalyse 2.4.1 покрытием решеткой.

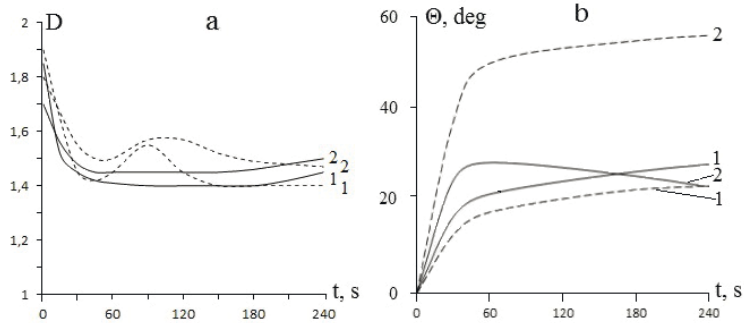


Рис. 1. a – динамика изменения фрактальной размерности (D) от времени (t) третьего слоя ФИРС, b – зависимость угла раскрытия индикатрисы ФИРС (θ) от времени в монокристаллах $LiNbO_3$стех (сплошные линии) и $LiNbO_3$стехK_2O (пунктирные линии), мощность 35 мВт (1) и 160 мВт (2).

Из рис. 1 видно, что динамика изменения третьего слоя ФИРС выбранных образцов однозначно коррелирует – серьёзные изменения после 60-й секунды облучения не замечены. Увеличение угла индикатрисы ФИРС к 60-й секунде облучения (рис 1 b) означает увеличение раскрытия лепестков ФИРС. Чем сильнее раскрывается индикатриса ФИРС, тем больше проявление фоторефрактиного эффекта со временем. Однако заметно, что после 60-й секунды облучения значения угла выходят на своеобразное плато, для обоих образцов под воздействием излучения мощностью 35 и 160 мВт. Для кристалла $LiNbO_3$стех под воздействием излучением мощностью 160 мВт наблюдается незначительное снижение угла раскрытия ФИРС, что объясняется температурным отжигом.

Фрактальный анализ третьего слоя ФИРС(рис 1 a) выявляет некоторые особенности, которые не отразились в динамике угла раскрытия ФИРС. Для кристалла $LiNbO_3$стехK_2O под воздействием лазерного излучения обеих мощностей заметно временное увеличение фрактальной размерности на 60-150 секундах облучения, что объясняется перекачкой энергии из лазерного луча.

Таким образом, измерение угла ФИРС может показать изменение проявления фоторефрактивного эффекта со временем, фрактальный анализ способен изучить поведение лазерно-индуцированных дефектов в каждом слое по отдельности и получает информацию от всех точек картины ФИРС, относящихся к данному слою, что позволяет регистрировать более тонкие особенности картины ФИРС, чем угол раскрытия индикатрисы ФИРС

Выражение благодарности. Благодарю за всестороннюю поддержку и ценные замечания при обсуждениях своего научного руководителя, Сидорова Николая Васильевича, Стародуб Ольгу Ростиславну, Палатникова Михаила Николаевича.

Список литературы

1. Обуховский В.В., Стоянов А.В., Лемешко В.В. Фотоиндуцированное рассеяние света на флюктуациях фотоэлектрических параметров среды. Квантовая электроника. 1987. Т.14. №1. С.113-121.

2. Строганов В.И., Марченков Н.В., Емельяненко А.В. Спекл-структура излучения, рассеянного фоторефрактивным кристаллов. Оптика и спектроскопия. 1989. Т.67. №3. С. 982-985.

3. Максименко В. А., Сюй А. В., Карпец Ю. М. Фотоиндуцированные процессы в кристаллах ниобата лития. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 96 с

4. Сидоров Н. В., Сюй А. В., Палатников М. Н., Калинников В. Т. Трехслойная спекл-структура ФРРС в фоторефрактивном монокристалле ниобата лития. Доклады Академии наук. 2011. Т. 437. №3. С. 352-335.

5. Сидоров Н. В., Волк Т. Р., Маврин Б. Н., Калинников В. Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.

6. Mandelbrot B. The fractal geometry of Nature. S.-Francisco, W.H. Freeman, 1983. 461p.

7. Palatnikov M.N., Biryukova I.V., Sidorov N.V., Denisov, A.V., Kalinnikov V.T., Smith P.G.R., Shur V.Ya. Journal of Crystal Growth. 2006. V.291. issue 2, P. 390 - 397.

8. Кроновер Р. М. Фракталы и хаос в динамических си стемах. Москва: Постмаркет, 2000. 352 с.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИНАМИЧЕСКОЙ САМОДИФФУЗИИ И ЕГО РАСЧЕТ НА ПРИМЕРЕ КРИСТАЛЛИТА НИКЕЛЯ

Маркидонов А.В.

Россия, Филиал Кузбасского государственного технического университета в г. Новокузнецке, markidonov_artem@mail.ru

При современном уровне развития атомной промышленности, ядерной энергетики и космической техники возрастает потребность в радиационностойких материалах, выдерживающих значительные механические и температурные нагрузки. Радиационную стабильность материалов во многом определяют диффузионные процессы. Под воздействием облучения кинетика различных активационных процессов в твердых телах может значительно отличаться от аналогичных явлений при отсутствии радиационного воздействия, что наиболее ярко проявляется, например, в ускорении диффузионных процессов, получившем название радиационно-стимулированной диффузии. Единого механизма, применимого для объяснения всех наблюдаемых проявлений данного процесса, на сегодняшний день не существует.

Известно, что имплантация низкоэнергетических ионов в твердое тело приводит к образованию малой области перегрева, в которой реализуются температуры до нескольких тысяч градусов и давления в десятки гигапаскалей. В таком нелокальном термоупругом пике формируется мощный акустический импульс, влияющий на кинетические процессы на значительном расстоянии от падающего иона. Воздействие концентрированных потоков энергии также может приводить к формированию ударных волн, получивших название послекаскадных [5].

Целью данной работы является определение вклада ударных волн в самодиффузию, при температурах, не достаточных для активации вакансионного механизма в идеальном и неидеальном кристалле.

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 МД-моделирования XMD [15]. В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовался потенциал Джонсона, рассчитанный в рамках метода погруженного атома [16]. Исследование проводилось на расчетном блоке, моделирующем кристаллит никеля, и имеющем форму параллелепипеда, оси которого совпадали с кристаллографическими направлениями $<1\bar{1}0>$, $<11\bar{2}>$ и $<111>$. Волны создавались путем присвоения атомам, расположенным на границе расчетного блока, скорости вдоль направления $<1\bar{1}0>$. Коэффициенты самодиффузии вдоль трех ортогональных направлений *x*, *y* и *z* рассчитывались по формулам:

$$D_x = \frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_{0i} - x_i)^2}{2t}, \quad D_y = \frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(y_{0i} - y_i)^2}{2t}, \quad D_z = \frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(z_{0i} - z_i)^2}{2t}, \qquad (1)$$

где x_{0i}, y_{0i}, z_{0i} – координаты i-го атома в начальный момент времени; x_i, y_i, z_{0i} – координаты i-го атома в момент времени t; N – количество атомов в расчетном блоке. Коэффициент самодиффузии D определялся как среднее арифметическое значение D_x, D_y и D_z [20].

Рассмотрим расчетный блок, моделирующий идеальную решетку, в котором путем присвоения группе граничных атомов скорости, превышающей скорость звука, генерируется ударная волна. Для исследования влияния волны на самодиффузию произведем расчет коэффициентов, используя формулы (1). Отметим, что в данном случае не имеет смысла рассматривать продолжительный временной интервал, на котором определяется среднеквадратическое смещение атомов, так как требуется определить вклад в самодиффузию только распространяющейся волны. Длина временного интервала t задается таким образом, чтобы волна, обладающая максимальной скоростью, не пересекла границу расчетного блока. Влияние тепловых колебаний атомов исключалось путем проведения последующей процедуры многократного обнуления скоростей атомов. Получаемые в результате данных вычислений значения характеризуют некоторую величину δD, пропорциональную коэффициенту самодиффузии (δ – безразмерный коэффициент пропорциональности). Так как величина δD характеризует процесс самодиффузии при прохождении ударной волны, то назовем ее коэффициентом динамической самоиффузии. Исследование показало, что прохождение по расчетному блоку ударной волны активизирует процесс самодиффузии, причиной которого являются пары Френкеля, зарождающиеся во фронте волны. Существуют оценки, по которым давление во фронте послекаскадных ударных волн в случае облучения тяжелыми ионами может превышать не только реальный, но и теоретический предел текучести твердых тел [5]. В данном случае возможно течение бездефектного материала с перемешиванием атомов среды и образованием дефектов. Поэтому причина активизации самодиффузии, наблюдаемая в компьютерных экспериментах, вполне реализуема и не противоречит известным фактам.

В данном случае к росту коэффициента динамической самодиффузии приводит не только повышение стартовой температуры расчетного блока, но также и увеличение скорости волны. При этом существует скоростной интервал, на котором наблюдается аномальное снижение значения коэффициента диффузии. Причина этому следующая. Увеличение скорости волны приводит к образованию уже не одиночных, а множественных межузельных атомов, которые представляют собой краудионные комплексы. Данные образования, как показано в [24], являются более подвижными, чем одиночные межузельные атомы, и, кроме того, радиус спонтанной рекомбинации для таких дефектов гораздо больше. Поэтому после прохождения фронта волны краудионные комплексы рекомбинируют с вакансиями, и если краудионы двигались только вдоль одного атомного ряда, то данные смещения не будут рассматриваться как диффузионный путь в формулах (1). Подобный процесс схож с эффектом корреляции для самодиффузии [26]. Последующее увеличение скорости волн приводит к удалению краудионных комплексов от вакансий, «связь» между ними утрачивается, и рекомбинация не наблюдается. Поэтому коэффициент динамической самодиффузии начинает расти. Отметим, что при высоких скоростях волн рассчитанные значения коэффициента самодиффузии приближаются к показателям самодиффузии в жидком никеле, которые в зависимости от методики вычисления имеют значение $2.5 - 7 \cdot 10^{-9}$ м^2/с [27].

На следующем этапе рассмотрим расчетный блок, содержащий винтовую дислокацию. Проведенное исследование показало, что коэффициенты динамической самодиффузии, вычисленные после прохождения ударной волны через данный расчетный блок, превышают аналогичные коэффициенты, определенные в блоке, моделирующем идеальную кристаллическую решетку. Причина повышения значений коэффициентов динамической самодиффузии заключается в следующем. Винтовая дислокация с вектором с вектором Бюргерса $a/2 <1\bar{1}0>$ в кристалле с ГЦК решеткой расщепляется на частичные дислокации с векторами $a/6 <1\bar{2}1>$ и $a/6 <2\bar{1}\bar{1}>$, образуя дефект упаковки. Образовавшиеся в результате прохождения ударной волны межузельные атомы диффундируют к данному структурному несовершенству, понижая его энергию. В отсутствии дефекта упаковки возможна рекомбинация образуемой пары Френкеля, что уже обсуждалось выше.

Таким образом проведенное исследование показало, что основным механизмом самодиффузии, активируемой в результате прохождения ударных волн через кристаллическую структуру, является краудионный. Он осуществляется при температурах, недостаточных для реализации вакансионного механизма. Увеличение скорости волн приводит к возрастанию значений коэффициентов

самодиффузии, и делает их соразмерными с коэффициентами, вычисленными для жидкого никеля. В случае если кристаллическая решетка содержит структурные несовершенства, вычисленные значения коэффициентов самодифузии возрастают из-за, например, притяжения и последующего оседания межузельных атомов на дефекте упаковки.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.ф.-м.н., проф. Старостенкова М.Д.

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. Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // Физика твердого тела. 2010. Т.52. Вып.6. С. 1075-1082.

5. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Потекаев А.И., Медведев Н.Н., Неверова Т.И., Барчук А.А. Поведение краудионов и их комплексов в слабоустойчивом состоянии материалов // Известия ВУЗов. Физика. 2011. №11. С. 61 - 67.

6. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – Москва: Металлургия, 1974. – 280 с.

7. Cherne F.J., Baskes M.I. Properties of liquid nickel: A critical comparison of EAM and MEAM calculations // Physical Review B. 2001. V. 65(2). 024209(9).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МАТЕРИАЛОВ И УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Марченков А.Ю.

Россия, НИУ «МЭИ», art-marchenkov@yandex.ru

В настоящее время существуют различные методики определения характеристик трещиностойкости материалов. Склонность материалов к хрупкому разрушению при различных видах нагружения можно оценить прямым способом, проведя серию испытаний специальных образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной по ГОСТ 25506-85 [1]. При таких испытаниях можно определить различные силовые, деформационные и энергетические характеристики трещиностойкости, наиболее распространённой из которых является критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1c}. Испытания отличаются высокой материалоёмкостью и трудозатратами, а также требуют наличия крупногабаритного испытательного оборудования. К тому же, для выполнения условий корректности определения трещиностойкости, при испытаниях может возникнуть необходимость изготовления дополнительных образцов бóльших габаритов. Из-за высокой трудоёмкости прямых измерений практически одновременно с появлением критериев трещиностойкости начали предприниматься попытки их косвенной оценки по другим механическим и структурным характеристикам материалов, определяемым в ходе более простых испытаний.

Все эти методики предполагают проведение каких-либо механических испытаний (на растяжение, изгиб и др.), для которых необходимо изготовить стандартные образцы. Однако, если стоит задача определения характеристик трещиностойкости изделий малых габаритов или покрытий, то применение данных методик зачастую является невозможным. В этом случае в качестве метода оценки трещиностойкости целесообразно использовать метод индентирования. Идея определения K_{1c} хрупких материалов методом индентирования была предложена Эвансом и Чарльзом [2]. Сущность методики заключается в проведении серии испытаний вдавливанием пирамиды Виккерса с увеличивающейся на каждом шаге нагрузкой индентирования до тех пор, пока материал вблизи поверхности отпечатка не будет хрупко разрушаться. Обычно это разрушение проявляется на поверхности в виде радиальных трещин (трещин Пальмквиста), исходящих из вершин отпечатков.

Измерив длины образовавшихся трещин, длины диагоналей отпечатка и определив твёрдость, значение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} можно рассчитать по одной из известных эмпирических формул, представленных в [2-7].

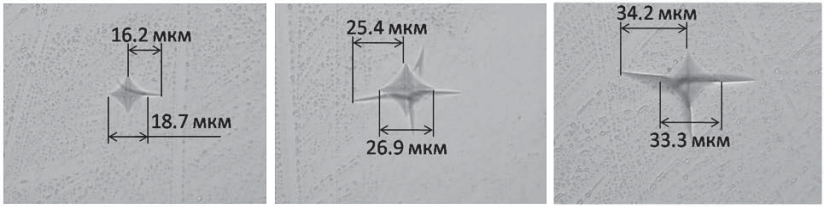
В настоящей работе метод индентирования был применён для оценки трещиностойкости пластины из стекла на основе диоксида кремния. Вдавливание пирамиды Виккерса осуществлялось на твердомере Instron Tukon 2500 с нагрузками от 10 Г до 300 Г. Эксперименты показали, что трещины

появляются при нагрузке индентирования P = 100 Г и выше. Для оценки трещиностойкости была применена формула Эванса [2]:

$$K_{1c} = 0.16 \cdot HV \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\frac{C}{a}\right)^{-3/2},$$

где HV – твёрдость по Виккерсу; a – половина диагонали отпечатка; C – длина радиальной трещины.

Трещиностойкость оценивалась для отпечатков, полученных при нагрузках P = 100 Г, 200 Г и 300 Г. Результаты расчётов представлены на рис. 1 и в таблице 1.



P = 100 Г P = 200 Г P = 300 Г

Рис. 1. Отпечатки, полученные на стекле при различных нагрузках индентирования

Таблица 1

Результаты определения трещиностойкости для различных нагрузок

P = 100 Г	P = 200 Г	P = 300 Г
d = 18.7 мкм	d = 26.9 мкм	d = 33.3 мкм
a = 9.4 мкм	a = 13.5 мкм	a = 16.7 мкм
c = 16.2 мкм	c = 25.4 мкм	c = 34.2 мкм
HV = 531 кГ/мм^2	HV = 512 кГ/мм^2	HV = 503 кГ/мм^2
K_{1c} = 3.64 кГ/мм$^{3/2}$	K_{1c} = 3.67 кГ/мм$^{3/2}$	K_{1c} = 3.57 кГ/мм$^{3/2}$

Такие же радиальные трещины были получены и при индентировании пластин из кристаллов на основе лантана – лангатата и лангасита. Однако, как показала практика, далеко не для всех материалов имеет место такой характер распространения трещин. Например, при испытаниях защитных покрытий на основе нитрида титана (TiN) на поверхности образуются боковые трещины (см. рис. 2.)

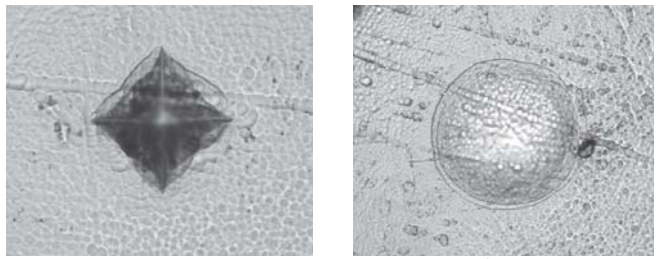


Рис. 2. Отпечатки с боковыми трещинами, полученные на покрытиях из TiN вдавливанием пирамидального и сферического инденторов

В данной работе было предложено использовать в качестве критерия оценки трещиностойкости покрытия значение критической нагрузки $P_{кр}$ – минимальной нагрузки, при которой обнаруживается первая трещина. Нагрузка $P_{кр}$ может являться показателем трещиностойкости материалов и покрытий при образовании боковых трещин, по которой сравниваемые материалы можно расположить в ряд по мере убывания или возрастания их трещиностойкости. Однако, разработка такой методики оценки трещиностойкости требует проведения более подробной экспериментальной проверки на разных материалах и покрытиях.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. НИУ «МЭИ» Матюнину Вячеславу Михайловичу за помощь в проведении экспериментов и подготовке материалов конференции.

Литература

1. ГОСТ 25.506-85. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.

2. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determinations by indentation // Journal of American ceramics society. 1976. Vol. 58. Issue 7-8. p. 371-372.

3. Булычев С.И. Основы кинетического нано-, микро- и макроиндентирования. М.: МГИУ. 2008. - 288 с.

4. Морозов Е.М., Зернин М.В. Контактные задачи механики разрушения. М.: Машиностроение, 1999. – 544с.

5. Niihara K., Morena R., Hasselman H. Evaluation of K_{1c} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // Journal of materials science letters. 1982. V.1. Issue 1. pp. 13-16.

6. Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Clauer A.H. Indentation fracture of WC-Co cermets // Journal of materials science. 1985. Vol. 20. Issue 5. pp. 1873-1882.

7. Дуб С.Н., Майстренко А.Л., Исаков А.А. Особенности измерения трещиностойкости керамики методом индентирования // Заводская лаборатория. 1993. Том 59. №4. С. 58 – 60.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГРАННЫХ И НЕГРАННЫХ УЧАСТКОВ КРИСТАЛЛОВ α-Al_2O_3

Маслов В.Н.

Россия, 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. Отмечено также присутствие ряда второстепенных граней семейств ромбоэдров и пирамид. Помимо изучения огранения реальных кристаллов, существуют также работы с теоретическими расчётами огранения. В [2] приведены данные квантового расчета для кристаллов сапфира – **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.

В 50-х годах 20 века Hartman P. и Perdok W.G предложили метод качественной оценки огранения кристаллов – метод периодических цепей связей (ПЦС) [3]. Любалиным М.Д. в его работе [4] был предложен математический аппарат для теории периодических цепей связей (ПЦС). В работе [4] вводятся параметры ненасыщенности связей (H) и атомной шероховатости поверхности (X). Как показал анализ работы [4], к сожалению, математический аппарат, изложенный в ней, содержит ряд ошибок и неточностей.

В данной работе, опираясь на подходы, предложенные в [3,4], выполнена разработка нового метода анализа гранных и негранных форм кристаллов (на примере кристаллов α-Al_2O_3) при различных температурах с оценкой их поверхностной энергии. Расчет для решетки α-Al_2O_3 показано, что наиболее энергетически выгодными гранями являются c, r, R и a. Количественное соотношение энергий для ведущих граней соответствует последовательности c > r >R > a. Таким образом, расчет решетки корунда разработанной методикой удовлетворительно описывает последовательность проявления граней, хотя на данном этапе не дает количественные характеристики их размеров.

Стоит отметить, что на кристаллах корунда выращенных раствор-расплавным методом, а также 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 выполненного расчета наиболее близки к огранению кристаллов чистого α-Al_2O_3, выращенного из собственного расплава в нейтральной атмосфере.

Выражаю свою благодарность моему научному руководителю к. ф-м н. старшему н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе Бахолдину Сергею Ивановичу за неоценимую помощь в работе.

[1] Ю.Г. Носов, С.И. Бахолжин, В.М. Крымов ЖТФ, 2009, №79 (2), с 76-82

[2] W.C. Mackrodt Phys. Sci. and Engin., 1992, V.341. № 1661, p.301.

[3] П. Хартман. Рост кристаллов, 1967, Т.7, с.8.

[4] М.Д. Любалин. Рост кристаллов в расплаве. Кристаллографический анализ и эксперимент. СПб, «Наука». 2008.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОСТНО-ТИТАНОВОГО КОМПОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ОСТЕОИНТЕГРАЦИИ

Медведева Д.С.

Россия, Институт физики металлов УрО РАН, medvedeva.ds@gmail.com

При длительном контакте пористых металлов с костной тканью образуется биометаллический композит, эффективные механические свойства которого зависят не только от свойств его компонент, но и длительности контакта. В связи с тем, что эксперименты по получению таких композитов и исследованию их эффективных свойств являются сложными и дорогостоящими, развитие численных методов моделирования их упругого поведения является актуальной задачей.

Целью работы был выбор модели, пригодной для прогнозирования свойств композита, состоящего из пористой металлической матрицы и биологической компоненты, и разработка алгоритма расчета его упругих характеристик с использованием экспериментальных данных по свойствам его компонент.

Композит пористый титан - костная ткань относится к гетерогенной среде, в которой различные фазы (титан и костная ткань) однородны, изотропны с чёткой границей раздела. Наиболее приближенной к поставленной задаче является полидисперсная модель, разработанная Хашином [1], основанная на применении метода конечных элементов. Композит рассматривается как непрерывная среда со сферическими включениями различного размера (модель составных частиц). Распределение размеров составных частиц не случайно и имеет весьма частный характер. Отношение радиусов включения и внешней сферы, ограничивающей область материала, принято постоянным. Как показано в [2], эта модель дает разумные результаты для реальных систем.

Последовательность и особенности расчета упругих модулей композита состоят в следующем.

Использованы следующие основные уравнения [2,3]:

$$k = k_M + \frac{c(k_I - k_M)}{1 + \frac{(1-c)(k_I - k_M)}{k_M + \frac{4}{3}\mu_M}} \tag{1}$$

$$\frac{\mu}{\mu_I} = 1 - \frac{\left(1 - \frac{\mu_M}{\mu_I}\right)\left(7 - 5\nu_M + 2(4 - 5\nu_M)\frac{\mu_I}{\mu_M}\right)}{15(1-\nu_M)}(1-c) \tag{2}$$

$$k = \frac{E}{3(1-2\nu)},\ \mu = \frac{E}{3(1+\nu)} \tag{3}$$

где k и μ – объемный модуль упругости и модуль сдвига композита; индекс I относится к включению, индекс M – матрице; E – модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона.

Эффективные модули k_M и μ_M матрицы рассчитываются из уравнений 1 и 2 при приравнивании коэффициентов включения к нулю, модуль Юнга из соотношения (3).

Сравнение экспериментальных [4] и расчетных (с использованием полидисперсной модели) значений модуля Юнга пористого титана показывают расхождение на порядок. Для учета особенностей реальной структуры пористого титана, форма пор которого существенно отличается от сферической, а стенки имеют развитый рельеф с множеством боковых каналов [5], в модель закладываются поправочные коэффициенты для объемного модуля и модуля сдвига матрицы.

Фазой, изменяющейся в композите со временем, является формирующаяся костная ткань. Используется допущение, что в каждый момент времени пора заполнена на 100%. В процессе формирования композита костная ткань претерпевает изменения, из субстанции, по консистенции близкой к органической коллагенового типа, становится полноценной зрелой костью со сформированными минеральными пластинами, придающими ей прочность. Поэтому биологическую компоненту можно характеризовать через долю в ней минеральной компоненты и прочность. Экспериментальные зависимости прочности костной ткани, и доли минеральной компоненты от времени представлены в работе [6]. Эти зависимости можно аппроксимировать полиномом второй степени. Было сделано предположение, что модуль Юнга костной ткани находятся в прямой зависимости от ее прочности либо доли минеральной компоненты. На основании этого допущения для костной ткани, используя уравнения 1-3, вычисляются временные зависимости $k_I(t)$ и $\mu_I(t)$.

Расчет временной зависимости модуля Юнга композита проводится с использованием уравнений 1-3, в которых для матрицы (пористого титана) берутся вычисленные значения модулей с

поправочными коэффициентами, для включения (костной ткани) – полуэмпирические зависимости $k_I(t)$ и $\mu_1(t)$.

Аналитическая оценка модуля Юнга с использованием полидисперсной модели, в которую заложены временные зависимости изменения свойств биологической компоненты, основанные на экспериментально полученных данных по изменению предела прочности и доли минеральной компоненты, предсказывает увеличение значений модуля Юнга композита на 66 и 51% через 52 недели остеоинтеграции имплантата. Прямые измерения модуля Юнга композита показали его среднее увеличение на 68% за тот же период остеоинтеграции. Наибольшее расхождение расчетных и экспериментальных данных наблюдается на ранних сроках имплантации (до 24 недель).

Оценка свойств композита на основе идеализированных модельных представлений пористой структуры и экспериментально полученных in vivo данных о свойствах биологической компоненты позволяет оценить изменение упругих характеристик системы пористая металлическая матрица – костная ткань. Эти оценки могут быть учтены при планировании операций с использованием пористых имплантатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ проект № 13-02-96031 и Президиума РАН проект № 12-П-2-1012 по программе «Фундаментальные науки – медицине»

Список литературы.

1. Z. Hashin. The elastic moduli of heterogeneous materials // J. Appl. Mech., 1962, v.29, p.143.

2. Р. Кристенсен. Введение в механику композитов. М.: Мир. 1982.

3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том VII. М.: Наука. 1987.

4. И.Ш. Трахтенберг, А.Б. Борисов, А.П. Рубштейн и др. Механические свойства и структура системы пор титана, полученного спеканием компактированной губки // ФММ, 2008, т.105, с.99-104.

5. A.P. Rubshtein, I.Sh.Trakhtenberg, E.B.Makarova et al. Porous material based on spongy titanium granules: structure, mechanical properties, and osseointegration // Materials Science and Engineering C, 2014, 35, pp. 363-369.

6. А.П.Рубштейн, Э.Б.Макарова, И.Ш.Трахтенберг, Ю.М. Захаров. Биоимплантаты на основе пористого титана с алмазоподобными пленками для замещения костной ткани. Екатеринбург: РИО УрО РАН. 2012.

Выражается благодарность руководителю работы Рубштейн Анне Петровне, к.ф.м.н., старшему научному сотруднику лаборатории углеродных наноматериалов ИФМ УрО РАН.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЪЕМНОГО СОДЕРЖАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Михайловский К.В.

Россия, ФГБОУ ВПО МГТУ им. Н.Э. Баумана, konst_mi@mail.ru

Для развития ракетно-космической техники в направлении создания теплонагруженных деталей, узлов и конструкций необходимо применение термостойких композиционных материалов, которые способны обеспечить длительную работоспособность 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 объектов ракетно-космической техники 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. 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. Процесс газофазного осаждения зависит от температуры и давления, характеристик подложки, размера пор в углеродном каркасе и, как следствие, равномерность заполнения пористого пространства керамической матрицей, степень заполнения влияет на конечные физико-механические характеристики.

На основе вышесказанного, цель настоящей работы заключается в разработке методики прогнозирования физико-механических характеристик углерод-керамических композиционных материалов в зависимости от объемного содержания керамической матрицы и равномерности заполнения пористого пространства.

Замысел работы заключается в поэтапном рассмотрении различных иерархических уровней углерод-керамического композиционного материала как при моделировании процесса газофазного осаждения, так и при прогнозировании физико-механических характеристик. Моделирование процессов течения многокомпонентной газовой смеси с описанием протекания гетерогенных химических реакций на макро и микроуровне и теплообмена в системе со сложной геометрией, а также в поровом пространстве позволяет прогнозировать осаждение керамической матрицы. Прогнозирование физико-механических характеристик реализуется за счет построения представительных элементов объема с учетом осаждения и распределения керамической матрицы и основывается на применение методов гомогенизации периодических структур.

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.

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДИК ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК γ/γ′ - ФАЗ НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ.

Назаркин Р.М.

Россия, ФГУП «ВНИИ Авиационных материалов» ГНЦ РФ, nazarkinrm@viam.ru

Разработка монокристаллических жаропрочных сплавов для авиационных газотурбинных двигателей и наземных газотурбинных энергетических установок практически невозможна без знания характеристик металлического сплава как на макроуровне, так и на уровне микроструктуры и субструктуры. Фактором, характеризующим субструктуру жаропрочного материала, является параметр кристаллической структуры фазы γ-Ni (ГЦК-твёрдый раствор на основе никеля) и γ′-Ni_3Al ($L1_2$ – фаза на основе триалюминида никеля). Поскольку обе фазы являются когерентными, то имеет смысл и определение несоответствия параметров кристаллических решёток γ- и γ′-фаз (мисфит). Общеизвестно, что мисфит фаз связан с механическими свойствами кристаллов, что в итоге определяет поведение материала в условиях эксплуатации при рабочих температурах до 1200°С. Процедура прецизионного определения параметра кристаллической решётки фазы либо химического соединения рентгеновским методом общеизвестна, описана в литературе и не должна представлять затруднений. Тем не менее, до сих пор, при использовании рентгеновских (либо нейтронных) дифрактометров, различные исследовательские группы, как в России, так и за рубежом, не пришли к единому общепризнанному стандарту определения параметров кристаллических решёток γ/γ′-фаз в никелевых жаропрочных сплавах и применяют различные методики определения мисфита γ/γ′фаз.

Все существующие методы определения несоответствия параметров кристаллических решеток γ/γ′ - фаз (мисфита) по физической природе определяемого параметра можно разделить на две группы: 1) определение истинного несоответствия параметров решёток фаз (обусловленного только различием их химической природы) с исключением влияния межфазных напряжений на данные эксперимента – так называемый «нестеснённый мисфит» и 2) определение несоответствия параметров решёток фаз (мисфита) без исключения влияния межфазных напряжений на данные эксперимента – так называемый «стеснённый мисфит». В свою очередь «нестесненный мисфит» может быть определен двумя различными путями: либо методом прямого определения параметров кристаллической решетки фаз в никелевого жаропрочного сплава в изолированном состоянии (как правило путем избирательного химического растворения одной из двух фаз никелевого жаропрочного сплава); либо

посредством анализа выбранного рентгеновского рефлекса никелевого жаропрочного сплава в монолитном состоянии и последующем вычислении истинной величины «нестеснённого мисфита» аналитическими методами.

По типу рентгеновского рефлекса, используемого для прецизионного определения мисфита γ/γ′фаз можно, очевидно, выделить методики, базирующиеся на использовании рефлексов следующих семейств: (hk0), (00h), (00h) и (hhh). Выбор рефлекса, как правило, обосновывается схемой нагруженного состояния исследуемого жаропрочного материала, удобством методики при практическом применении на имеющемся в наличии оборудовании (т.е. с учетом конструктивных особенностей рентгеновского дифрактометра), более высоким порядком математической точности получаемых значений межплоскостных расстояний d/n используемых для дальнейшего вычисления параметров кристаллической решётки (мисфита) γ/γ′ фаз. Практически всеми отечественными авторами используется формула расчета мисфита в следующем виде: $\delta=[(\alpha_\gamma-\alpha_{\gamma'})/\alpha_\gamma]\cdot100\%$ (1), где α_γ - параметр кристаллической решетки γ- твердого раствора, $\alpha_{\gamma'}$ - параметр кристаллической решетки интерметаллидной γ′-фазы. В зарубежных литературных источниках формула расчёта мисфита, как правило, выглядит следующим образом: $\delta = [2(\alpha_{\gamma'}-\alpha_\gamma)/(\alpha_{\gamma'}+\alpha_\gamma)]\cdot100\%$ (2).

Для получения данных о величине «стесненного мисфита» нет каких-либо существенных ограничений при выборе рентгеновского рефлекса для анализа дифракционной картины. Главным образом, необходимо стремится к работе в области прецизионных углов и устранению влияния рефлексов-сателлитов на дифракционную картину. Относительно причин возникновения рефлексов-сателлитов существуют две распространенные версии: рефлексы-сателлиты возникают вследствие тетрагональных искажений кристаллической решетки γ- и γ′-фаз под действием внутренних напряжений в материале; либо, наблюдаемые при обработке дифракционной картины рефлексы-сателлиты указывают на наличие нескольких фракций γ- -твердого раствора на основе никеля и/или γ′-фазы на основе триалюминида никеля, различающихся по химическому составу и имеющих различную локализацию в материале.

С другой стороны, для получения данных о величине «нестесненного мисфита» необходимо выбирать рентгеновские рефлексы, на которых проявления расщепления рентгеновских рефлексов наблюдаются наиболее отчетливо (что особенно характерно для рефлексов типа (00h)). Также, существует и методика, которая позволяет не пользоваться математическими моделями, а напрямую определить «нестесненные» параметры кристаллических решеток γ/γ′ - фаз и величину мисфита фаз. Суть методики состоит в состоит в записи и сравнительном анализе дифрактограмм от монолитного образца никелевого жаропрочного сплава и порошка γ′- интерметаллидной фазы, получаемого путём избирательного химического растворения γ -твёрдого раствора, то есть химического изолирования γ′-интерметаллидной фазы, но для определения параметра решётки γ-твёрдого раствора необходимы выплавка и анализ модельной композиции с химическим составом, идентичным композиции γ - твёрдого раствора.

На рис. 1 представлена типичная картина взаимного наложения рентгеновских рефлексов типа (hhh) γ/γ′фаз никелевого жаропрочного сплава и их разделение с использованием программного обеспечения “X-Ray” (разработчик – кафедра физического материаловедения НИТУ «МИСиС»).

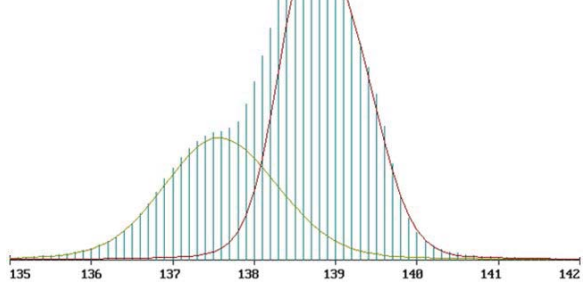


Рис. 1.Типичный рентгеновский рефлекс γ/γ′ - фаз сплава типа ВЖМ. (222) FeK_α - излучение

Выводы. Рассмотрев существующие методики прецизионного определения параметров кристаллической решётки γ/γ′-фаз можно сделать вывод, что практически все методики рентгеноструктурного анализа никелевых жаропрочных сплавов обеспечивают достаточно высокую точность и достоверность получаемых результатов. Выбор методики ,в каждом конкретном случае, обуславливается удобством применения на практике, возможностями аппаратуры рентгеноструктурного анализа, сопоставимостью получаемых результатов с ранее полученными данными, трудоёмкостью и продолжительностью анализа.

Благодарности. Автор выражает благодарность академику РАН, д.т.н., профессору Е.Н. Каблову за руководство научной школой НШ-5054.2012.8; д.т.н. А.И. Самойлову за руководство в разработке методик рентгеноструктурного анализа; д.т.н. Н.В. Петрушину и к.т.н. О.А. Базылевой за предоставленные образцы никелевых жаропрочных сплавов для исследований.

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ ЭЙНШТЕЙНА В ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ

Найданова В.А.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,n-varvara91@yandex.ru

Моделирование является общепризнанным средством познания действительности и составляет неотъемлемую часть современной фундаментальной и прикладной науки, оно позволяет исследовать суть сложных процессов и явлений с помощью экспериментов не с реальной системой, а с ее моделью.

В рамках исследования рассматривается моделирование диффузии.В качестве модели одномерной неоднородной среды была рассмотрена цепочка из N узлов на прямой, расположенных друг от друга на одинаковом расстоянии [1]. Узлы могут быть двух типов: целые и блокированные. Они распределены случайным образом. За один шаг частица может совершить один прыжок. Два целых узла связаны, если между ними количество блокированных узлов подряд меньше R, где R=1, 2, 3, … Число R называется радиусом протекания. Если доля целых узлов p мала, они образуют небольшие отдельные кластеры. С увеличением p кластеры растут, объединяются, и возникает пронизывающий всю решетку так называемый **соединяющий кластер** (СК) [2, 3], по которому осуществляется протекание с одного конца решетки на другой. Модель позволяет рассчитать коэффициент диффузии [1-3]

$$D = \frac{\left\langle x^2(t) \right\rangle}{t}, \tag{1}$$

где $\left\langle x^2(t) \right\rangle$ - среднеквадратичное смещение частицы.

Подвижность μ – скорость единичного заряда под действием единичной силы [1,4]:

$$\left\langle v \right\rangle = \mu E, \tag{3}$$

где E напряженность электрического поля.

Между коэффициентом диффузии и подвижностью существует связь (соотношение Эйнштейна) [5]:

$$D = \frac{kT}{e}\mu, \tag{4}$$

e - заряд частицы, k - постоянная Больцмана [2]. Справедливость этих формул не раз экспериментально проверена и считается установленной для упорядоченных систем.

Результаты моделирования:

Доказано, что на малых временах соотношение Эйнштейна нарушается сильно, на больших временах оно выполняется. Большие времена соответствуют левой части кривой. Результаты расчетов показывают, что радиус протекания не существенно влияет на результаты моделирования (Рис. 1).

Показано, что поле сильно влияет на значение подвижности, на которую приходится максимум коэффициента диффузии: при увеличении поля максимум сдвигается вправо (Рис. 2).

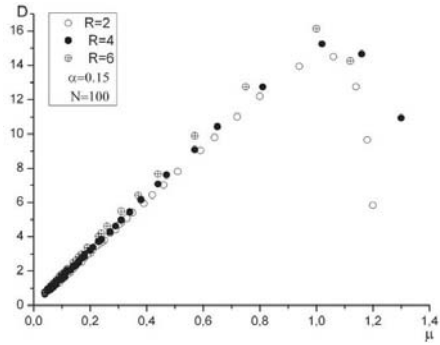


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии от подвижности, при R=2, R=4, R=6, N=100, Q=1000, α =0.15, оборванные концы.

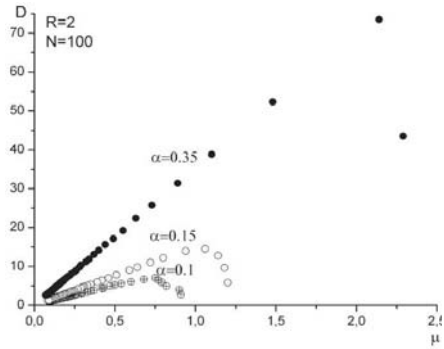


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от подвижности, при R=2, N=100, Q=1000, α =0.15, α =0.1, α =0.35, оборванные концы.

В работе проведено численное моделирование диффузии в одномерных конденсированных неупорядоченных средах, учитывающее различные радиусы протекания.

Выявлено, что на малых временах соотношение Эйнштейна нарушается сильно, на больших временах оно выполняется. Это означает, что приближенно выполняется закон Ома. Результаты расчетов показывают, что радиус протекания не существенно влияет на результаты моделирования Поле сильно влияет на значение подвижности, на которую приходится максимум коэффициента диффузии: при увеличении поля максимум сдвигается вправо.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой теоретической физики и информационных технологий в образовании Хакасского государственного университета им. Н. Ф. КатановаУдодову Владимиру Николаевичу.

Список литературы

1.Мартыненко М. В. Моделирование переноса заряженных частиц в низкоразмерных неоднородных системах на основе перколяционного подхода / М. В. Мартыненко. – Дис. канд. физ.-мат. наук / КГТУ. – Красноярск, 2001. – 112 с.

2.Мартыненко, М. В. Транспорт частиц с переменной длиной прыжка в одномерной конденсированной среде [Текст] / М. В. Мартыненко, В. Н. Удодов, А. И. Потекаев // Вестник Томского государственного университета. – 2001. – Т.№272. – С. 31-34.

3.Мартыненко, М. В. Транспорт частиц с переменной длиной прыжка в одномерной конденсированной среде [Текст] / М. В. Мартыненко, В. Н. Удодов, А. И. Потекаев // Вестник Томского государственного университета. – 2001. – Т.№272. – С. 31-34.

4.Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка [Текст] / А. Л. Эфрос. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. – 167 с.

5.Ландау Л. Д., Курс общей физики. Механика и молекулярная физика [Текст] / Л. Д. Ландау, А. И. Ахиезер, Е. М. Лифшиц // Изд. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1969

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ТЕХНИЧЕСКОМ ДИАГНОСТИРОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СПЛАВА АМг6

Панкин Д.А.

Россия, Военная академия РВСН им. Петра Великого, pandian@rambler.ru

Метод акустической эмиссии (АЭ) является одним из самых эффективных, а порой и единственным методом неразрушающего контроля, благодаря которому удается обнаружить скрытые дефекты, недоступные для диагностирования общепринятыми методами. Между тем, АЭ имеет ряд особенностей, которые затрудняют, а порой делают невозможной ее применение. Применению АЭ при техническом диагностировании изделий должна предшествовать отработка технологии ее применения, иначе снижается достоверность контроля, могут возникать сигналы, не связанные с развитием дефектов, или, напротив, опасные дефекты могут быть не выявлены. Особенностью и обязательным условием АЭ является ее применение только при создании в конструкции напряженного состояния. В настоящее время основными способами нагружения являются

пневматические или гидравлические испытания. Важным условием безопасности во время применения АЭ является возможность заблаговременно выявить процесс разрушения и не допустить его, снизив нагрузку.

Для большинства высокопрочных материалов возможно заблаговременное обнаружение разрушения. Однако многочисленные испытания образцов из относительно пластичных сплавов алюминия выявили, что процесс разрушения не давал сигналов АЭ вплоть до конца разрушения. При разрушении образцов в сигналах АЭ появлялся «провал» [1], то есть, отсутствие сигналов, несмотря на развитие трещины. Сигналы проявлялись лишь при нагрузках приблизительно 40-50% от разрушающей и 95-100%, что не дает возможность заблаговременно снизить нагрузку, тем самым не допустив разрушения.

В связи с отмеченными ограничениями была проведена отработка методики акустико-эмиссионного контроля сплава АМг6 при испытательном нагружении.

Объектами исследования являлись образцы сварных соединений листов из сплава АМг6. Из данных листов были изготовлены образцы внецентренного растяжения типа 3 с нанесенной усталостной трещиной по [1]. Испытание проводили на разрывной машине ZST-3/3, с целью имитации испытаний пробным нагружением с контролем акустической эмиссии, методом ступенчатого нагружения (метод 2 [2]). Сигналы АЭ фиксировались с помощью прибора «Малахит АС-14».

При разрушении образцов фиксировали время регистрации сигналов, нагрузку на образец и сигналы АЭ. На рис. 1 представлены графики зависимости амплитуды сигналов в перерасчете на нагрузку на образец. Как видно на рис. 2, при испытании тонких образцов разрушение проходило в результате среза, о чем свидетельствует характерный излом. По мере увеличения нагрузки до 40...50% были зарегистрированы всплески АЭ, которые однозначно могут быть интерпретированы, как сигналы АЭ от распространения трещины. На заключительной стадии разрушения сигналы АЭ лавинообразно возрастают. Таким образом, при разрушении срезом, когда реализуется плоско-напряженное состояние, АЭ характеризуется невысокой энергией Е и амплитудой А на этапах нагружения К=40%-50% и высокой Е и А непосредственно перед разрушением К=90%. Сигналы АЭ в данном случае обусловлены пластической деформацией, которая происходит в результате взаимного смещения слоев.

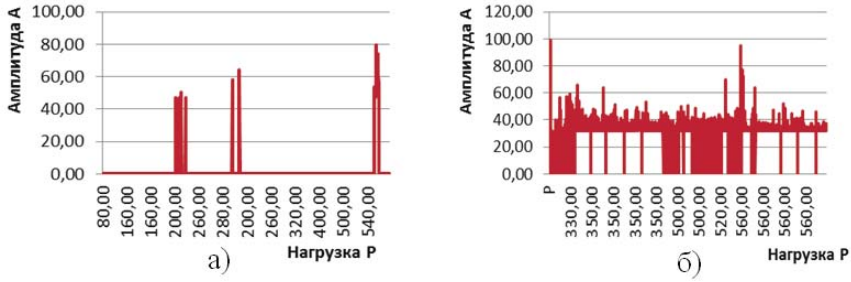


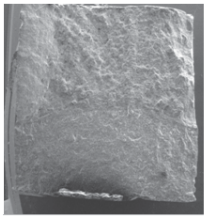
Рис. 1. Графики зависимость амплитуды сигналов в перерасчете на нагрузку на образец толщиной: а) 3 мм, б) мм

Вместе с тем, при увеличении толщины образца излом меняет свою форму, в этом случае излом характерен для разрушения путем отрыва, когда перемычки разрушаются путём пластического течения такой вид разрушения сопровождается образованием гребней отрыва. Такое разрушение наступает в результате плоской деформации (рис. 3.)

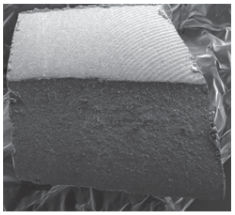
При увеличении толщины образца, когда реализуется плоское напряжение, происходит изменение параметров АЭ. Всплески АЭ наблюдаются уже при нагружении 35% от Кс и идут на протяжении всего испытания вплоть до разрушения. Кроме того, при увеличении толщины образца энергия и амплитуда гораздо выше, чем при испытаниях на тонких образцах. Природа данных сигналов, по всей видимости, обусловлена разрушением путем отрыва в результате плоского напряжения.

После проведенных исследований можно сделать вывод, что образцы, в которых присутствует зона отрыва, четко генерируют сигналы АЭ на протяжении всех испытаний, поэтому разрушение можно своевременно выявить и предотвратить. Вместе с тем, если разрушение идет путем среза,

характерного для тонких образцов, генерирование сигналов происходит только тогда, когда предотвратить разрушение, снизив нагрузку, уже затруднительно.

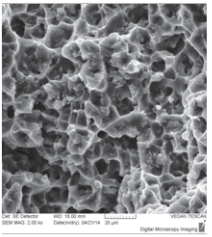


а)

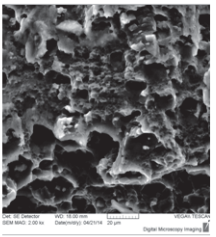


б)

Рис. 2. Общий вид образцов после деформации: а) общий вид отрыв толщина - 8 мм, б) общий вид срез толщина - 3 мм



а)



б)

Рис. 3. Излом, характерный для различных разрушения: а) отрывом t=8 мм, б) срезом t=3 мм

Таким образом, результаты выполненных испытаний дают основание полагать, что основной причиной отсутствия сигналов АЭ для тонких алюминиевых образцов (при нагрузке 50 - 95% от разрушающей) является плосконапряженное состояние, облегчающее пластическую деформацию металла.

Полученные данные свидетельствуют о том, что метод акустической эмиссии при техническом диагностировании возможно применять для металлоконструкций, где при разрушении возможна плоская деформация. То есть, толщина листов конструкции должна быть более 5 мм. Идентификация же трещин в изделиях толщиной менее 4-5 мм затруднительна и требует дополнительных исследований. Полученные при данных испытаниях результаты будут применены при разработке методики испытаний топливных емкостей из алюминиевого сплава АМг6.

Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Гневко Александру Ивановичу за помощь при проведении исследований.

Литература

1. Бигус Г.А., Даниев Ю.Ф. Техническая диагностика опасных производственных объектов. М.: Наука, 2010. 415 с

2. ГОСТ 25.506-85. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении; Введ. 01.01.85. М.: Изд-во стандартов, 1985. 75 с.

3. ГОСТ 9.903-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание. М.: Изд-во стандартов, 1981. – 21 с.

ОРТОРЕКУРСИВНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Паунов А.К.

Россия, ИМЕТ РАН, 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 $\hat{f}_{n+1} = \frac{(r_n(f), e_{n+1})}{(e_{n+1}, e_{n+1})}$, $r_{n+1} = r_n - \hat{f}_{n+1} e_{n+1}$. Ряд $\sum_{n=1}^{\infty} \hat{f}_n e_n$ называется орторекурсивным разложением элемента f по системе $\{e_n\}_{n=1}^{\infty}$.

Для орторекурсивных разложений так же как и для рядов Фурье остаются верны неравенство Бесселя и равенство Парсеваля [1]. Одним из преимуществ данных разложений является отсутствие необходимости ортогонализации системы перед разложением по ней, что иногда невозможно сделать с нужной точностью [2].

Довольно часто орторекурсивные разложения выгодно рассматривать по переполненным системам для избежания ошибок в вычислениях. В качестве примера такой системы можно рассмотреть систему Фабера-Шаудера со сдвигами [3].

Пусть $H = L^2[0,1]$. Положим $\varphi(x)$ равной 2x на отрезке[0,1/2], 2-2x на отрезке [1/2, 1] (эта функция является порождающей для системы Фабера-Шаудера. Будем считать, что вне отрезка [0,1] функция $\varphi(x)$ равна нулю. Будем рассматривать пачки функций вида $\{\varphi(2^n x - \frac{(j-1)}{2^{n+1}}), j = 0,1,...,2^n\}$ (порядок в каждой пачке может быть разным, например, есть два естественных способа: подряд, и когда сначала идут функции, соответствующие четным j, а затем соответствующие нечетным или можно рассматривать жадные разложения по пачкам). На самом деле n-я пачка является базисом в пространстве ломаных с вершинами в точках вида $\frac{k}{2^{n+1}}$. Для данной системы справедлив следующий результат о сходимости ОРР.

Теорема 1. Для любой функции f из $L^2[0,1]$ ее орторекурсивное разложение по системе, состоящей из подпоследовательности пачек, упорядоченных произвольным способом, сходится к f в метрике L^2.

В случае, когда если раскладываемая функция непрерывна, имеет место усиление теоремы, а именно присутствует сходимость в метрике непрерывных функций.

Орторекурсивное разложение по данной системе выдерживает любое конечное число ошибок, допущенных при вычислении коэффициентов. Системы, обладающие таким свойством, также выдерживают бесконечные количества относительных и абсолютных ошибок из некоторых классов (результат В.В. Галатенко)[2].

Как уже было сказано, бывает удобно рассматривать орторекурсивные разложения по базисам систем вложенных подпространств. В качестве более общего результата для данных систем выступает следующая теорема.

Теорема 2. Пусть $H_1 \subset H_2 \subset H_3 \subset \ldots$ - 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 $\{e_j^i\}_{j=1}^{d_i}$; $c_i = max_{j=1,\ldots d_i} \sum_{k=1}^{d_i - 1} |(e_k^i, e_j^i)| - 1$. 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.

$$\frac{\partial r}{\partial t} = -(r, e_t) e_t;$$

$$r(0) = f;$$

$$(e_t, e_t) = 1.$$

Теорема 3. Пусть E = $\{e_t\}$, t∈Λ - параметризованная система ненулевых векторов.

Пусть $G(x,y) = (e_x,e_y)$; $H(x, y) = (e_x, e_y)\cdot\delta_{x\geq y}$;

$C(x,y) = (\widetilde{e_x})_y$ – функция коэффициентов орторекурсивных разложений векторов e_x по системе E.

Тогда $C = G * (\delta + H')^{-1}$, при условии существования обратного элемента свертки.

Данные результаты вносят вклад в развитие новых методов обработки сигнала и стохастических временных рядов. Непрерывные орторекурсивные разложения являются аналогом классического преобразования Фурье, что позволяет расширить возможности Фурье-анализа, применяя функциональные системы, отличные от тригонометрических.

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.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗОНЫ ПЕРЕХОДА ОТКОЛЬНОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ДЕФОРМАЦИИ

Петров Е.В.

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

Динамическая локализация деформации наблюдается во многих взрывных процессах, таких как сварка взрывом, взрывное компактирование, кумулятивные процессы, проникание снаряда в преграду и т.д. Полосы адиабатического сдвига при взаимодействии твердых тел являются предвестниками разрушения, которые возникают в относительно недеформированном материале. Считается, что они возникают при потере устойчивости пластического течения, которая обязана переходу механической работы деформации в тепло, и сопровождается последующим разупрочнением материала. Совместное рассмотрение структуры материала и волновой картины процесса, которая определяет формирование структуры, позволили установить ряд закономерностей, сопровождающих образование полос локализованной деформации при динамических нагрузках.

Полосы адиабатического сдвига возникают в зоне интерференции волн разгрузки, растяжение в которой не превышает откольной прочности материала. Только в этой области возникает большая деформация, необходимая для зарождения очагов разрушения и дальнейшего развития процесса локализации. Волны разгрузки снижают давление до нуля, и не могут вызвать растяжение.

Зона перехода откольной трещины в полосу локализованной деформации представляет собой сильно деформированный материал, содержащий огромное количество скоплений дислокаций, существенно превосходящее образование дефектов, возникающих во фронте ударной волны.

Характеристика микроструктур после динамической деформации является важным инструментом в развитии понимания природы сдвиговой локализации. В ударных волнах развиваются экстремально высокие скорости деформирования, процесс носит адиабатический характер. Экспериментальное изучение перехода откольных трещин в полосы адиабатического сдвига свидетельствуют, что последние возникают в процессе растяжения, интенсивность которого не превышает динамической прочности материала, и нарушения сплошности не происходит.

В зоне интерференции волн разгрузки создаются условия, где проходит весь цикл эволюции микроструктур от ячеистой структуры за фронтом ударной волны, однородной фрагментации, зарождения пор, их роста и слияния до создания мелкозернистой критической фрагментированной структуры, предшествующей макроскопическому разрушению.

Микроструктура в медном образце характеризуется высокой степенью деформации, и наличием огромного количества микропор, являющихся зародышами очагов разрушения. Выявить зеренную структуру в зоне интерференции волн разгрузки не удается.

Микроструктура стального образца в полосах локализованной деформации становится белой при травлении. Считается что, "белотравленные" полосы являются результатом фазового перехода α-Fe в аустенит, которые содержат тонкие равноосные зерна [1]. Расширенная отражательная

способность обязана, видимо, очень малому размеру зерен мартенсита и повторному растворению карбидов в полосе.

Наличие высокой плотности скоплений дислокаций, возникающих в зоне интерференции волн разгрузки непосредственно в процессе деформирования, а также микронный размер большинства очагов разрушения предполагают, что в поликристаллическом материале мелкие очаги микронного размера зарождаются на скоплениях дислокациях.

Автор выражает благодарность в.н.с., д.ф.-м.н. Буравовой С.Н. и с.н.с. Беликовой А.Ф. за помощь в выполнении работы.

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

Литература:

1. Беликова А.Ф., Буравова С.Н., Петров Е.В. Локализация деформации при динамических нагрузках / ЖТФ, 2013. т.83. №8. С. 68-75.

ДВУХТЕМПЕРАТУРНАЯ АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕКОВ ТЯЖЁЛЫХ ИОНОВ В UO_2

Писарев В.В.

Россия, Объединённый институт высоких температур РАН, pisarevvv@gmail.com

Разработана модель для молекулярного моделирования двухтемпературной релаксации в треках тяжёлых ионов в диоксиде урана. Ионная подсистема моделируется методом классической молекулярной динамики, для описания возбуждённых электронов используется модель сплошной среды. Передача энергии между электронной и ионной подсистемами реализуется через термостат Ланжевена, параметры которого зависят от локальной электронной температуры. Также учитывается влияние неоднородности электронного давления на динамику ионов.

Пролёт тяжёлого иона моделируется заданием начального профиля элекронной температуры, затем в МД моделировании исследуется релаксация этого профиля. Показано, что в объёме диоксида урана образование треков происходит за счет плавления и рекристаллизации вещества в области около траектории иона. Трек представляет собой область повышенной концентрации дефектов. При пролёте иона вблизи поверхности трек может образовываться за счёт деформации поверхности на нанометровом масштабе. Показано, что эффекты электронного давления играют существенную роль в формировании поверхностного трека.

Показано, что в такой модели порог образования поверхностных треков снижается по сравнению с объёмными треками, что соответствует экспериментальным наблюдениям [1].

Благодарности. Автор выражает благодарность научному консультанту к.ф.-м.н. Старикову С.В. за помощь в разработке и тестировании представленной модели.

1.Hj. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 166-167 (2000), P. 920-926.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРИДОВ ТИТАНА В ТИТАНОВОЙ МАТРИЦЕ В РАМКАХ МОДЕЛИ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АССОЦИАТОВ

Полетаев Д.О.

Россия, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, darken_rhal@mail.ru

В технически чистом титане может содержаться до 0.015 % (весовых) водорода [1]. В то же время, предел растворимости водорода в матрице ГПУ титана достаточно мал и составляет не более 0.143 % (весовых) при температуре эвтектоидной реакции (300° С) и не более 0.0008 % при комнатной температуре [2]. Это приводит к образованию гидридов титана в титановой матрице, которые могут оказывать сильное влияние на механические свойства конечного титанового изделия.

Гидриды титана имеют общую формулу TiH_x ($1 \le x \le 2$) и могут иметь три структуры: δ-фаза на основе ГЦК решетки титана и две фазы на основе ГЦТ решетки титана (γ-фаза, $c/a>1$, и ε-фаза, $c/a<1$) [3,4]. Атомы водорода в этих фазах занимают тетраэдрические междоузлия соответствующих решеток. Фазовые переходы между γ-, δ- и ε- фазами могут быть инициированы как изменением

температуры, так и изменением содержания водорода в этих фазах [5]. Содержание водорода в γ- и δ-фазах также может оказывать влияние на механические свойства этих фаз [6]. Таким образом, для прогноза влияния водорода на механические свойства титана важно знать какие фазы TiH_x будут выделяться из твердого раствора.

Недавние исследования “из первых принципов” [6] показали, что образование всех указанных фаз гидридов титана, независимо от их стехиометрического состава, являются энергетически выгодным по отношению к ГПУ титану и молекулярному водороду в газообразном состоянии. Однако растворенный в технически чистом титане водород находится в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях ГПУ решетки, а не в газообразном состоянии. Поэтому, если рассматривать выделение гидридов титана из твердого раствора, энергетическую выгодность их образования следует рассчитывать по отношению к ГПУ титану и атому водорода, растворенному в матрице титана по типу внедрения. Поскольку энергии образования фаз гидридов титана из твердого раствора ранее не рассчитывались, остается открытым вопрос о том, выделение каких фаз TiH_x из твердого раствора водорода в ГПУ титане является наиболее энергетическим выгодным процессом при различных температурах.

В данной работе впервые в рамках модели разбавленных твердых растворов ассоциатов [7], основанной на законе действующих масс и использующей энергии образования фаз TiH_x из твердого раствора внедрения, были построены температурные зависимости вероятностей выделения фаз TiH_x с наиболее энергетически выгодными конфигурациями атомов и соотношениями c/a в интервале температур 0-1156 K. Энергии образования фаз из твердого раствора внедрения водорода в ГПУ титане, наиболее энергетически выгодные конфигурации атомов водорода в этих фазах, а также оптимальные соотношения c/a для каждой конфигурации находились с помощью расчетов "из первых принципов". Расчеты "из первых принципов" проводились при T=0 K в программном пакете ABINIT [8] в рамках теории функционала электронной плотности с использованием PAW-потенциалов (Projector augmented-wave) для титана и водорода и GGA (generalized gradient approximation) приближения для обменно-корреляционой энергии. Наборы k-точек в зоне Бриллюэна и условие обрезания базиса (параметр ecut=700 эВ в пакете ABINIT) подбирались так, чтобы ошибка в расчете полной энергии не превышала 1 мэВ/атом.

Расчеты "из первых принципов" показали, что выбор начала отсчета для энергии атома водорода оказывает сильное влияние на энергии образования фаз. Энергии образования фаз TiH_x по отношению к титану и молекулярному водороду зависят больше от стехиометрического состава, чем от конфигурации атомов [6], и уменьшаются при увеличении концентрации водорода в фазах, т.е. наиболее энергетически выгодно образовываться фазе TiH_2. В то же время, энергии образования фаз TiH_x из твердого раствора внедрения зависят главным образом от конфигураций атомов водорода в фазах, но не от их стехиометрического состава.

Анализ построенных температурных зависимостей показал, что при температурах от 0 до 50 K наибольшую вероятность выделения из твердого раствора имеет фаза TiH, а при температурах выше 50 K – фаза TiH_2. При температурах, близких к температуре полиморфного превращения титана (1156 K), почти весь водород переходит в твердый раствор и вероятность выделения всех фаз приближается к нулю.

Результаты работы могут быть использованы при разработке рекомендаций по проведению термообработки α-сплавов титана, содержащих водород, в целях повышения их механических свойств и термостабильности структуры.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность заведующему лабораторией теоретических исследований и компьютерного моделирования, доктору физико-математических наук Липницкому Алексею Геннадьевичу и аспирантам Аксенову Дмитрию Александровичу и Во Зуй Дату.

Литература

1. Davis J.R. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. Asm Intl, 1990. Vol. 2.

2. Tal-Gutelmacher E., Eliezer D. Hydrogen-Assisted Degradation of Titanium Based Alloys // Mater. Trans. 2004. Vol. 45, № 5. P. 1594–1600.

3. Xu Q., Van der Ven A. First-principles investigation of metal-hydride phase stability: The Ti-H system // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76, № 6. P. 064207.

4. Wang K. et al. Thermodynamic description of the Ti–H system // Calphad. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 34, № 3. P. 317–323.

5. Liang C.P., Gong H.R. Fundamental mechanism of tetragonal transitions in titanium hydride // Mater. Lett. Elsevier, 2014. Vol. 115. P. 252–255.

6. Liang C.P., Gong H.R. Atomic structure, mechanical quality, and thermodynamic property of TiHx phases // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, № 4. P. 043510.

7. Aksyonov D.A., Lipnitskii A.G., Kolobov Y.R. Ab initio study of Ti–C precipitates in hcp titanium: Formation energies, elastic moduli and theoretical diffraction patterns // Comput. Mater. Sci. 2012. Vol. 65. P. 434–441.

8. Gonze X. et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project // Comput. Mater. Sci. 2002. Vol. 25, № 3. P. 478–492.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАМОРФНЫХ HEMT-НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР С НАПРЯЖЁННОЙ КВАНТОВОЙ ЯМОЙ InAlAs/InGaAs/InAlAs МЕТОДОМ КАРТОГРАФИРОВАНИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Пушкарёв С.С.

Россия, Институт СВЧ полупроводниковой электроники РАН, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», s_s_e_r_p@mail.ru

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия является высокоэффективным методом анализа тонкоплёночных эпитаксиальных структур, в частности, гетероструктур для транзисторов с высокой подвижностью электронов (high electron mobility transistor, *HEMT*). Она требует рентгеновского излучения, как можно более близкого к плоской волне; в дифрактометре Ultima IV (Rigaku), используемом в настоящей работе, это достигается фокусировкой параболическим зеркалом расходящегося пучка, проходящего затем через монохроматор Ge (2 2 0).

Высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия позволяет определить параметры кристаллической решётки в различных направлениях по угловым положениям рефлексов на кривых дифракционного отражения (КДО), снятых в режиме ω/2θ-сканирования, причём необходимо использовать как симметричные, так и асимметричные отражающие плоскости (здесь ω – угол между отражающей плоскостью и падающим пучком, а 2θ – угол между падающим и отражённым пучками). Кривые дифракционного отражения, снятые в режиме ω-сканирования, несут в себе информацию о мозаичности эпислоя и о насыщенности его дислокациями [1].

Карты рассеяния рентгеновского излучения на образце (КР) не только сочетают в себе достоинства кривых дифракционного отражения в режимах ω/2θ- и ω-сканирования, но и несут принципиально новую информацию о кристаллической структуре образца, в частности, о разориентации эпитаксиальных слоёв друг относительно друга. Наиболее информативны КР, построенные в координатах обратного пространства: (q_y, q_z), где q_y – компонента вектора рассеяния вдоль поверхности гетероструктуры, а q_z – вдоль нормали к ней. КР в обратном пространстве от асимметричной отражающей плоскости позволяет увидеть степень релаксации упруго деформированного слоя.

HEMT-наногетероструктуры с высокой мольной долей индия в активной области ($x > 0.3$) выращиваются с помощью метаморфной технологии. Кроме того, квантовая яма (КЯ) может быть псевдоморфно напряжена относительно ограничивающих её барьеров. Это позволяет ещё на $x \sim 0.1$–0.2 увеличить мольную долю индия в КЯ без наращивания метаморфного буфера, то есть с экономией временных и материальных ресурсов.

Целью настоящей работы является измерение карт рассеяния рентгеновских лучей в угловых координатах (2θ, ω) и в обратном пространстве для эпитаксиальных метаморфных *HEMT*-наногетероструктур $In_xAl_{1-x}As/In_yGa_{1-y}As/In_xAl_{1-x}As$ и определение по ним таких характеристик кристаллической структуры, как латеральные и нормальные параметры решётки, упругие деформации, разориентация слоёв. Исследуемые метаморфные *HEMT*-наногетероструктуры (далее – образцы) были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Riber Compact 21T 3-5 на подложках InP и включали в себя псевдоморфно напряжённую КЯ $In_{0.81}Al_{0.19}As/In_{0.90}Ga_{0.10}As/In_{0.81}Al_{0.19}As$ (образец 155) и $In_{0.84}Al_{0.16}As/InAs/In_{0.84}Al_{0.16}As$ (образец 164).

КДО для отражения (4 0 0) в режиме ω/2θ-сканирования образца 164 была измерена с щелью Соллера 0.11 мм перед детектором. Осцилляций, характерных для псевдоморфных *HEMT*-наногетероструктур [1], а также возможных для метаморфных слоёв [2], не наблюдается. Это может объясняться непланарностью гетерограниц образцов, обладающих характерным поперечно-полосатым рельефом [3]. В дальнейшем образцы исследовались с помощью измерения КР с щелью Соллера 0.5 мм перед детектором.

На КР (рис. 1) виден длинный платообразный рефлекс от метаморфного буфера, а также в общем случае четыре более узких и интенсивных рефлекса: от подложки InP (A), барьерного слоя (B), инверсной ступени (C) и квантовой ямы (D).

Разориентация рассогласованного с подложкой эпитаксиального слоя относительно подложки является, наряду с образованием дислокаций, следствием релаксации накопленных упругих напряжений. В работе [4] показано, что угол разориентации эпитаксиального слоя с градиентом рассогласования параметров решётки (метаморфного буфера), во-первых, увеличивается с ростом толщины слоя, во-вторых, зависит от профиля состава метаморфного буфера. В настоящей работе с помощью вращения образца в горизонтальной плоскости был определён угол разориентации барьерного слоя InAlAs относительно подложки, он составляет $\delta \sim (0.06 \pm 0.01)°$. Эта величина существенно меньше данных, приведённых в работе [2], где $\delta \sim 0.64–1.35°$. Вероятное объяснение заключается в том, что в работе [2] исследовались гетероструктуры с бóльшим градиентом и перепадом состава.

Псевдоморфно деформированная квантовая яма исследуемых образцов проявляется на КР в виде длинного и малоинтенсивного рефлекса D. На КР в координатах обратного пространства (q_x, q_z), данный рефлекс ориентирован вдоль оси q_z (с учётом разориентации эпитаксиального слоя), что свидетельствует о псевдоморфно деформированном состоянии КЯ: латеральный параметр решётки КЯ совпадает с латеральным параметром решётки барьеров, а в нормальном направлении кристаллическая структура КЯ сильно вытянута. Заметим, что при измерении традиционных КДО в режиме ω/2θ-сканирования для асимметричного отражения (4 2 2) рефлекс D не удаётся зарегистрировать, поскольку он наблюдается при $\omega \sim 0.1–0.7°$, а КДО снимается при $\omega = 0°$. Инверсная ступень также находится в псевдоморфно деформированном (полностью напряжённом) состоянии, о чём свидетельствует ориентация соответствующего рефлекса на КР в обратном пространстве.

В таблице 1 приведены номинальные и экспериментально определённые значения состава тех слоёв *HEMT*-наногетероструктур, которые соответствуют рефлексам B, C, D. Из сопоставления этих данных видно, что технология весьма точно обеспечивает получение заданных составов. Также в таблице приведены экспериментально определённые значения латеральной упругой деформации $\varepsilon_{\|} = (a - a^R)/a^R$, где a^R – полностью релаксированный параметр решётки.

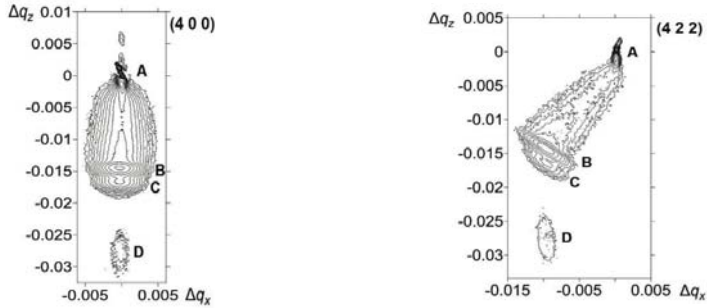


Рис. 1. КР в обратном пространстве для отражений (4 0 0) и (4 2 2) от образца 164

Образец	Рефлекс	x ($In_xGa_{1-x}As$ либо $In_xAl_{1-x}As$)		$\varepsilon_{\|}$
		Номинальн.	Эксперим.	
155	B	0.81	0.80	–0.002
	D	0.90	0.86 ± 0.02	–(0.006 ± 0,002)
164	B	0.84	0.83	–0.001
	C	0.86	0.85	–0.002
	D	1.00	0.98 ± 0.01	–(0.010 ± 0.001)

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю М.М. Грехову, а также И.С. Васильевскому и А.Н. Винниченко (НИЯУ МИФИ), вырастившим наногетероструктуры и предоставившим их для исследования. Работа поддержана Фондом поддержки образования и науки имени члена-корреспондента РАН В.Г. Мокерова.

1. И.С. Васильевский, Г.Б. Галиев, Е.А. Климов *и др.* // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, вып. 9. – С. 1102–1109.

2. В.И. Пунегов, Н.Н. Фалеев // Физика твёрдого тела. – 1995. – Т. 38, № 1. – С. 255–263.

3. Г.Б. Галиев, И.С. Васильевский, Е.А. Климов *и др.* // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, вып. 7. – С. 909–916.

4. D. Lee, M.S. Park, Z. Tang *et. al.* // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 063523.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭПР СВЕРХГЛУБИННЫХ АЛМАЗОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ SAO LUIS (БРАЗИЛИЯ)

Рахманова М.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, rakhmanova_m@mail.ru

Объектом настоящего исследования методами фотолюминесценции и ЭПР послужили алмазы из месторождения Сао-Луис (Sao Luis), Бразилия. В общей сложности изучено 87 образцов. Фотолюминесцентные исследования включали в себя регистрацию спектров при различных длинах волн возбуждения как целых образцов (44 шт.), так и пластинок, приготовленных из этих и дополнительных кристаллов. Как следует из ИК данных, в большинстве изученных кристаллов общее содержание азота не превышает 50 ppm, при этом в этих образцах не редки зоны, близкие к типу IIa. Преобладающей формой агрегирования азота является B комплекс, образованный четырьмя атомами азота в первой координационной сфере вакансии. Часто наблюдаемым центром в ИК спектрах также является водородный центр, проявляющийся наиболее интенсивной линией в области 3107 см-1. Спектры фотолюминесценции были записаны при температуре 80K с возбуждением длинами волн 313, 473 и 532 нм. Наличие центров 4907, H3 и H4 в спектрах ФЛ означает, что кристаллы подвергались пластической деформации. То, что кристаллы алмаза подвергались пластической деформации, подтверждается также тем, что во всех кристаллах наблюдаются одновременно N_{3V} и 4907 центры. Ранее было показано, что при пластической деформации центры B1 разрушаются на центр N_{3V} и донорный азот (P1). Проявление азот-вакансионных центров в спектрах ФЛ, может быть результатом взаимодействия их с вакансиями, образующимися в процессе пластической деформации, но более вероятен процесс облучения в земной коре, т.к. в спектрах ФЛ регистрируется центр GR1 от вакансий V^o. Для данных образцов в спектрах ФЛ характерны системы 536, 576, 588.5 и 612.4 нм (Рис.1, 2). Для БФЛ 576 нм наблюдаются фононные полосы 44, 90, 128, 137, 155 мэВ с резким обрывом в районе рамановской частоты 165 мэВ, ограничивающим однофононную область спектра. Колебательная структура за ее пределами обусловлена взаимодействием с фононами энергии 172, 206 и 222 мэВ. Особенности структуры возникают при взаимодействии с квазилокальным колебанием (44 мэВ) и с собственными колебаниями кристаллической решетки алмаза из первой зоны Бриллюэна: K_3 (93 мэВ), L_1 (128 мэВ), K_4 (139 мэВ), L_2 (154м эВ) и Γ_{25} (165м эВ).

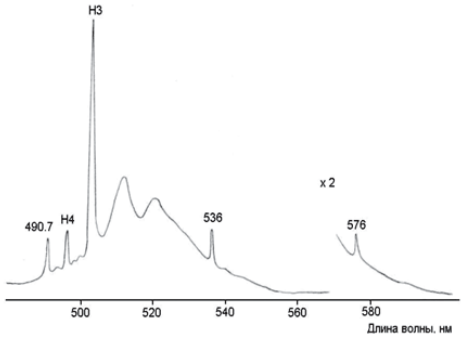


Рис.1. Спектр ФЛ кристалла С-2 при λ возб 313 нм

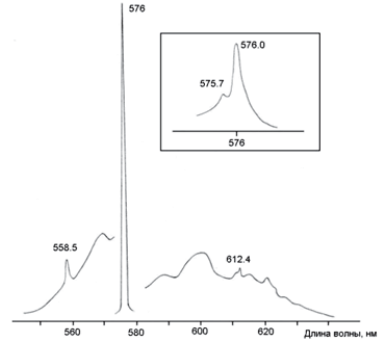


Рис.2. Спектр ФЛ кристалла С-2 при λвозб 532 нм

Наблюдаемые центры в спектрах ФЛ 588.5 и 612.4 нм изучены в литературе слабо. Колебательная структура центра 588.5нм обусловлена взаимодействием чисто электронного перехода с квазилокальным колебанием 40мэВ, который, как правило, указывает на присутствие в центре вакансии, и с акустическими кристаллическими колебаниями 68, 111 и 140 мэВ из первой зоны Бриллюэна (L_3, W_2, K_4, соответственно). Отжиг кристаллов при 900ºС не приводит к исчезновению центра. В литературе сообщается, что центр разрушается при HPHT обработке при относительно низких температурах, которые соответствуют области стабильности NV центров. БФЛ 612.4 нм сопровождается колебательной структурой, образованной взаимодействием с фононами 38 и 78 мэВ. Мы не смогли установить четкой зависимости проявления центра в спектрах ФЛ от содержания азота и его агрегатных состояний в кристаллах. Центр отжигается при температурах 2000ºС и выше.

Для части кристаллов из данной серии (близких к типу IIa) был обнаружен характерный спектр ЭПР в виде одиночной линии с g-фактором 2.00285 (центр Br1). Проведенные эксперименты по облучению электронами и отжигу кристаллов с центром Br1 при температурах отжига 500, 700 и 900°C показали, что этот центр устойчив к отжигу в этом температурном интервале и не взаимодействует с радиационными дефектами. Сопоставление с данными по ФЛ показывает, что регистрация в спектрах ЭПР центра Br1 коррелирует с оптической системой 558.5 нм. Отсутствие СТС от ^{13}C и изотропный g-фактор, характерный для оборванной углеродной связи, дает основание предположить, что наблюдаемый центр обусловлен оборванными углеродными связями в ядре дислокаций.

Сверхглубинные алмазы из месторождения Sao Luis имеют сложную историю роста, отражающую их образование в несколько этапов. Предельно высокая степень агрегации азота является следствием их сверхглубинного образования при высоких температурах, а пластическая деформация данных алмазов обусловлена воздействием внешних напряжений возникших в постростовой период.

Автор благодарит научного руководителя д.ф.-м.н. В.А. Надолинного и О.П. Юрьеву за руководство и помощь при выполнении работы, а также Д.А. Зедгенизова за предоставление образцов. Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта №16 «Суперглубинные алмазы: источник информации о составе и динамических процессах в переходной зоне и нижней мантии».

АНАЛИЗ ФОРМ ПРИСУТСВИЯ КИСЛОРОДА В НАНАОПРОШКАХ КАРБИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ФРАКЦИОННОГО ГАЗВОГО АНАЛИЗА

Румянцев Б.А.

Россия, ИМЕТ РАН, rumin_@mail.ru

Карбид титана получил широкое распространение в виде износостойких покрытий при получении твердых сплавов, в качестве наполнителя для армирования матрицы композиционных материалов, в спеченном пористом виде для фильтрации расплавов металлов, агрессивных жидкостей и газов, и т.д

В основном карбид титана получают и применяют в дальнейшем в виде порошков различной крупности. При этом основной примесью, значительно влияющей на свойства порошка карбида титана, является кислород, который в несколько раз может превышать суммарное содержание всех остальных примесей. Источниками кислорода для порошков TiC являются технологическая и окружающая атмосферы при получении, а также окисление поверхности при пассивации, размола и хранении. Таким образом, актуальным становиться анализ содержания кислорода и определение форм его присутствия в порошках карбида титана.

Проведено исследование содержания и форм присутствия кислорода в нанопорошках карбида титана TiC, полученных методом гидридно-кальциевого восстановления из оксидов. Кислород, содержащийся в порошке, качественно и количественно разделён на: кислород в виде адсорбированной воды; кислород в форме органических соединений на поверхности; кислород в составе окисленной поверхности нанопорошка карбида; кислорода, растворенный в решетки TiC в виде сложных оксикарбидов. Выполнен фракционный газовый анализ углерода в нанопорошках карбида титана. Выявлено влияние температуры синтеза нанопорошков на средний размер частиц и на содержание кислорода.

Научный руководитель работы – Григорович К.В.

МЕЖАТОМНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ ТРЕХ-ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ВАНАДИЯ

Савельев В.Н.

Россия, Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, firesnake21@mail.ru

В последние десятилетия возрастает число исследований материалов с использованием методов компьютерного моделирования на основе классических потенциалов взаимодействия между атомами, что позволяет получать детальную информацию о характеристиках процессов в материалах в

дополнении к результатам экспериментальных исследований. Современные тенденции в построении потенциалов сосредоточены на все более точном описании угловых зависимостей между атомными связями, что является особенно важным при моделировании наноматериалов из-за увеличения ковалентной составляющей химической связи при уменьшении размеров систем.

Большинство современных подходов к описанию угловых зависимостей основаны на модельном задании эффективных трех-частичных взаимодействий, таких как модель взаимодействий Стиллинджера-Вебера и модифицированный метод погруженного атома (ММПА), предложенный Баскесом [1]. Однако модельный вид ограничивает возможности трех-частичных вкладов в описании взаимодействий между атомами. С этим могут быть связаны значительные отклонения рассчитанных с такими потенциалами значений характеристик материалов от экспериментальных данных. Так, не смотря на учет угловых зависимостей, до настоящего времени не достигнуто хорошее воспроизведение характеристик тугоплавких металлов. Например, рассчитанная недавно методом ММПА температура плавления молибдена на 320 К превышает экспериментальное значение [2].

В данном докладе представлен новый подход к построению классических потенциалов межатомных взаимодействий, в котором достигнуто последовательное увеличение точности описания вклада эффективных трех-частичных взаимодействий без привлечения моделей химической связи. Сумма многочастичных вкладов более высокого порядка описывается в рамках приближений, аналогичных методу погруженного атома (МПА). Предложенный подход включает модели Стиллинджера-Вебера и МПА как частные случаи. В рамках нового подхода построены потенциалы межатомных взаимодействий для тугоплавкого металла ванадия. Потенциалы воспроизводят основные характеристики металла (постоянную равновесной ОЦК решетки, модули упругости, энергии образования и миграции вакансии, уравнение состояния, дисперсионные зависимости частот фононов, теплоту плавления и температуру плавления) в хорошем согласии с известными экспериментальными данными. При этом в хорошем согласии с результатами расчетов методом функционала плотности описываются характеристики модельных атомных конфигураций: энергии и силы в модельных системах, содержащих собственные точечные дефекты; свободные поверхности ОЦК решетки с низкими индексами Миллера; уравнения состояния модельных A15, C32, ГЦК, идеальной ГПУ и простой кубической решеток; энергии модельных решеток, деформированных согласно тетрагональному, тригональному, орторомбическому и гексагональному путям переходов между различными кристаллическими решетками при постоянном объеме, а также переход из ОЦК в ромбоэдрическую фазу при давлении, наблюдаемый экспериментально [3]. Описание большого числа модельных систем обеспечивает переносимость потенциалов на различные атомные конфигурации. Корректное представление трех-частичных вкладов делает предложенный подход универсальным для описания межатомных взаимодействий в материалах с ковалентным характером химической связи и может использоваться для моделирования систем различной размерности от нанокластеров до объемных кристаллов.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору физико-математических наук Липницкому Алексею Геннадьевичу, результаты которого использовались в работе.

Литература

M. Baskes //Phys. Rev. B46, 2727 (1992)
H. Park et al. //Phys. Rev. B85, 214121 (2012)
Y. Ding, R. Ahuja, J. Shu et al. //Phys. Rev. Lett. 98, 085502 (2007)

ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ МОНОКРИСТАЛЛА СПЛАВА ПО УПРУГОЙ АНИЗОТРОПИИ ТЕКСТУРИРОВАННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛА

Санькова С.В.

Украина, Южно-украинский национальный педагогический университет, им. К.Д. Ушинского, sankova_1986@mail.ru

Постоянные упругости монокристаллов входят во все уравнения физики и механики деформируемых твердых тел. Постоянные упругости определяются с помощью соответствующих экспериментов на монокристаллах, получение которых нужных размеров для сплавов связано с техническими трудностями. Упругая анизотропия свойств поликристалла определяется свойствами монокристаллов и кристаллографической текстурой. Если известна связь между упругими свойствами

поликристаллов и его текстурой, то это дает возможность определить упругие постоянные монокристалла или их комбинации.

Целью данной работы является определение комбинаций упругих постоянных монокристалла сплава магния с цинком, цирконием и редкоземельными металлами (РЗМ) ZE10 (Mg-1,3% Zn-0,15% Zr, 0,2% РЗМ, в основном церий) по данным анизотропии модуля Юнга и интегральным характеристикам текстуры (ИХТ) листового поликристалла вышеупомянутого сплава.

Такие характеристики представляют собой определенные комбинации направляющих косинусов, усредненных согласно закону распределения кристаллов по ориентациям, и поэтому могут быть названы интегральными [1]:

$$I_1^{(h)} = \left\langle \alpha_{13}^2 \right\rangle, I_2^{(h)} = \left\langle \alpha_{23}^2 \right\rangle, I_3^{(h)} = \left\langle \alpha_{33}^2 \right\rangle, I_4^{(h)} = \left\langle \alpha_{13}^4 \right\rangle, I_5^{(h)} = \left\langle \alpha_{23}^4 \right\rangle, I_6^{(h)} = \left\langle \alpha_{13}^2 \alpha_{23}^2 \right\rangle. \quad (1)$$

Для орторомбических поликристаллических материалов с гексагональной решеткой ИХТ можно найти [1] усреднением комбинаций направляющих косинусов оси *C* гексагональной кристалла по отношению к системе координат образца. Осями координат этой системы являются направление прокатки (НП), поперечное направление (ПН) и нормальное направление (НН) к плоскости листа. Только пять ИХТ являются независимыми для текстур листовых гексагональных поликристаллических материалов, потому что $I_1 + I_2 + I_3 = 1$.

Усреднение может быть выполнено с помощью прямой полюсной фигуры (ПФ) изотропной плоскости кристалла. Для гексагонального металла, это может быть ПФ {0002}. Тогда (1) имеет вид [1]

$$\left.\begin{aligned} I_1 &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin^3\alpha\cos^2\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta;\ I_2 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin^3\alpha\sin^2\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta \\ I_3 &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin\alpha\cos^2\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta;\ I_4 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin^5\alpha\cos^4\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta \\ I_5 &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin^5\alpha\sin^4\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta;\ I_6 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} \sin^5\alpha\cos^2\beta P_{(0002)}(\alpha,\beta)d\alpha d\beta \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Известно, что листовые поликристаллы, подверженные прокатке, обладают орторомбической симметрией. Оси координат орторомбического квазимонокристалла выбирают совпадающими с НП, ПН и НН. Тогда анизотропия свойств четвертой тензорной размерности, например, для модуля Юнга, запишется в виде [1]:

$$E(\varphi) = \left[s_{11} + 2\left(s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2}s_{44} \right)\psi_2^T(\varphi) + \left(s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44} \right)\psi_4^T(\varphi) \right]^{-1} \quad (3)$$

где

$$\psi_2^T(\varphi) = I_1^{(h)}\cos^4\varphi + I_2^{(h)}\sin^4\varphi + \frac{1}{4}\left(I_1^{(h)} + I_2^{(h)}\right)\sin^2 2\varphi, \quad (4)$$

$$\psi_4^T = I_6^{(h)}\cos 4\varphi + I_4^{(h)}\sin 4\varphi + 1{,}5I_5^{(h)}\sin 2\varphi. \quad (5)$$

Индекс (*h*) определяет принадлежность ИХТ к гексагональной симметрии. Функции и не зависят от свойств конкретного кристалла. Они определяют только текстуру листьев и вместе с характеристиками монокристаллов входят в выражения для анизотропии свойств, поддающихся тензорному описанию. Эти функции фактически описывают анизотропию орторомбических листовых поликристаллов с гексагональной структурой монокристаллов.

Для определения анизотропии модуля Юнга из листа исследуемого сплава вырезали 7 прямоугольных образцов размером 100 × 10 мм через каждые 15° от НП до ПН. Модуль Юнга определяли динамическим методом по частоте собственных колебаний плоского образца [2]. Ошибка не превышала 1%.

Далее полученную зависимость обратной величины модуля Юнга 1/E (φ) от угла к НП листа представили в виде ряда Фурье с четными гармониками A_0, A_2, A_4. Коэффициенты Фурье связаны с упругими постоянными монокристалла s_{ij} и их комбинациями [3]:

$$s_{11} = A_0 - \frac{A_2(I_1 + I_2)}{I_1 - I_2} + 4\frac{A_4(I_6 - I_4)(I_1 + I_2)}{(I_1 - I_2)(I_4 + I_6 - 6I_5)} - 3\frac{A_4(I_4 + I_6 + 2I_5)}{(I_4 + I_6 - 6I_5)} \quad (6)$$

$$s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2}s_{44} = \frac{2A_2}{I_1 - I_2} - 8A_4\frac{I_6 - I_4}{(I_1 - I_2)(I_4 + I_6 - 6I_5)} \quad (7)$$

$$s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44} = \frac{8A_4}{\left(I_4 + I_6 + 6I_5\right)}. \quad (8)$$

Вышеупомянутые ИХТ нами были рассчитаны по (2) из прямой полюсной фигуры {0002}, полученной рентгеновским методом (рисунок).

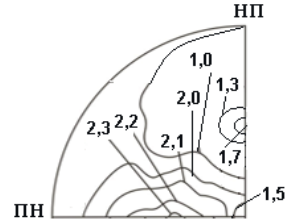


Рис. Полюсная фигура {0002} листа сплава ZE10.

Значение рассчитанных нами ИХТ составили:

$$I_1 = 0{,}235;\ I_2 = 0{,}306;\ I_3 = 0{,}459;\ I_4 = 0{,}117;\ I_5 = 0{,}163;\ I_6 = 0{,}042. \quad (9)$$

По вышеуказанным формулам (3) - (8) и ИХТ (89) рассчитали соответствующие упругие постоянные и их комбинации для монокристалла исследуемого сплава ZE10. Соответствующие значения сопоставили

$$(S_{11} = 2{,}29\cdot 10^{-11};\ s_{13} - s_{11} + \frac{1}{2}s_{44} = 9{,}44\cdot 10^{-14};\ s_{33} + s_{11} - 2s_{13} - s_{44} = -2{,}02\cdot 10^{-12})\ \text{Па}^{-1}.$$

По полученным значениям рассчитали анизотропию модуля Юнга листа сплава. В таблице представлены экспериментальные E_e и расчетные E_p результаты.

Угол с НП, град.	0	15	30	45	60	72	90
E_e, ГПа	42,9	43,3	43,7	44,1	43,9	43,4	43,0
E_p, ГПа	42,8	43,0	43,5	43,8	43,5	43,1	42,8
$\Delta E/E_e$, %	0,26	0,61	0,37	0,70	0,80	0,78	0,41

Как видно, согласие с экспериментальными данными оказалось вполне удовлетворительным.

Литература

1. Брюханов А.А. Интегральные характеристики текстуры кубических и гексагональных металлов / А.А. Брюханов, А.Р. Гохман // Ред. журн. "Изв. вузов. Физика". - Томск, 1985. - 36 с. - Деп. в ВИНИТИ 29.01.85, N3569-85 Деп.

2. Глаговский Б.А. Низкочастотные акустические методы в машиностроении. / Б.А. Глаговский, И.Б. Московеноко – М.: Машиностроение, 1977. - 235 с.

3. Брюханов А.А., Н.А. Волчок, Т.С. Совкова Влияние холодной прокатки от характеристик текстуры и анизотропии свойств альфа - сплава Ti-3Al-1, 5V / А.А. Брюханов, Н.А. Волчок, Т.С. Совкова // Материалы. – 2010. – № 4. – С. 9-14.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н., проф. кафедры физики Южно-украинского национального педагогического университета им. К.Д. Ушинского Шкатуляк Наталье Михайловне, а также д.ф.-м.н., проф. Усову Валентину Валентиновичу за помощь в анализе результатов и полезные дискуссии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БАРИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Северова В.М.

Россия, ИМЕТ РАН, lerka91@gmail.com

Модифицирование стали комплексными сплавами, содержащими химически активные элементы – магний, кальций, барий, редкоземельные металлы и др., является одним из эффективных способов улучшения качества. Из элементов II группы таблицы Д.И. Менделеева барий имеет максимальную реакционную способность. Раскисление кальцием и барием целесообразно не только для удаления кислорода. При обработке металла кальцием или барием будет протекать и эффективная десульфурация. Для случая раскисления железа барием, оптимальная концентрация бария равна $5{,}3\cdot 10^{-3}$%.При проведении данных работ необходимо аналитическое обеспечение.

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Метод АЭС с ИСП является наиболее перспективным для определения бария, в плане чувствительности, избирательности и метрологических характеристик. Выбраны оптимальные аналитические параметры определения бария: длина волны, мощность, расходы аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора. Выбор аналитических длин волн включает рассмотрение тех спектральных линий, которые обеспечивают подходящие пределы обнаружения и требуемый минимум поправок на фон и перекрывание спектральных линий. В таблице 1 представлены характеристики аналитических линий для определения бария. Наиболее чувствительной и избирательной оказалась λ_{Ba}=455,403нм. Изучено влияние матричного элемента (железа) и способы его устранения.

Для выполнения элементного анализа данным методом необходимо переведение анализируемых образцов в раствор. Стали достаточно легко растворяются в хлороводородной или азотной кислотах. Барий переходит при этом в сульфат ($BaSO_4$), который является одним из самых трудно вскрываемых соединений. Предложены схемы переведения проб в раствор как с применением закрытых систем (микроволновая печь Марс 5(CEM Corporation, США) при различных режимах (P, T)), так и в открытых сосудах разнообразными смесями кислот. Изучена степень извлечения $BaSO_4$ в зависимости от природы растворителя и времени обработки. Сульфат бария частично растворялся в смесях кислот в течение 40 минут при температуре 210^0С. Наиболее эффективным оказался классический метод переведения сульфата бария в раствор: сплавление образцов с солями щелочных металлов. При этом ухудшаются пределы обнаружения элементов, так как присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических сигналах определяемых элементов.

Таблица 1

Характеристики аналитических линий бария

Длинна волны (нм)	Предел обнаружения (ppb)	Тип	Интенсивность	Мешающие элементы
230,424	4,8	II	503570	Ir, Mo, Co,Pt, Te, Pb
233,527	4,3	II	480000	W, Hf, Rh, Ir, Nb, Pt
413.066	2.0	II	420000	Ce
455,403	0,20	II	300000	Ce, Mo, Dy

Таблица 2

Результаты определения бария при использовании различных способов растворения сплавов

Метод вскрытия проб	Смеси для растворения	Условия растворения	Содержание Ba, %	S_r
Растворение в открытых сосудах	10 % HCl	Нагревание в термостойкой стеклянной посуде	0,0012	0,2
	10 % HNO_3		0,0012	0,2
	$HCl_{конц}$		0,0011	0,2
	$HNO_{3\,конц}$		0,0013	0,2
	50 % HCl		0,0012	0,2
	50 % HNO_3		0,0011	0,2
	$HCl_{конц}$ +H_2O_2		0,0012	0,2
	$HNO_{3конц}$ +H_2O_2		0,0012	0,2
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (1:3)		0,0011	0,2
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (3:1)		0,0013	0,2
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (1:3) + H_2O_2		0,0013	0,2
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (3:1) +H_2O_2		0,0012	0,2
Растворение в закрытой системе Mars5	10 % HCl	210°С, 40 мин.	0,0013	0,2
	10 % HNO_3		0,0014	0,2
	$HCl_{конц}$		0,0014	0,2
	$HNO_{3\,конц}$		0,0015	0,2
	50 % HCl		0,0015	0,2
	50 % HNO_3		0,0014	0,2
	$HCl_{конц}$ +H_2O_2		0,0015	0,2
	$HNO_{3конц}$ +H_2O_2		0,0013	0,2
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (1:3)		0,0016	0,04
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (3:1)		0,0015	0,04
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (1:3) + H_2O_2		0,0018	0,04
	$HCl_{конц}$+ $HNO_{3конц}$ (3:1) +H_2O_2		0,0017	0,04
Сплавление	Na_2CO_3	Pt посуда 1000-1200°С, 10-20 мин.	0,0048	0,06
	Na_2CO_3+$Na_2B_4O_7$		0,0050	0,05
	$LiBO_2$		0,0046	0,05

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Разработанные методики позволили определять общее содержание бария в сталях, начиная от $n \cdot 10^{-5}$% и выше. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,2.

Автор выражает благодарность всем сотрудникам лаборатории №6.

ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В α-Ti

Семёнов А.С.

Россия, Политехнический институт (филиал) ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова» в г. Мирном, sash-alex@yandex.ru

Методом молекулярной динамики показана возможность возбуждения дискретных бризеров (ДБ) в чистых ГПУ металлах, на примере α-Ti. Получена зависимость частоты ДБ, как функция его амплитуды. Моделирование выполнялось с использованием пакета программ LAMMPS [1] с межатомным потенциалом взаимодействия для α-Ti [2], основанным на модифицированном методе погруженного атома - modified embedded-atom method (MEAM).

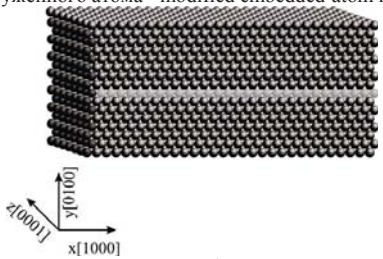


Рис. 1. Расчетная ячейка *α*-Ti. Для возбуждения ДБ атомам, находящимся в плотноупакованном ряду (атомы выделены белым) задавались начальные скорости и начальные перемещения согласно выражениям (1), (2). Все остальные атомы имеют нулевые начальные скорости и начальные перемещения.

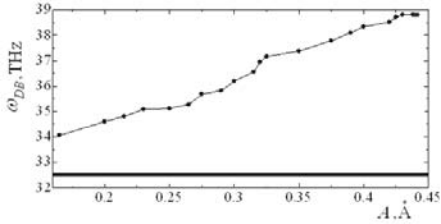


Рис. 3. Частота неподвижного ДБ в титане, как функция его амплитуды. Горизонтальной прямой показана верхняя граница фононного спектра металла.

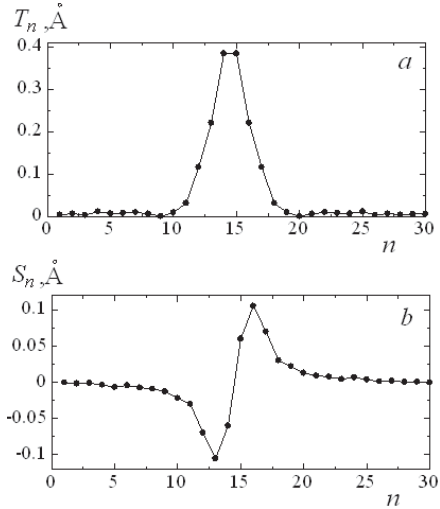


Рис.2. Пример неподвижного ДБ, представленный функциями а) - T_n и b) - S_n, соответственно. Значения параметров, использованных при возбуждении ДБ: A=0.45, B=0.08, β=0.85, γ=0.9, x_0=1/2.

Атомы одного из плотноупакованных рядов кристалла нумеровались индексом n, на рис. 1 эти атомы выделены белым. Начальные условия для неподвижного ДБ задавались следующим образом

$$x_n^0 = T_n + S_n,\ \dot{x}_n^0 = 0\ ,\ y_n^0 = 0,\ \dot{y}_n^0 = 0, \qquad (1)$$

где x_n^0, y_n^0 и $\dot{x}_n^0$, $\dot{y}_n^0$ - компоненты векторов начальных перемещений и начальных скоростей атомов выбранной цепочки. Все остальные атомы кристалла имели нулевые начальные перемещения и начальные скорости. Функции T_n и S_n в (1) описывают амплитуды и смещения центров колебания атомов, соответственно. То есть, $T_n=(x_{n,max} - x_{n,min})/2$, $S_n=(x_{n,max} - x_{n,min})/2$, где $x_{n,max}$ и $x_{n,min}$ - это максимальное и минимальное значение (квази)периодической функции $x_n(t)$, описывающей движение n-го атома. Данные функции имели вид

$$T_n = \frac{(-1)^n A}{\cosh\left[\beta\left(n - x_0\right)\right]} (2), \qquad S_n = \frac{-B\left(n - x_0\right)}{\cosh\left[\gamma\left(n - x_0\right)\right]} (3)$$

где параметр A определяет амплитуду ДБ, параметр B определяет амплитуду смещений центров колебаний атомов, параметры β и γ задают степень пространственной локализации ДБ, а x_0 - его начальное положение. При x_0=0 имеем ДБ центрированный на атоме, а при x_0=1/2 посередине между двумя соседними атомами.

На рис. 2 (a,b) показан пример неподвижного ДБ, представленный функциями T_n и S_n, соответственно. ДБ центрирован на двух соседних атомах кристаллической решетки, при этом задаваемые параметры для функций (2) и (3) следующие: A=0.45, B=0.08, β=0.85, γ=0.9, x_0=1/2. Как видно из рис. 2, ДБ в α-Ti локализован на 6 атомах. Установлено, что степень локализации ДБ от его амплитуды существенно не зависит.

На рис. 3 показана зависимость частоты неподвижного ДБ, как функция его амплитуды. Сплошной прямой показана верхняя граница фононного спектра для α-Ti. Видно, что частота ДБ лежит выше фононного спектра металла и отмечается жесткий тип нелинейности (частота ДБ увеличивается, с увеличением амплитуды). Значение полученных амплитуд неподвижного ДБ для α-Ti лежит в пределах от 0.16 Å до 0.44 Å.

В заключении отметим, что для α-Ti с ГПУ решеткой удалось получить стабильный ДБ, а так же показать зависимость частоты ДБ от его амплитуды. Значение амплитуд полученного ДБ для α-Ti лежит в интервале от 0.16 Å до 0.44 Å.

Автор признателен своему научному руководителю Дмитриеву С.В. и соавтору Кистанову А.А. за обсуждение результатов и помощь в выполнении работы.

Список литературы

[1] http://lammps.sandia.gov/

[2] R.G. Hennig et al., Phys. Rev. B 78, 054121 (2008).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ САМОДИФФУЗИИ В γ-U И СПЛАВАХ U-Mo

Смирнова Д.Е.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, d.e.smirnov@gmail.com

Представлены результаты исследования самодиффузии в чистом γ-U и в ядерных топливных сплавах U-Mo. Моделирование γ-U и сплавов U-Mo выполняется методом классической молекулярной динамики, с помощью разработанных авторами многочастичных потенциалов [1,2], а также потенциала, предложенного Билером и др. [3] Для γ-U и сплава, содержащего 9 вес. процентов молибдена, рассчитаны энергии образования точечных дефектов и коэффициенты диффузии атомов вследствие диффузии дефектов; проведена оценка коэффициентов самодиффузии U и Mo.

Экспериментальные исследования свойств ОЦК структуры γ-U показывают, что диффузионная подвижность в этой фазе аномально высока (по сравнению с другими ОЦК металлами). На основании данных, полученных в настоящей работе, сделан вывод о том, что экспериментально наблюдаемые в γ-U особенности самодиффузии могут быть объяснены преобладанием межузельного механизма. Сопоставление температурной зависимости коэффициента самодиффузии U, рассчитанной в этом предположении, с экспериментальными данными показывает хорошее согласие.

Показано, что при переходе к моделированию сплавов U-Mo потенциал в форме «погруженного атома» [2] дает некорректное описание самодиффузии. Предлагается и обсуждается попытка дальнейшего развития потенциалов для системы U-Mo путем перехода к усложненной функциональной форме, позволяющей учитывать не центрально-симметричные силы межатомного взаимодействия (Angular-dependent potential – ADP). Показано, что только модель с уровнем сложности не ниже ADP может быть использована для исследования процессов эволюции дефектов в бинарных компонентах системы U-Mo.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю д.ф.-м.н., доценту В.В. Стегайлову.

Список литературы

[1] Смирнова Д. Е., Стариков С. В., Стегайлов В. В. // ФММ. 2012. Т. 113. № 2. С. 115.

[2] Smirnova D. E., Kuksin A. Yu., Starikov S. V. *et al* // MSMSE. 2013. V. 21, №. 3. P. 035011.

[3] Beeler B., Deo C., Baskes M., Okunewski M. // JPCM. 2012. V. 24. P. 075401.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕННОСТИ МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ В УСЛОВИЯХ СМЕШАННЫХ ТИПОВ НАГРУЖЕНИЯ

Солдатенков А.П.

Россия, ИМЕТ РАН, alexxx.soldatenkov@yandex.ru

Оценка надежности и контроль основных рабочих параметров объектов или отдельных элементов конструкций является важной задачей обеспечения их работоспособности и безопасности. Большое значение имеет вопрос сохранения целостности исследуемых ответственных деталей конструкций. В связи с этим широкое применение получили методы неразрушающего контроля, позволяющие проводить диагностику различных объектов без выведения их из работы либо демонтажа. В последнее время повышенное внимание исследователи уделяют изучению поведения материала в условиях взаимного действия нескольких видов нагружения, которые называются смешанными типами нагружения, поскольку в большинстве случаев одновременное приложение нескольких видов нагрузок негативно сказывается на несущей способности деталей и конструкций. Несмотря на широкое применение методов неразрушающего контроля, представляется актуальным провести более детальное исследование взаимосвязи параметров, определяемых этими методами и характеризующих поврежденность материала, в условиях сложного напряженного состояния.

В работе были проведены исследования с использованием образцов с краевым надрезом из стали 20 с феррито-перлитной структурой. Испытания осуществляли на универсальной машине для растяжения Instron 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин. Процесс нагружения сопровождался использованием метода акустической эмиссии и локации сигналов с помощью 4-х канальной системы InterUnis A-Line 32D. Дополнительно в процессе нагружения на различных стадиях деформирования с боковой поверхности образца производили снятие реплик и измерение скорости распространения и коэффициента затухания продольных и поперечных ультразвуковых волн с помощью дефектоскопа Panametrics Epoch 4.

Используя метод реплик, были изучены форма и размеры пластической зоны, а также ее эволюция зон в образцах из стали 20 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. Применение локации источников акустической эмиссии позволило сравнить проследить кинетику пластической зоны в вершине надреза и сопоставить с данными, полученными методом реплик. Определены характеристики распространения и затухания продольных и поперечных ультразвуковых волн на различных стадиях деформирования образцов в условиях сдвига, отрыва и смешанных типов нагружения. При различных уровнях нагрузки оценены параметр k концентрационного критерия, характеризующий переход от превалирования процесса накопления повреждений к процессу их слиянию, и b_{AE}– и b_C–параметры наклона кумулятивных кривых распределения амплитуд акустических сигналов и длин микротрещин, соответственно, используемых для описания и предсказания вероятности разрушения. Показано, что увеличение вклада сдвиговой составляющей нагрузки приводит к снижению всех этих параметров.

Установлена взаимосвязь оцененных характеристик распространения продольных и поперечных ультразвуковых волн с параметрами поверхностной поврежденности и геометрией пластической зоны, полученных с помощью метода реплик и локации источников акустической эмиссии. 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 коэффициента затухания ультразвука.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта НШ-6207.2014.3 и Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 12-05-00779-а.

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ В НАГРУЖЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

Степанова В.Э.

Россия, Тульский государственный университет, valentina_step@mail.ru

При нагружении металлических материалов изменения микроструктуры металла до появления микротрещин занимает достаточно длительный период времени, вследствие чего при периодическом контроле можно выявить наступление опасного состояния элемента и заменить его, не доводя до разрушения. В современном материаловедении, включая наноструктурные материалы, основным стратегическим направлением исследования поведения нагруженных твердых тел является многоуровневый подход, который получил интенсивное развитие в рамках нового научного направления – физической мезомеханики материалов. 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.

Для оценки возможности образования дефектов мезоскопического размера проводилось компьютерное моделирование процесса динамической перколяции микроповреждений, предоставляющее возможность исследования эволюции их кластерной структуры.

Ранее в работе [1] были найдены основные уравнения и показатели для построения модели перколяции микроповрежденй в нагруженных материалах. На ранних стадиях деформации, соответствующих процессам деструкции материала на микроуровне, наибольшую концентрацию имеют зарождающиеся несплошности в виде пор и субмикротрещин с плотностями $\rho_p(t)$ и $\rho_s(t)$. Дефектную структуру при этом можно рассматривать как двухфазную с общей плотностью дефектов $\rho_d(t) = \rho_p(t) + \rho_s(t)$.

Одним из основных уравнений для построения модели перколяции составило управляющее уравнение модели, в качестве которого использовалась реономная зависимость

$$\rho_d(t) = \frac{\Delta\sigma^2(t)}{\left[(1-\alpha_s)u_p + \alpha_s u_s\right]\gamma_p E}, \quad (1)$$

где u_s – энергия образования субмикротрещин, $\Delta\sigma(t)$ – релаксация напряжений, E – модуль упругости, γ_p – относительная податливость образца.

Параметром порядка модели является плотность дефектов $\rho_d(t)$, а управляющим параметром, определяющим внешнее воздействие, – релаксация напряжений. Объемная доля субмикротрещин α_s зависит от плотности концентраторов напряжений на границе зерна. При $\alpha_s = 0$ разрушение происходит по вязкому механизму (объемная доля пор при этом $\alpha_p = 1$), при $\alpha_s = 1$ – по хрупкому, а при $0 < \alpha_s < 1$ – по смешанному.

Существует большое количество алгоритмов, подходящих для решения задачи о построении перколяционного кластера микротрещин в нагруженных материалах. Одним из наиболее эффективных, по мнению ряда авторов, является алгоритм, предложенный в различные годы Дж. Хаммерсли (J. Hammersley) [2], П. Лисом (P. Leath) [3] и З. Александровиц (Z. Alexandrowicz) [4].

По разработанному алгоритму выполнено компьютерное моделирование для конструкционной среднелегированной стали 30ХГСА с механическими свойствами: $E = 2{,}1\cdot10^5$ МПа, $G = 0{,}79\cdot10^5$ МПа, $\sigma_в = 1450$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1270$ МПа, $\delta_{5d} = 7\%$, $\psi = 19\%$. Энергия u_s, рассчитанная по дислокационной модели, составила $1{,}93\cdot10^{-18}$ Дж.

Параметры рассматриваемой области, которые соответствуют размерам межзеренного пространства, принимались равными 0,2 мм на 0,001 мм. Длина субмикротрещины составила порядок 10^{-6} м. С учетом этих данных в узлах решетки размерностью [200x1000] предполагается нахождение субмикротрещин, где под единицей понимается длина субмикротрещины.

В программе применяется функция "*cluster*2", которая использует в качестве входных данных размер решетки $n \times m$ и относительную долю открытых узлов $p = const$, построенную для всей решетки. Относительная доля открытых узлов высчитывается с помощью управляющего уравнения модели. Открытым узел считается, если в нем лежит субмикротрещина. Относительная доля открытых узлов увеличивается в зависимости от времени. За 60 минут производится, при отсутствии возникновения соединяющего кластера, 5 высевов субмикротрещин до его образования. Время высевов: 20, 40, 60, 80, 100 минут.

Анализ распределений кластеров по размерам к моменту стабилизации релаксации напряжений для различных значений параметра α_s показывает, что соединяющий перколяционный кластер, представляющий микротрещину мезоскопического размера, образуется только при значениях α_s, близких к единице. Для построения и анализа скелета (остова) полученного перколяционного кластера использовался принцип оптимальности, составляющий основу метода динамического программирования (рис. 1).

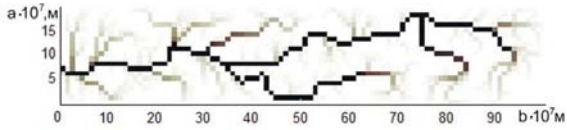


Рис. 1. Скелет перколяционного кластера при $\alpha_s = 1$

Одним важных показателей является зависимость количества кластеров от их масс, где под массой мы понимаем количество субмикротрещин, входящих в неё. На рис. 2 показана эта зависимость для первого высева.

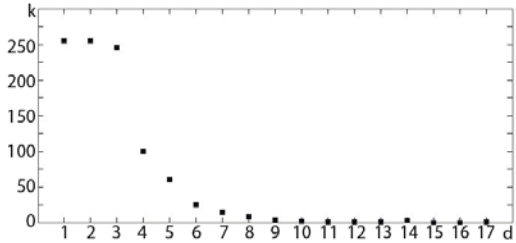


Рис. 2. Зависимость количества кластеров от их масс для высева №1, где *k* – количество кластеров, *d* - количество микротрещин в кластерах

В результате построена модель динамической перколяции микропровеждений и выполнен анализ перколяционного кластера, что позволяет описать микро-мезо переход в процессе нагружения металлических материалов.

Список литературы

1. Степанова В.Э. Модель перколяции микроповрежденй в нагруженных материалах. // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ": сб. материалов / Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2013. – 314 С.

2. Hammersley J.M., Handscomb D.C. Monte Carlo Methods. London: Methuen & Co., 1964. 107 p.

3. Leath P.L. Cluster size and boundary distribution near percolation threshold // Phys. Rev. B. – 1976. –Vol. 14. – P. 5046–5055.

4. Alexandrowicz Z. // Phys. Lett. A. 1980. Vol. 80. N 4. P. 284–286.

Выражение благодарности: научный руководитель, д.т.н., профессор Баранов Виктор Павлович.

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС МЕТОДА ФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА АЗОТА В СТАЛЯХ

Табаков Я.И.
Россия, ИМЕТ РАН, ytabakov@gmail.com

Азот присутствует в сплавах железа, попадая в расплав из шихтовых материалов и атмосферы. В твердом металле он находится либо в растворенном состоянии, когда атомы азота внедрены в междуузлиях кристаллической решетки железа, либо в составе азотсодержащих фаз — нитридов. Большое количество азота попадает в металл в результате химико-термического азотирования стальных изделий.

Методы определения и исследования форм присутствия азота в твердых телах и расплавах возникли и совершенствовались в связи с его существенным влиянием на комплекс эксплуатационных свойств металлов.

Проблема заключается в необходимости быстрого и точного определения количества и форм, в которых находится азот в стали, так как существующие методики определения свободного и связанного азота достаточно трудоемки и занимают много времени. Современный универсальный анализатор кислорода и азота ТС-600 фирмы LECO позволяет быстро проводить анализ и определять содержание кислорода и азота в сталях с точностью до пятого знака после запятой. Быстрота и точность анализов, проводимых на данном газоанализаторе, делают его незаменимым прибором для заводских лабораторий и аналитических центров. Именно поэтому необходимо разработать для него методику анализа, позволяющую проводить качественную и количественную оценку форм присутствия азота в стали.

В ходе работы были разработаны методики определения форм присутствия азота (свободный и связанный) в различных сталях. В качестве подтверждения данных, полученных на приборе ТС-600, был выбран метод высокотемпературной водородной экстракции, а также в программе «Thermo-Calc» проведены расчеты объемных долей азота, присутствующего в различных фазах, и температуры их диссоциации. Полученные данные хорошо коррелируются между собой, что позволяет говорить о правильности разработанных методик.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу за ценные замечания по данной работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

Терехова Ю.В.
Украина, Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, tmv.dn@yandex.ru

Известно, что спинодальный распад реализуется в тех случаях, когда систему удается перевести в область абсолютной неустойчивостью однородного состояния, то есть под спинодальную кривую. Если такой переход осуществляется путем быстрого охлаждения (быстрой закалки), то необходимы весьма большие значения скоростей охлаждения для того, чтобы фазовое расслоение не произошло в бинодальной области. Отсюда следует, что спинодальный распад актуален, прежде всего, для металлических аморфных сплавов, формирование которых происходит в течение очень короткого времени 10^{-9}-10^{-3} с.

Для описания спинодального распада в таких системах, мы использовали феноменологический подход, в рамках которого было получено обобщенное нелинейное уравнение диффузии Кана-Хиллиарда. Анализ уравнения показал, что если система в «среднем» находится вне спинодали, то эффективный коэффициент диффузии положителен и система ведет себя, как при обычной диффузии. Если же средний состав находится внутри спинодальной области, то эффективный коэффициент диффузии оказывается отрицательным, что приводит к «восходящей» диффузии, и появлению модулированных структур [1, 2].

К этому уравнению необходимо присоединить начальное условие, связанное с заданием флуктуаций концентрации в момент закалки. Поскольку начальные закаленные неоднородности аморфного сплава являются случайными функциями координат, то для описания их последующей эволюции оказалось удобным применить статистический подход. В результате использования которого была получена система зацепляющихся эволюционных уравнений для корреляторов второго и третьего порядков. В отличие от [1-3] в данной работе были учтены «градиентные» слагаемые, что приводит к необходимости решения системы дифференциальных уравнений в частных производных четвертого порядка по пространственным производным. Данная система решалась с помощью

преобразования Фурье, что позволило получить самосогласованное интегральное уравнение для дисперсии (среднеквадратичной амплитуды концентрационных неоднородностей) и асимметрии, которая позволяет оценить концентрацию в предвыделениях новой фазы и объем предвыделений. Кроме того, был найдено аналитическое выражение для корреляционного радиуса, т.е. для среднего пространственного масштаба неоднородностей.

В частности, численными методами было изучено эволюционное поведение дисперсии, корреляционного радиуса и асимметрии вне и внутри спинодальной области. Получено, что вне спинодали дисперсия и асимметрия уменьшается со временем, однако корреляционный радиус увеличивается по корневому закону. Это указывает на то, что первоначальные флуктуации концентрации размываются со временем. Внутри же спинодальной области дисперсия и асимметрия распределения со временем нарастают, а корреляционный радиус слабо убывает. Это свидетельствует о формировании предвыделений новой фазы внутри аморфной матрицы.

Выражение благодарности: автор выражает благодарность проф., д. ф.-м. н. Э. П. Фельдману и д. ф.-м. н. Л. И. Стефановичу за плодотворные дискуссии и обсуждение результатов работы.

1. Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович. Эволюция «замороженных» флуктуаций концентрации при распаде стекол с составом, близким к спинодальному// ЖЭТФ. – 1989. – Т. 96. – С. 1513 – 1521.

2. Э.П. Фельдман, Л.И. Стефанович. Кинетика спинодального распада стекол// ЖЭТФ. – 1990. – Т. 98. – С. 1695 – 1704.

3. Л.И. Стефанович, Ю.В. Терехова, В.М. Юрченко. Влияние концентрационной зависимости подвижности на спинодальный распад стекол//ФТВД. – 2010. – Т. 20. – С. 63 – 73.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РЕЗА С ПОМОЩЬЮ КОМПРОМИССНОЙ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ

Хонелидзе Д.М.

Россия, Тульский государственный университет, dato12122@rambler.ru

Основными направлениями развития лазерной резки (ЛР) являются повышение её эффективности (скорости резки, толщины разрезаемых листов (H)) и достижение высоких показателей качества реза – низкой шероховатости поверхности реза, прямых стенок реза, отсутствие грата (застывших каплевидных образований на поверхности реза), малой зоны термического влияния.

Выполнено комплексное исследование влияния параметров ЛР на показатели качества поверхности реза листов из стали марки Ст3 толщиной 6 – 14 мм. Мощность излучения (W) варьировали в диапазоне 1200…1900 Вт; скорость резки (V) – 700…1600 мм/мин; давление вспомогательного газа (P) – 0,02…0,05 МПа; фокусное расстояние (F) – 295…305 мм. Качество поверхности реза характеризовали отсутствием грата, шероховатостью (R_Z), протяженностью зоны термического влияния (L) и перпендикулярностью поверхности реза (α).

Метод последовательных уступок [1] позволил получить большое количество режимов ЛР для листов одной толщины в зависимости от преследуемых целей оптимизации. Достигнутые минимальные значения R_Z, L и α использованы в качестве нормирующих при многопараметрической оптимизации с помощью компромиссной целевой функции. Последняя представляет собой специальную функцию, объединяющую все показатели качества реза путем алгебраического сложения безразмерных отношений показателей к их нормирующим значениям. Компромиссная целевая функция всегда максимизируется, демонстрируя стремление к улучшению всех показателей качества одновременно. Для этого перед показателями, уменьшение которых улучшает качество реза, ставится знак “минус”. Поскольку в случае ЛР листов для получения качественной поверхности реза необходимо уменьшать R_Z, L и α, то компромиссная целевая функция записана в следующем виде

$$F = - R_Z/(R_Z)_{\text{норм.}} - L/(L)_{\text{норм .}} - \alpha/(\alpha)_{\text{норм.}} \rightarrow \max,$$

где $R_Z = 37{,}10\cdot10^{-3}\cdot(W\cdot P) + 8{,}01\cdot10^{-7}\cdot(H\cdot F^3\cdot V^{-0{,}3})$, мкм;

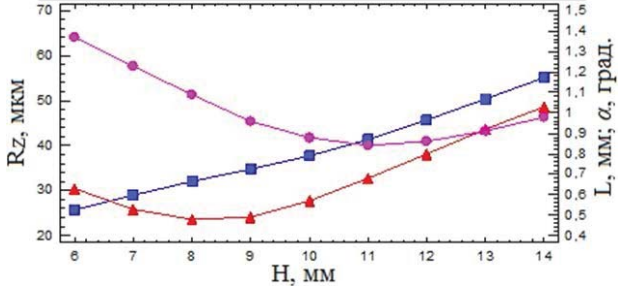
$L = 356{,}172\cdot H+47{,}603\cdot10^{-3}\cdot W^{0{,}5}-44{,}799\cdot10^{3}\cdot(V\cdot F^{-3})$, мм;

$\alpha = 71{,}414\cdot10^{-6}\cdot(H^{0{,}3}\cdot W^{0{,}3}\cdot F)+27{,}106\cdot10^{-12}\cdot(H\cdot V^{3}\cdot P^{-0{,}3})+26{,}643\cdot10^{-7}\cdot(W\cdot P\cdot F)$,град.

В качестве ограничения выступало уравнение $H = 0{,}004\cdot W-0{,}005\cdot V-3{,}235\cdot P+0{,}034\cdot F$, мм. Задачу решали многократно для листов разной толщины. Совокупность полученных результатов приведена в таблице.

Параметры ЛР для получения минимальных значений всех показателей качества поверхности реза на листах заданной толщины.

H, мм	*W*, Вт	*V*, мм/мин	*P*, МПа	*F*, мм	*Rz*, мкм	*L*, мм	*α*, град.
6	1200	1500	0,02	295	25,09	0,69	1,38
7	1200	1300	0,03	295	30,23	0,41	1,21
8	1200	1150	0,03	295	33,30	0,40	1,08
9	1200	1000	0,02	295	33,93	0,40	0,94
10	1200	850	0,02	295	36,22	0,53	0,81
11	1300	700	0,02	295	40,91	0,71	0,74
12	1500	700	0,02	295	45,58	0,80	0,85
13	1700	700	0,02	295	50,38	0,92	0,90
14	1900	700	0,02	295	55,06	1,03	0,98



Минимальные значения всех показателей качества поверхности реза для листов разной толщины: – *Rz*, мкм; – *L*, мм; – *α*, град.

Как видно из рисунка, наиболее благоприятное сочетание всех анализируемых показателей качества реза отмечено у листов толщиной 10 – 12 мм. У листов с толщиной меньше 10 мм при невысоких значениях шероховатости (R_Z в диапазоне 25 – 34 мкм) и протяженности зоны термического влияния (L в диапазоне 0,4 – 0,7 мм), отклонение от перпендикулярности достигает наибольших значений (α = 1,4 град.). У листов с толщиной больше 12 мм все показатели качества поверхности реза возрастают.

Автор выражает благодарность научному руководителю, доценту, кандидату технических наук Тихоновой И.В., а также профессору, доктору технических наук Сергееву Н.Н. за помощь в проведении исследовательской работы.

Литература:

1. Подиновский В.В., Гаврилов В.М. Оптимизация по последовательно применяемым критериям. М.: «Сов. радио», 1975 г, 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НИТРИДЕ УРАНА МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Цепляев В.И.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, vazyktc@mail.ru

Нитрид урана (UN) является перспективным топливом для атомных реакторов четвертого поколения. UN обладает большой температурой плавления и теплопроводностью, что открывает новые возможности перед конструкторами атомных реакторов. Однако на данный момент нитрид урана остается наименее изученным из перспективных ядерных топлив. В то же время метод атомистического моделирования является мощным инструментом исследования и способен дать необходимую информацию о физических свойствах вещества.

В данной работе при помощи атомистического моделирования исследуются фазовые переходы нитрида урана в широком диапазоне давлений и температурах. В частности, исследуется фазовый переход из кубической фазы низкого давления в ромбоэдрическую фазу высокого давления. По результатам работы были сделаны оценки, по которым установлено, что фазовый переход происходит при давлении около 35 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальными оценками. Геометрические параметры структуры, в которую происходит переход, так же хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Кроме того выполнено моделирование плавления нитрида урана в широком интервале давлений. Результаты расчетов сравниваются с доступными экспериментальными данными.

Благодарность за помощь в выполнении работы выражается научному руководителю к.ф.-м.н. С.В.Старикову

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА К РАЗРУШЕНИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ 3D ВЕРОЯТНОСТНЫМ КЛЕТОЧНЫМ АВТОМАТОМ

Чередниченко А. В.

Россия, Кузбасский государственный технический университет, allacherednichenk@rambler.ru

Прогнозирование перехода к разрушению различных гетерогенных материалов является актуальной научной задачей. В качестве неразрушающих методов контроля широко используются методы импульсной эмиссии (акустической, электромагнитной) [1]. При этом стоит задача выявления тех параметров импульсной эмиссии, которые могли бы служить эффективными предвестниками разрушения материала.

Поскольку одновременное наблюдение накопления повреждений и образуемой ими кластерной структуры в динамике на современном уровне развития технологии не возможно, представляется актуальным проведение подобного исследования методами компьютерного моделирования. В пользу такого подхода свидетельствует наличие общих закономерностей на стадии, предшествующей разрушению материала [2,3], благодаря чему переход на макроскопический уровень может быть описан без обращения к деталям элементарных актов образования дефектов, опираясь только на геометрические характеристики кластерной структуры повреждений (перколяционные модели). Поскольку случайный процесс накопления повреждений в твердых материалах на стадии хрупкого разрушения является нелинейным и необратимым, подходящей математической моделью для описания этого процесса является модель вероятностного клеточного автомата.

В работах [4,5] разработана физическая концепция, математическая модель и комплекс программ для исследования кинетического процесса накопления повреждений и пространственно-временной эволюции их кластерной структуры в хрупких материалах при помощи нового двумерного вероятностного клеточного автомата. Проведенные модельные эксперименты позволили выявить параметры процесса накопления повреждений, характерные для неравновесных систем, склонных к катастрофам. Предложен новый качественный критерий перехода материала на стадию, непосредственно предшествующую разрушению, основанный на изломе нормированного размаха Херста и переходе выборочной временной корреляционной функции в отрицательную область.

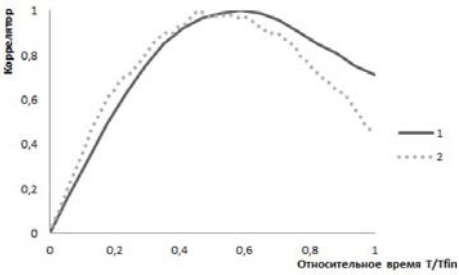


Рис 1. Сравнение кинетической зависимости числа кластеров повреждений (нормированные кривые): 1- моделирование 3D вероятностным клеточным автоматом, 2- моделирование 2D вероятностным клеточным автоматом

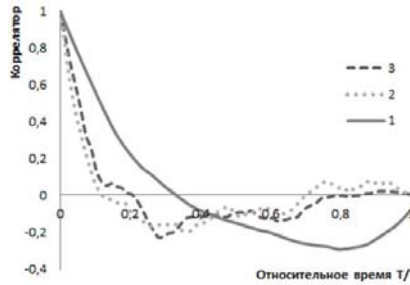


Рис 2. Сравнение поведения корреляционных функций: 1- моделирование 2D вероятностным клеточным автоматом, 2- моделирование 3D вероятностным клеточным автоматом, 3- порфирит.

Настоящая работа является продолжением работ [4,5] на трехмерный случай. Для моделирования кинетического процесса накопления повреждений используется решетчатая модель, описывающая конфигурацию элементарных повреждений на целочисленной трехмерной решетке. Каждый узел решетки может находиться в двух состояниях – неповрежденном (свободном) и поврежденном (оккупированном). Элементарные повреждения, локализованные на соседних узлах, объединяются в кластеры по правилу, определяемому только геометрией решетки. Текущая конфигурация элементарных повреждений образует фрактальную кластерную структуру, определяемую числом кластеров и их характеристиками. Эволюция кластерной структуры

элементарных повреждений осуществляется при помощи дискретных временных шагов (циклов), в ходе которых происходят переходы узлов решетки в поврежденное состояние. Переход узла из «свободного» состояния в «оккупированное» контролируется набором вероятностей. Поведение этих вероятностей и определяет конкретный сценарий моделирования. Конечной стадией кластерной структуры является образование кластера, соединяющего противоположные стороны решетки. Каждый кластер характеризуется массой, среднеквадратичным радиусом.

Предельная средняя концентрация дефектов, при которой происходит разрушение системы, в 2-3 раза меньше классического порога перколяции на кубической решетке. Конфигурация кластеров повреждений имеет фрактальную структуру, которая характеризуется универсальной степенной зависимостью между числом элементарных повреждений в кластере (массой кластера) и его среднеквадратичным радиусом $M(R) = 3^3 R^D$, где $2{,}012 < D < 2{,}13$.

Вид кинетической зависимости числа кластеров элементарных повреждений качественно согласуется с результатами двухмерного моделирования [4,5] (рис.1). Однако число кластеров перед разрушением в случае трехмерной модели убывает значительно более резко. Результаты моделирования и сравнение их с экспериментом подтверждают, что переход корреляционной функции временного ряда «число элементарных повреждений» в отрицательную область предшествует переходу моделируемой системы на стадию, непосредственно предшествующую разрушению и может быть использовано как критерий перехода к разрушению (рис 2).

Автор благодарит руководителя работы доктора технических наук профессора Г.А. Казунину и доктора технических наук профессора Д.В. Алексеева за поддержку работы и полезные консультации по программированию.

Список литературы:

1. Курленя М.В. Регистрация и обработка сигналов электромагнитного излучения горных пород [текст] / М.В. Курленя, А.П. Вострецов, Г.И. Кулаков, Г.Е. Яковицкая . – Новосибирск: Изд – во СО РАН, 2000, 232с.

2. Ботвина, Л.Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности [текст] / Л.Р.Ботвина.− М.: Наука, 2008.− 334 с.

3. Гиляров В.Л. Формирование степенных распределений дефектов по размерам в процессе разрушения материалов [текст] / В.Л. Гиляров, М.С. Варкентин, В.Е. Корсуков, М.М. Корсукова, В.С. Куксенко // Физика твердого тела. – 2010. – т.52. – вып.7. – с. 1311-1315.

4. Алексеев, Д.В. Моделирование кинетики накопления повреждений вероятностным клеточным автоматом [текст] / Д.В. Алексеев, Г.А. Казунина // Физика твердого тела. – 2006. – т.48. – вып.2. – с. 255-261.

5. Алексеев Д.В., Моделирование кинетики накопления элементарных повреждений в нагруженных материалах [текст] / Д.В. Алексеев, Г.А. Казунина // Деформация и разрушение материалов . – 2009.– № 4. – с. 7-11.

ФРАКТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ ТРУБОПРОВОДА

Чернева Е.С.

Украина, Южно-украинский национальный педагогический университет им. К.Д. Ушинского, cherneva_1986@mail.ru

Безопасная эксплуатация нефтяных и газовых трубопроводных систем может быть обеспечена, в первую очередь, путем изучения причин разрушения трубопроводов лабораторными исследованиями основного металла, зоны термического влияния и сварного соединения. Поэтому остается актуальным экспериментальное определение основных закономерностей малоциклового усталостного (МЦУ) разрушения. Фрактографические исследования изломов металла методами оптической и сканирующей электронно-микроскопической микроскопия позволяют установить механизм и характер разрушения. Ранее было показано, что хрупкое разрушение образцов низкоуглеродистой стали при испытаниях на ударный изгиб и малоцикловое усталостное хрупкое разрушение алюминия имеет фрактальную природу [1].

Цель данной работы – установление фрактальных особенностей характерных участков сварного соединения (основного металла (ОМ), зоны термического влияния (ЗТВ) и металла шва (МШ)) стали 17Г1С-У трубопровода после его длительной эксплуатации и МЦУ разрушения.

Предметом фрактографичних исследований послужили изломы корсетных образцов после испытаний на малоцикловую усталость. Корсетные образцы для испытаний вырезали из трех зон сварного соединения трубы магистрального трубопровода из стали 17Г1С-У: ОМ, (ЗТВ) и МШ. Выявление соответствующих зон сварного соединения перед вырезкой образцов проводили методом травления (в 5 % растворе азотной кислоты в этиловом спирте) в плоскости (ПН-НН),

перпендикулярно плоскости прокатки (НП-ПН), где НП – направление прокатки, ПН – направление в плоскости прокатки, НН – направление, перпендикулярное плоскости прокатки (рис. 1).

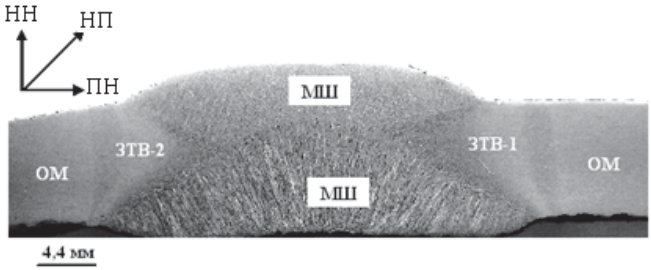


Рис. 1. Фрагмент сварного соединения в сечении (ПН - НН) трубы магистрального трубопровода из стали 17Г1С-У с продольным сварным швом после травления с целью выявления соответствующих зон вырезки корсетных образцов.

Фрактальную размерность двумерных изображений изломов определяли так называемым методом ячеек («box method») [2]. Этот метод широко применяют для различных приложений. Суть метода иллюстрирует рис. 2. Видно, что чем меньше размер используемой для покрытия сегмента элементарной сетки, тем большее количество таких ячеек требуется для более точного воспроизведения формы сегмента.



Рис. 2. К определению фрактальной размерности «снежинки Коха» [1].

Пусть N(l) – минимальное число квадратов, которые в совокупности полностью покрывают фрактальное множество, тогда

$$N(\ell) = \alpha \cdot \ell^{-D}, \qquad (1)$$

где $D = \lim_{l \to 0} \frac{\ln N(l)}{\ln(1/l)}$ по определению обычно называют фрактальной размерностью или размерностью Хаусдорфа-Безиковича [2].

В данной работе для определения фрактальной размерности границ ячеек на изображение выбранной кривой линии границы фрагмента излома накладывали вышеупомянутую элементарную сетку, которая состояла из квадратов со сторонами ℓi.

При этом подсчитывали число квадратов $N(\ell_i)$, через которые проходит кривая. Затем изменяли масштаб сетки, а, следовательно, и сторон квадрата, равных $\ell_2 > \ell_3 > \ldots > \ell_n$. В данном случае масштаб сетки составил: (4×4) см; (2×2) см; (1×1) см; (0,5×0,5) см; (0,25×0,25) см. Каждый раз подсчитывали число квадратов, пересекающих кривую, $N(\ell_2)$, $N(\ell_3)$, …, $N(\ell_n)$. Результаты заносили в таблицу. Затем, используя соотношение (1) в двойных логарифмических координатах строили графики зависимости *lg L = f(lg l)*. Тангенс угла наклона графика к оси *lgl* равнялся фрактальной размерности *D*.

Образцы, вырезанные из зон ОМ и ЗТВ, разрушались в условиях МЦУ по типу квазискола. Фрактальная размерность в различных участках излома ОМ изменялась от 1,09 до 1,11, средняя величина фрактальной размерности поверхности излома основного металла составила $D_{ср}$ = 1,10. Аналогичные результаты показал анализ фрактальной размерности излома образца ЗТВ. Фрактальная размерность в различных участках излома ЗТВ изменяется от 1,07 до 1,15, так что средняя величина фрактальной размерности поверхности излома образца ЗТВ металла составила $D_{ср}$ = 1,11. Обнаружен более вязкий характер разрушения образца металла шва. При этом фрактальная размерность на различных участках излома образца МШ изменялась от 1,05 до 1,13, а средняя величина фрактальной размерности МШ составила $D_{ср}$ = 1,08. Таким образом, прослеживается тенденция увеличения фрактальной размерности при переходе от вязкого к квазихрупкому характеру разрушения.

Оценим критический размер хрупкой трещины, исходя из ее фрактальной модели [3]. Пусть трещина представляет собой стохастический фрактал размерности D. Примем, что она расположена и распространяется вдоль оси Ox. Текущий размер трещины вдоль этой оси R_1, а средний размер вдоль оси Oy – $R_2 << R_1$. Напряжения σ перпендикулярны к оси Oy. Будем считать поверхности трещины гладкими, а ее фронт – фрактальной кривой, которая имеет размерность $1 \le D \le 2$. При такой модели хрупкой фрактальной трещины ее критический размер R может быть выражен через фрактальную размерность D [3].

$$R^{2-D} \approx \frac{2\gamma DE}{\sigma^2} \qquad (2)$$

где E – модуль упругости материала; γ – удельная поверхностная энергия, σ разрушающее напряжение.

Для оценки критического размера фрактальной трещины подставим в уравнение (2) соответствующие численные данные. Значение модуля упругости для стали возьмем из [4] E = 210 ГПа. Примем $\gamma \approx 1$ [4]. Механические испытания показали, что исследуемые образцы основного металла разрушаются при значениях σ от 308 до 316 МПа. В результате подстановки получили, что критический размер хрупкой фрактальной трещины основного металла (квазихрупкое разрушение) находится в пределах от 5,30 до 5,62 мкм (среднее значение составило 5,45 мкм). Таким образом, фрактальная модель хрупкой трещины позволяет оценить критический ее размер, средняя величина которого для основного металла при квазихрупком разрушении стали 17Г1С-У составила 5,45 мкм, что близко к среднему размеру дислокационных ячеек стали [1].

Литература

1. UsovV.V. Fractal nature of the brittle fracture surfaces of metal / V.V. Usov, N.M. Shkatulyak // Materials Science. – 2005. – Vol. 41, No. 1,. – P. 62 – 66.

2. Bunde A. Fractals and Disordered Systems / A. Bunde, S. Havlin. – Heidelberg: Springer, 1991. – 350 p.

3. Мосолов А.В. Фрактальная griffитсова трещина / А.В. Мосолов // ЖТФ. – 1991. – Т. 64, № 7. С. 56 – 60.

4. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. / Р. Хоникомб – М.: ИЛ, 1962. – 582 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Усову Валентину Валентиновичу, зав. кафедрой общетехнических дисциплин и технологичного образования Южно-украинского национального педагогического университета им. К.Д. Ушинского за помощь в анализе результатов и полезные дискуссии.

РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ МАРТЕНСИТНОГО ПЕРЕХОДА МЕТОДАМИ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Чирков П.В.

Россия, Южно-Уральский Государственный Университет, p.chirkov@physics.susu.ac.ru

При резком охлаждении ГЦК фазы системы Fe-C, наблюдается специфическое низкотемпературное превращение, получившее название мартенситного превращения. Это превращение лежит в основе закалки стали, так как именно с образованием мартенсита связано резкое повышение твердости и прочности, которое часто составляет практическую цель закалки. Экспериментальные исследования показали, что мартенситу присуща тетрагональная решетка, которую следует рассматривать как несколько растянутую вдоль одного направления решетку α-железа (ОЦК). Параметры решетки мартенсита a и c при комнатной температуре оказались линейно зависящими от концентрации углерода. Обратим внимание, что в ОЦК решетке железа атомы образуют неправильный октаэдр, в котором одна пространственная диагональ короче двух других. Когда атом углерода попадает в октапору α-железа, он сильнее раздвигает ближайшие атомы. Тогда растяжение решетки происходит только вдоль одного направления. В ОЦК решетке имеются октапоры, у которых направление малой диагонали ориентировано вдоль осей X, Y и Z. Соответственно следует различать поры типа X, Y и Z. Когда атом углерода находится в поре Z, то он растягивает решетку в направлении оси Z. Если атом углерода находится в поре X, он будет растягивать решетку в направлении оси X и т.д.

Таким образом, тетрагональность мартенсита обусловлена тем, что атомы углерода в ходе перестройки структур при мартенситном превращении преимущественно попадают в поры одного типа. Если атомы углерода равномерно распределены между порами трех типов, то решетка остается

кубической, а состояние называется неупорядоченным. В том же случае, когда атомы заполняют только поры одного типа, например Z, возникает одноосное растяжение и появляется тетрагональность, такое состояние называется упорядоченным.

А.Г. Хачатуряном [1] была развита статистическая теория упорядочения атомов углерода в порах одного типа. Идея её заключается в том, что избыток атомов С в октапорах одного, например, Z-типа по сравнению с хаотическим распределением создает анизотропную деформацию кубической решетки или «эффективное» напряжение, которое заставляет упругие диполи ориентироваться вдоль оси Z. Согласно данной теории свободная энергия системы при заданных температуре и концентрации углерода имеет вид:

$$F(c,\eta) = F(c,0) - \frac{1}{3}Nc^2\lambda_0\eta^2 + \frac{kT}{3}\left[2(1-\eta)\ln(1-\eta) + (1+2\eta)\ln(1+2\eta)\right], \quad 1)$$

где η - параметр порядка, отражающий избыток атомов углерода в октаэдрических порах Z по сравнению с порами X или Y, N - число атомов в решетке железа, λ_0 -параметр деформационного взаимодействия, c – концентрация углерода в атомных долях, T- температура, k- постоянная Больцмана.

При использовании условия минимума $F(c,\eta)$ как функции параметра порядка η, удается найти температуру T_c перехода порядок-беспорядок:

$$T_c = 0{,}36\frac{c\lambda_0}{k}, \quad 2)$$

Если при фиксированной температуре T_0 моделировать перераспределение атомов С в мартенсите, постепенно увеличивая содержание углерода, то при концентрации

$$c_c = \frac{kT_0}{0{,}36\lambda_0} \quad 3)$$

произойдет тетрагональный переход.

Стоит отметить, что основным параметром данной теории является величина λ_0. Однако в различных работах [1, 2] оценки данного параметра имеют сильное расхождение, от -2,73 до -10,77 эВ/атом, обусловленное выбором метода и параметров расчета.

Для определения параметра взаимодействия λ_0 мы предлагаем использовать атомистическое моделирование методом молекулярной динамики, реализованным в программном пакете LAMMPS [3]. При этом были выбраны EAM потенциалы Т. Лау и др. [4], Ш. Бекар [5] и потенциал аналитический потенциал кратной связи (АВОР) К. Нордлуна [6].

Параметр λ_0 определялся вытекающим из (1) соотношением:

$$\lambda_0 = 3\frac{E_z - E_{xyz}}{Nc^2},$$

где E_{xyz} –внутренняя энергия кристалла кубического мартенсита, где атомы С равномерно распределены между октапорами различного направления, а E_z -энергию упорядоченного состояния, когда весь углерод занимает поры типа Z.

Расчет энергий E_{xyz} и E_z производился методом минимизации энергии, ОЦК решетка железа представляла собой 30x30x30 трансляций элементарной ячейки, при этом углерод случайно распределялся по октапорам. Энергии E_{xyz} и E_z усреднялись по 100 случайным конфигурациям, значения параметра λ_0 при различных концентрациях углерода представлены на рис. 1. λ_0 слабо зависят от концентрации, что согласуется с теорией Зинера-Хачатуряна, где данный параметр является постоянной величиной. Полученное значение λ_0=-5,55 эВ/атом для потенциала Лау, лучше всего согласуется с работой [2], где было получено значение -5,65 эВ/атом.

При расчете величины E_z были получены концентрационные зависимости параметров решетки (рис. 2). Для потенциала Бекар наблюдается слабая зависимость от содержания углерода, а результаты, полученные с потенциалом Лау, лучше всего согласуются с экспериментальными данными [1].

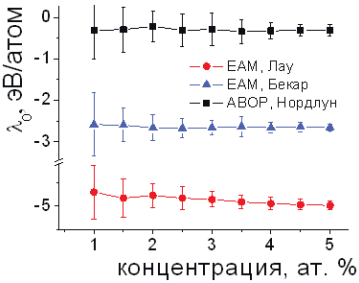


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия $\lambda_2(0)$ атомов углерода в мартенсите

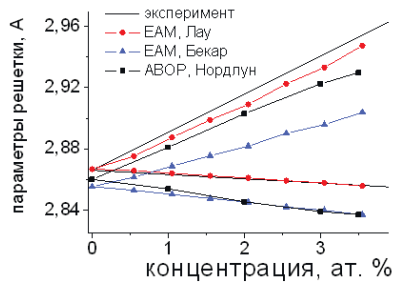


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров решетки

Таким образом, классические межатомные потенциалы позволяют адекватно описать образование мартенсита в системе железо-углерод, что подтверждается как согласием результатов расчета с экспериментальными, так и с теоретическими работами. В связи с этим, в дальнейшем считаем целесообразным использование потенциала Лау для исследования кинетики перехода порядок-беспорядок в мартенсите системы железо-углерод.

Выражаю благодарность моему научному руководителю профессору, д. ф.-м. н. А.А. Мирзоева.

Список литературы:

1. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян – М.: Наука, 1974 – 384 с.

2. Udyansky A. Orientational Ordering of Interstitial Atoms and Martensite Formation in Dilute Fe-based Solid Solutions / A. Udyansky, J. Pezold, A. Dick, J. Neugebauer // Phys. Rev. B – 2011 – V. 83 – Iss. 18 – 184112

3. Plimton S. Fast Parallel Algorithm for Short Range Molecular Dynamics / S. Plimton // Journal of Computational Physics – 1995 – V. 117 – Iss. 1 – P. 1-19.

4. Lau T. Many-Body Potential for Point Defect Clusters in Fe-C Alloys / T. Lau, C. J. F. Ёorst // Phys. Rev. Lett. — 2007 — V. 98. — Iss. 21 — 215501

5. Becquart C. Atomistic modeling of an Fe system with a small concentration of C / C. Becquart, J. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, H. Nguyen // Comp. Mat. Sc. – 2007 – V. 40 – Iss. 1 - P. 119-129

6. Henriksson K.O.E. Simulations of Cementite: an Analytical Potential for the Fe-C System / K.O.E. Henriksson, K. Nordlun // Phys. Rev. B – 2009 – V. 79 – Iss. 14 – 144107

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИЗИНГОВСКИХ МАГНЕТИКОВ

Шабунина Е.В.

Россия, ХГУ им. Н.Ф. Катанова, galichinaev@mail.ru

При моделировании магнитных систем появляется сложная и зачастую не решаемая задача вычисления статистического интеграла с потенциалом общего вида для континуальной модели. Возникает необходимость перехода к модели с существенным ограничением радиуса действия потенциала. Благодаря этому вместо “реального” межатомного потенциала, задаваемого некоторой функцией $\upsilon(r)$ с бесконечным числом возможных значений, появляется конечный набор значений этой функции в точках, определяемых возможными расстояниями между узлами решётки в пределах радиуса действия потенциала. В случае классической модели Изинга от “бывшего” межатомного потенциала остаётся только одна константа значение потенциала взаимодействия между ближайшими соседями [1]. Двумерная модель Изинга с дальним взаимодействием до сих пор не решена. Поэтому представляет интерес рассмотрение поведения упрощенных моделей с дальним взаимодействием. Одной из таких моделей является линейная (одномерная) модель со взаимодействием ближайших и следующих за ближайшими соседей.

В данной работе будет рассмотрена одномерная модель Изинга, применительно к магнитным системам. Учитывается взаимодействие до третьей координационной сферы, четырехчастичное взаимодействие, а также как усложняющий фактор в модель вводятся немагнитные атомы примеси, что приближает модель к реальным условиям. Гамильтониан рассматриваемой системы, приведенный к энергии взаимодействия в первой координационной сфере [2]:

$$\frac{H}{J_1} = -\sum_{i=1}^{N-1} S_i S_{i+1} - J_2 \sum_{i=1}^{N-2} S_i S_{i+2} - J_3 \sum_{i=1}^{N-3} S_i S_{i+3} - J_{1\text{-}4} \sum_{i=1}^{N-3} S_i S_{i+1} S_{i+2} S_{i+3} - H \sum_{i=1}^{N} S_i \,, \qquad (1)$$

где J_1 – энергия взаимодействия в первой координационной сфере, J_2 и J_3 – относительная энергия обменного взаимодействия во второй и третьей координационных сферах (в единицах J_1), $J_{1\text{-}4}$ – относительная энергия четырехчастичного взаимодействия, H – относительная напряженность внешнего магнитного поля, S_i – проекция вектора спина на выбранную ось, N – количество атомов системы. Если проекция спинового магнитного момента узла на некоторую ось положительна, то будем сопоставлять этому узлу цифру 1, если отрицательна то цифру 0. Например, конфигурация «↓↑↑↓↑↓» для семи узлов запишется как двоичное число 0110010. Удобно магнитные конфигурации записывать не в двоичной форме, а соответствующей ей числом в шестнадцатеричной системе счисления [2]. Так, приведенная выше конфигурация запишется числом 32_{16} .

Необходимым начальным этапом в изучении критических явлений и свойств подобных систем является построение фазовых диаграмм состояний. С помощью диаграмм предсказывают магнитные фазы, возможные типы магнитных превращения при изменении внешних условий, осуществляют выбор режимов обработки образцов. Рассмотрим методику построения фазовых диаграмм. Образец с определенной обменной энергией вначале испытывает переход из антиферромагнитной фазы (возможно использование другой начальной конфигурации), затем, после установления равновесия, мы начинаем увеличивать напряженность внешнего магнитного поля с определенным шагом, давая системе время после каждого изменения H прийти в равновесие. Таким образом, в каждой точке диаграммы отображается результат процесса перехода системы в состояние с новым значением напряженности поля (он протекает слева направо и изображен стрелкой на рис. 1,а), а за начальную конфигурацию берется предыдущая точка диаграммы для данного J_2 [3].

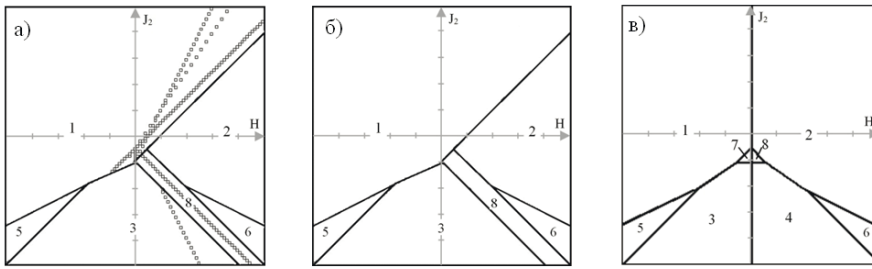


Рис. 1. Диаграммы для N=5 а) фазовая при T=0,01 с учетом конфигураций с равной энергией б) фазовая при T=0,01 без учета конфигураций с равной энергией в) основных состояний T=0

При этом проводится L=1000 параллельных опытов и из них выбирается конфигурации с максимальной частотой встречаемости. Если при данных параметрах энергия нескольких конфигураций оказывается одинаковой, то их вероятности складываются. Рассмотрим диаграмму при относительной (безразмерной) температуре T=0,01 (единицы измерения $J_1/k_Б$). Происходит рост первой ферромагнитной фазы – «00» за счет второй – «1F» (рис. 1,а). Этот эффект можно объяснить запаздыванием в перестройке магнитной структуры при увеличении внешнего магнитного поля, ведь начальными при H=0 являются конфигурации, когда все спины направлены вниз, что является метастабильным состоянием при положительной напряженности внешнего магнитного поля. Для выхода из метастабильного состояния значительного процента конфигураций необходимо либо увеличение температуры системы, либо сильное магнитное поле. В результате, при низких температурах наблюдается значительное запаздывание при переходе из ферромагнитной фазы с результирующим магнитным моментом направленным вниз в фазу со спинами направленным вверх. Антиферромагнитная область 3 – «06; 0C» при T=0,01 стабилизируется за счет области 4 – «13;19».Ферримагнитные области 5 – «04» и 6 – «1B» тождественны аналогичным областям в диаграммах основных состояний при температуре абсолютного нуля (рис. 1,в). Фаза 7 – «03; 18» не реализуется, а 8 – «07; 1C» становится более стабильной и проявляется для большего диапазона отрицательных значения энергии взаимодействия J_2. При этом появляются вкрапления из новых конфигураций, в которых энергия оказывается равной энергии доминирующей фазы, но так как их процентное содержание мало (порядка 7-10%), то можно для удобства не изображать их на диаграммах (рис. 1,б).

С помощью данной методики построения фазовых диаграмм при конечной температуре можно проследить влияние температуры на стабильность магнитных фаз в образцах, предсказать магнитные

фазовые переходы при энергетическом воздействии внешнего магнитного поля и изменении энергий взаимодействия атомов системы, которые могут возникать при вариации давления или состава образца.

Результаты моделирования применительно к одномерной модели Изинга малых размеров можно сформулировать следующим образом: в фазовых диаграммах нарушена "зеркальность" фаз относительно изменения направления внешнего магнитного поля, граница раздела фаз деформируется в сторону направления процесса изменения поля (наблюдаются гистерезисные явления), данный эффект усиливается с ростом числа узлов системы; с ростом размеров магнитной решетки уменьшаются размеры "чистой" антиферромагнитной фазы, за счет роста дефектных областей. Метод построения фазовых диаграмм позволяет выявить метастабильные фазы, отсутствующие на диаграммах основных состояний. При увеличении энергии взаимодействия в третьей координационной сфере становятся менее устойчивыми антиферромагнитные фазы, а при учете четырехчастичного взаимодействия наоборот стабильность ферро- и антиферромагнитных фаз увеличивается, а переходные области теряют устойчивость.

Исследования выполнено в рамках проекта, поддержанного Хакасским государственного университета им. Н.Ф. Катанова, под руководством профессора, д.ф.-м.н. Удодова В.Н. и к.ф.-м.н. Спирина Д.В.

Список литературы

1. Захаров А. Ю. Решёточные модели статистической физики: Учеб.–метод. пособие /НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2006. – 74 с.

2. Е.В. Шабунина, М.Е. Шабунин, Д.В. Спирин, Удодов В.Н. Особенности фазовых диаграмм низкоразмерного изинговского магнетика // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2013. – Вып. 21, № 39. – С.30-39.

3. Шабунин М.Е., Шабунина Е.В. Влияние энергетических параметров на фазовые диаграммы одномерного магнетика. Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых ученых с международным участием «Перспективные материалы в технике и строительстве». – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2013. – С.289-290.

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛЛИЙ-СИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ β-Ga_2O_3:Cr^{3+}

Абрамов А.Н.

Россия, ИХВВ РАН, abramovan84@mail.ru

Создание волоконных широкополосных усилителей и перестраиваемых источников лазерного излучения на основе кварцевого стекла, работающих в диапазоне длин волн короче 900 нм, является важной научной и практической задачей. В качестве кандидата на роль активного центра для получения люминесценции в данном диапазоне длин волн могут быть рассмотрены ионы Cr^{3+}, имеющие, однако, в силикатных стеклах низкий квантовый выход люминесценции. Данное обстоятельство объясняется поливалентностью ионов хрома, а также слабым электростатическим полем лигандов в их окружении.

Решением этой проблемы для исследуемой системы может быть формирование кристаллического окружения ионам хрома в стекле в виде кристаллической фазы β-Ga_2O_3 посредством высокотемпературной обработки.

С целью поиска наиболее оптимального состава стекла сердцевины ВС для выделения кристаллической фазы было исследовано несколько матриц:

- SiO_2-Ga_2O_3:Cr^{3+}
- SiO_2-Ga_2O_3-TiO_2:Cr^{3+}
- SiO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3:Cr^{3+}
- SiO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3-TiO_2:Cr^{3+}.

Добавка TiO_2 использовалась как нуклеатор для более эффективного выделения кристаллической фазы.

В ходе спектроскопических исследований исходных ВС выявлено, что при увеличении концентрации оксида галлия меняется соотношение интенсивностей полос поглощения ионов Cr^{3+} и Cr^{4+}.

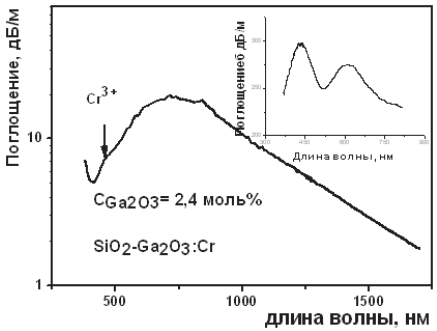


Рис.1. Спектр поглощения ВС с сердцевиной состава SiO_2-Ga_2O_3:Cr с концентрацией оксида галлия 2,4 моль%

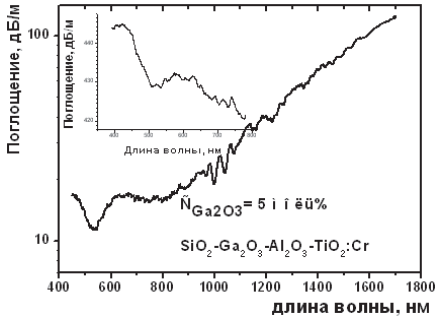


Рис.2. Спектр поглощения ВС с сердцевиной состава SiO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3-TiO_2:Cr с концентрацией оксида галлия ~5 моль%

Установлено, что при концентрации Ga_2O_3 > 5 моль% (см. рис. 1 и 2) ионы хрома находятся преимущественно в валентности 3+. Но из анализа силы электростатического поля лигандов в окружении иона Cr проведенного по спектрам поглощения и люминесценции исходных образцов следует, что хром по–прежнему находится в аморфном окружении.

Основываясь на результатах дифференциально-термического анализа, выбран режим и проведен температурный отжиг ВС. Показано, что термическая обработка образцов ВС приводит к сильному увеличению интенсивности люминесценции (~2-3 порядка) по сравнению с исходными. На спектрах поглощения отожженных образцов с различным содержанием оксида галлия в сердцевине (см. вкладки рис. 1 и 2), зафиксированы только полосы поглощения ионов Cr^{3+} на длинах волн около ~420-450 nm ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$) и ~630-650 nm ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$). А методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что высокотемпературная обработка приводит к образованию необходимой кристаллической фазы β-Ga_2O_3 в сердцевине ВС.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Гурьянову А.Н. и коллеге Яшкову М.В.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КРЕМНИЯ НА ХАРАКТЕР ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СЛОЁВ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Абрамова Е.Н.

Россия, Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, overmind11@rambler.ru

В 1956 году впервые было описано появление темной пленки на поверхности монокристаллического кремния при электрохимическом его травлении. Классическим способом изготовления слоёв пористого кремния является анодное травление (анодирование) кремния в водных или водно-спиртовых растворах кислоты HF. К настоящему времени было разработано достаточно большое количество теорий и механизмов, посредством которых пытаются объяснить процесс формирования пористых структур. В большей или меньшей степени они содержат химический аспект взаимодействий ионов в растворе с монокристаллическим кремнием, ведущих к образованию пористого слоя. При этом вопросы, связанные с начальной стадией процесса зарождения пор остаются открытым, так как в основном их объясняют на основании различных поверхностных дефектов случайными статистическими причинами. Однако такой подход оставляет слишком большую неопределенность в этом вопросе. Также априори говорят об ионе F^- как основной реагирующей частице, что, однако, является не до конца неприложным фактом.

Нами были проведены исследования влияния различных факторов состояния поверхности на слои НК, в том числе на диаметр пор. Так как он является параметром прямо связанным с центрами зарождения пор и начальной стадией формирования слоя. В результате было установлено, что концентрация мелких примесей, таких как бор или фосфор значительно влияют на диаметр пор и толщину слоев НК. Нами обнаружено, что на пластинах кремния p-типа, легированного бором, толщина слоев не превышает 45-50 мкм, в то же время на пластинах n-типа, легированного фосфором можно получать слои, толщиной до 250-270 мкм.

Изучение морфологии поверхностей при помощи электронного микроскопа позволило определить, что очертания пор изучаемых структур стремятся к квадратной форме. Это наблюдение, по нашему мнению, можно объяснить, исходя из предположения, что в электрохимическом процессе получения слоёв нанопористого кремния основной реакционной единицей выступает ион $(HF_2)^-$. Причем из литературных данных известно, что данный ион имеет практически линейную структуру в пространстве. Размер молекулы $(HF_2)^-$ в сочетании с длиной связи Si-F практически соответствует параметру элементарной ячейки монокристаллического кремния. Данное положение объясняет факт получения наклонного слоя на подложках с ориентацией <1 1 1> исходного материала.

Выражаем благодарность Хорт А.М., Яковенко А.Г., Артемов В.В. (ИК РАН им.Шубникова)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОКАЛОРИМЕТРИИ

Абрашова Е.В.

Россия, ФГБОУ Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет им. В.И.Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», katabr@mail.ru

В связи со стремительно ухудшающейся глобальной экологической обстановкой проблема отказа от использования фреоносодержащих охладителей является актуальной во всем мире. Альтернативным решениям использования массивных компрессионных и испарительных охладителей являются приборы на основе твердотельных охлаждающих элементов. Для отвода большого потока тепла с миниатюрных поверхностей современных устройств наиболее перспективными являются твердотельные охладители, работа которых основана на термоэлектрических эффектах, в частности, электрокалорическом. В настоящее время элементы, контролируемые электрическим полем, активно разрабатываются и исследуются [1-3].

Электрокалорический эффект заключается в увеличении температуры вещества при создании в нем электрического поля напряженностью E и соответствующего уменьшения температуры при выключении этого поля в адиабатических условиях. Этот эффект ярко выражен в сегнетоэлектрических материалах за счет возможности переориентации доменов. Очевидно, что для получения максимального эффекта необходимо приложение высоких напряженностей электрического поля, что наиболее просто реализуется в тонких пленках. Такие материалы, являющиеся оптически

прозрачными, так же перспективны для использования непосредственно на прозрачных поверхностях нового поколения, таких как дисплеи смартфонов, планшетов, прозрачные панели.

Установлено, что максимальный электрокалорический эффект в сегнетоэлектриках наблюдается вблизи их фазового перехода. Таким образом, для исключения необходимости специального нагрева активного вещества, необходимо использовать материал с температурой фазового перехода максимально приближенной к рабочей.

В настоящее время наиболее используемыми электрокалорическими материалами являются сегнетоэлектрики со структурой перовскита с содержанием свинца [4], известного своим токсичным действием. Другим перспективным материалом является известный сегнетоэлектрик - титанат бария.

Основной целью данной работы было получение тонких пленок, не содержащих свинец и обладающих электрокалорическими свойствами. Для этого была выбрана композиция соединений на основе титаната бария $(Ba_x Ca_{1-x})TiO_3$ и $Ba(Sn_y Ti_{1-y})O_3$ в различных соотношениях, известного своими сегнетоэлектрическими свойствами. Выбор материала обусловлен анализом Т-Х-диаграмм трехкомпонентных систем [5]. Основанием выбора золь-гель метода для получения исследуемых структур явились его относительная экономичность, возможность широкого выбора компонентов, прецизионного расчета состава, а так же возможность получения однородных достаточно тонких пленок.

В качестве прекурсоров для получения требуемого материала были использованы ацетат бария, ацетат кальция, ацетат олова и изопропоксид титана. Дипольная структура была сформирована за счет использования молекул ацетил ацетона в соединении с изопропоксидом титана. Для создания раствора и получения определенной вязкости и стабильности раствора использовались этиленгликоль и 2-метоксиэтанол. Созревание золя проходило при комнатной температуре. Раствор золя с разным временем выдержки от 2 до 300 часов наносился с помощью дозатора на стеклянные подложки и после центрифугирования подвергался отжигу при 600 °С от 30 мин до 1 часа.

Поверхностная морфология была исследована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме(NTEGRA, NT-MDT, Зеленоград, Россия). Электрофизические свойства были получены с использованием импедансметра “Z-500 P” (Элинс) в диапазоне частот от 1 Гц до 500кГц. Структура исследовалась методом комбинационного рассеяния.

В результате эксперимента были получены тонкие пленки, по визуальной оценке однородные, прозрачные, бесцветные. Анализ морфологии поверхности с помощью АСМ показал, что поверхность пленки образована эллипсообразными объектами, средние размеры которых составляют 120-150 нм в диаметре (Рис.1). Образец имеет фрактальную структуру с фрактальной размерностью 2.50, рассчитанной методом триангуляции в программе Gwyddion

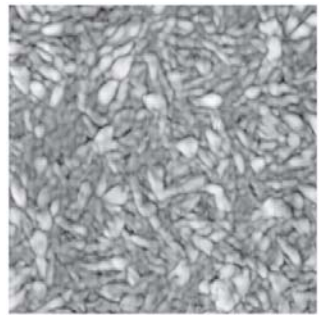


Рис. 1. Изображение поверхности структуры, полученное с использованием АСМ, размером 2×2 мкм.

Исследования электрофизических свойств пленок композиции $(Ba_xCa_{1-x})TiO_3$ и $Ba(Sn_yTi_{1-y})O_3$ подтвердили наличие дипольных релаксационных процессов, которые проявляются на графике зависимости комплексной части полного сопротивления структуры Im от ее действительной части Re, в области высоких частот. При анализе зависимостей комплексной части полного сопротивления структуры Im от ее действительной части Re при различных температурах было выявлено изменение характера данных кривых. При температурах до 220 °С характер кривой определяется влиянием элемента постоянной фазы (CPE - constant phase element), в то время как при температурах выше 250°С на ход зависимости в большей степени оказывает влияние распределенная емкость. При этом точка фазового перехода для рассматриваемого соединения лежит в том же диапазоне температур.

При сравнении зависимостей мнимой части от действительной для образцов с различным относительным содержанием Ba и Ca было выявлено, что при большем относительном содержании Ba характер кривых изменяется при более низких температурах. Вероятно, это связано с большей химической активностью соединений бария по сравнению с кальцием. Таким образом, добавление соединений кальция улучшает температурную стабильность свойств пленок, но при этом, исходя из его физических характеристик, увеличивает температуру Кюри и уменьшает диэлектрическую проницаемость композиции.

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.

A. B. Ustinov, P. I. Kolkov, A. A. Nikitin, B. A. Kalinikos, Y. K. Fetisov, G. Srinivasan // Ferrite–Ferroelectric Phase Shifters Controlled by Electric and Magnetic Fields / Technical Physics, 2011, Vol. 56, No. 6, pp. 821–825

Л.П. Булат// Твердотельные охлаждающие системы / Термоэлектричество , №3, 2007, с. 15-22

Mischenko A. S., Zhang Q., Scott J. F., Whatmore R. W., Mathur N. D. // Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $PbZrO_{0,95}Ti_{0,05}O_3$ / Science 3, March , V. 311, №. 5765, 2006 , P. 1270-1271.

Biaolin Peng, Huiqing Fan, Qi Zhang //A Giant Electrocaloric Effect in Nanoscale Antiferroelectric and Ferroelectric Phases Coexisting in a Relaxor $Pb_{0,8}Ba_{0,2}ZrO_3$ Thin Films at Room temperature/ Adv. Funct. Mater./2013/p.1-6

С.С.Горелик, М.Я.Дашевская // Материаловедение полупроводников и диэлектриков./Москва, МИСИС, 2003г., 480с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ НА ДИССИПАТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ НАТРИЯ – ЛИТИЯ

Абубакаров А.Г.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, abubakarov12@mail.ru

Создание функциональных (интеллектуальных) материалов, способных обеспечить снижение заметности (радиолокационной контрастности) образцов ВВСТ, военных и приоритетных гражданских объектов в широком диапазоне длин волн, – одна из основных задач, направленных на разработку фундаментальных основ прорывных технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности Российской Федерации, создание инновационных технологий и производства высокотехнологической продукции военного, специального и двойного назначения. Основой многих из таких материалов высокочастотной радиоэлектроники являются сегнето (антисегнето) электрические (СЭ, АСЭ) твёрдые растворы (ТР) бинарных и многокомпонентных систем, содержащих морфотропные границы, разделяющие структуры разной симметрии, в окрестности которых, в силу многообразия фазового наполнения областей ими ограниченных (морфотропных областей, МО), СВЧ – поглощение электромагнитных излучений (ЭМИ) максимально. Кроме уже указанных применений, радиопоглощающие материалы востребованы в приборостроении (для поглощения ЭМИ в СВЧ – трактах радиоизмерительной аппаратуры, для создания безэховых камер и испытательных стендов при конструировании антенной аппаратуры); в производствах, связанных с необходимостью защиты персонала от вредного воздействия ЭМИ; в бытовой технике.

Именно поэтому особое внимание исследователей, нами, прежде всего, обращено на бессвинцовые композиции, в том числе, на основе АСЭ ниобата натрия, $NaNbO_3$. Учитывая, что диссипативные характеристики таких материалов существенным образом зависит от термодинамической предыстории (условий получения), целью настоящей работы явилось установление закономерностей формирования спектров СВЧ – поглощения в поляризованных и неполяризованных образцах ТР системы $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ ($0.00 \le x \le 0.14$), полученных по керамической технологии с применением извне приложенного давления (горячее прессование, ГП) и без него (обычная керамическая технология, ОКТ).

В качестве объектов исследования выступили ТР бинарной системы $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (x=0,00 ÷ 0,14, Δx = 0,01), в которой $NaNbO_3$ - АСЭ с температурой Кюри ($T_к$) ~370°C, а $LiNbO_3$ – СЭ с Тк ~1200°C. ТР синтезированы методом твердофазных реакций из соответствующих оксидов и карбонатов обжигом в две стадии, с промежуточным помолом, при температурах T_1 = (850 ÷ 880)°C, T_2 = 870°C и временах изотермических выдержек $\tau_1 = \tau_2$ = 6 час. Керамические объекты спекали в виде столбиков

при температурах (1190 ÷ 1200)°С, в зависимости от состава, в течение 2 часов. В дальнейшем все столбики подвергались резке и шлифовке с целью получения образцов в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм.

Для экспериментального исследования диссипативных свойств S_{21} - введённой специально для анализа СВЧ цепей изготовленных материалов в диапазоне частот (1.0÷9.0) ГГц использовалась установка на основе анализатора цепей E8363B 10 Hz – 40 GHz Series PNA Network Analyzer Agilent Technologies (США). Образец помещают на 50-омную микрополосковую линию (МПЛ) в том месте, где высокочастотное электрическое поле максимально.

На рисунке представлены спектры поглощения СВЧ – мощности поляризованных и неполяризованных образцов ТР системы. Из рисунков хорошо видно, что представленные спектры немонотонны с максимумами резонансного типа в интервале (6 ÷ 10.5) ГГц. При этом наибольшие значения S_{21} характерны для неполяризованных ГП образцов (за исключением АСЭ $NaNbO_3$, имеющего рекордное значение S_{21} (~ 40 дБ) в обычно спечённой керамике), "располагающихся" на фазовой диаграмме в окрестности МО.

Последним свойственна повышенная дефектность соответствующих ТР (разрыв химических связей при симметрийных фазовых переходах), способствующая усилению СВЧ – поглощения.

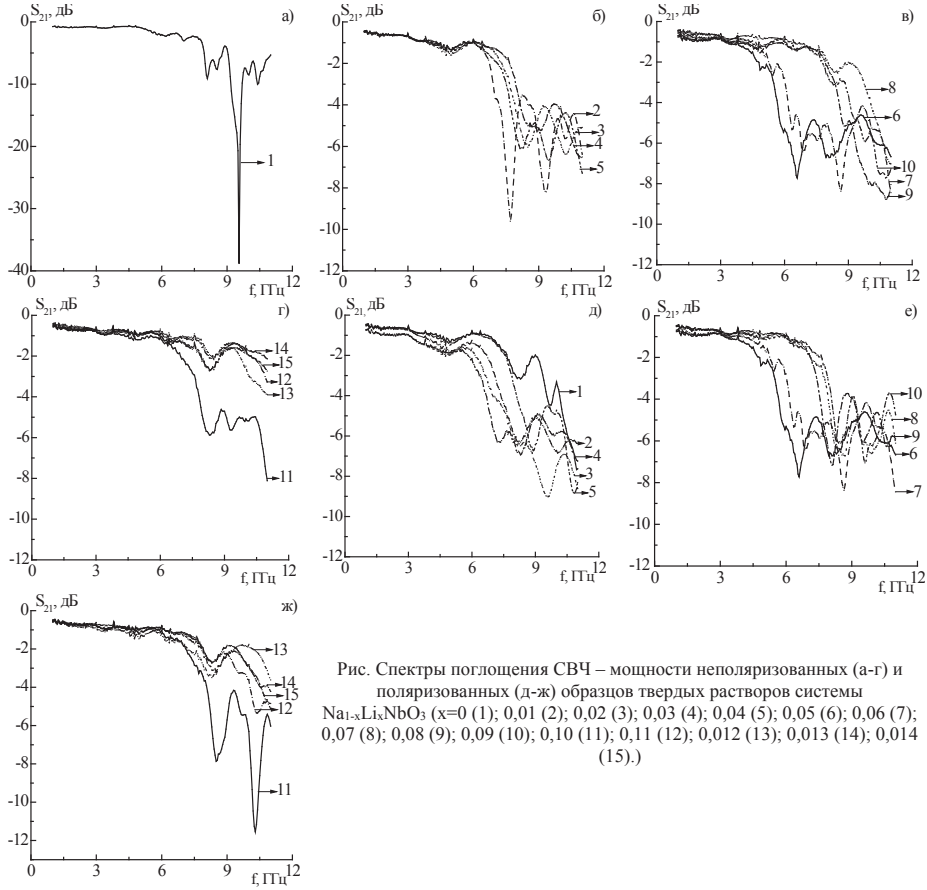


Рис. Спектры поглощения СВЧ – мощности неполяризованных (а-г) и поляризованных (д-ж) образцов твердых растворов системы $Na_{1-x}Li_xNbO_3$ (x=0 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,03 (4); 0,04 (5); 0,05 (6); 0,06 (7); 0,07 (8); 0,08 (9); 0,09 (10); 0,10 (11); 0,11 (12); 0,012 (13); 0,013 (14); 0,014 (15).)

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

- в бинарной системе ТР состава $Na_{1-x}Li_xNbO_3$, содержащей фазовые переходы различной природы, максимумы поглощения СВЧ ЭМ энергии наблюдаются, как правило, вблизи их границ;

- полученные в работе результаты могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности, использующих СВЧ технологию, в частности, для защиты радиоприемной аппаратуры связи от внешних электромагнитных помех, а также для создания компонентов электронной техники, в том числе по интегральной технологии.

Автор благодарит за помощь в проведении исследований и их обсуждении д.ф.-м.н., проф. Мануилова М.Б., к.ф.-м.н., доц. Нойкина Ю.М., д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А., (научн. рук.).

ТЭДС ГРАФИТА И СМЕСЕЙ ГРАФИТА С ОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ОТ 6 ДО 44ГПА

Аминова Д.А.
Россия, УрФУ им. Б. Н. Ельцина, dinaraaminova@gmail.com

Для измерений использовалась камера высокого давления с наковальнями типа «закругленный конус - плоскость», изготовленными из искусственных поликристаллических алмазов «карбонадо» [1]. Наковальни имеют сопротивление несколько Ом, которое слабо меняется с температурой. Медь-константановые термопары применялись для измерения температуры образца, разность температур между наковальнями при исследованиях составляла порядка одного градуса. Методика позволяет изучать один и тот же образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать под нагрузкой длительное время.

Были получены зависимости ТЭДС графита, смеси графита с оксидом циркония в объемных пропорциях 40% графита 60% оксида циркония и смеси в объемных пропорциях 40% графита 60% оксида циркония в диапазоне давлений от 6.7 ГПа до 44 ГПа. Зависимости ТЭДС смесей представлены на рис. 1. Исходя из полученных данных, качественное поведение ТЭДС смесей графита с оксидом циркония при обработке высоким давлением схоже с поведением зависимости ТЭДС графита от давления. Количественно значения, полученные для ТЭДС смесей так же схожи с проведенными измерениями ТЭДС графита, представленными на рис. 2. Приложение давления вызывает увеличение абсолютной величины ТЭДС.

При исследовании кинетики изменения ТЭДС графита во времени при изменении давления время релаксации для графита и смеси графита с оксидом циркония укладывается в диапазоне одной минуты, постепенно уменьшаясь при увеличении давления. Установлено, что в поведении ТЭДС смесей графита с оксидом циркония в зависимости от давления существует особенность в диапазоне давлений от ~22 ГПа до ~34 ГПа. Эта особенность, вероятно, связана с фазовыми переходами в графите[2]. Так же наблюдается особенность поведения ТЭДС в области ~40 ГПа, которая, вероятно, обусловлена содержанием оксида циркония в смеси. Высокое содержание графита в образцах не позволяет наблюдать вероятные особенности поведения ТЭДС оксида циркония в связи с преобладающим влиянием графита на ТЭДС, и его более высокой электропроводностью. При давлениях выше 30-35 ГПа вклад оксида циркония становится сопоставим с вкладом графита и проявляются особенности связанные с содержанием в образцах оксида циркония.

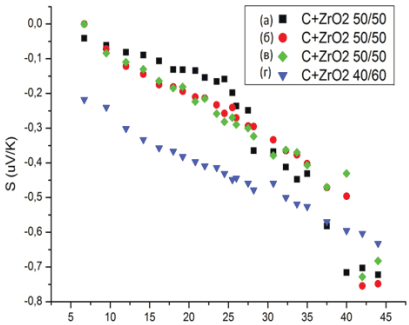


Рис. 1. Бариеская зависимость ТЭДС смеси графита с оксидом циркония в объемных пропорциях 50% графита и 50% оксида циркония (три цикла измерений: а, б, в), 40% графита и 60% оксида циркония (г)

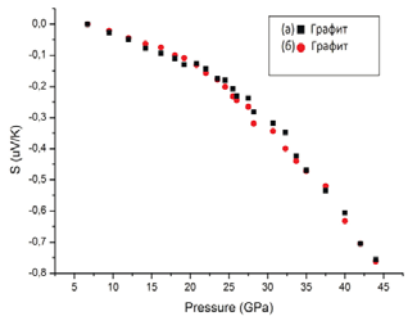


Рис. 2. Барическая зависимость ТЭДС графита (два цикла измерений: а, б)

[1] Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н. и др. письма в ЖЭТФ 16, N 4, (1972).
[2] Quan Li,Yanming Ma, Artem R. Oganov, Superhard *Monoclinic Poly morph of Carbon* DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.
Автор выражает благодарность научному руководителю Тихомировой Г.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ХРОМИТА ЛАНТАНА

Анохин А.С.
Россия, ИМЕТ РАН, alexanderanokhin@yahoo.com

Хромит лантана $LaCrO_3$, соединение со структурой перовскита ABO_3, обладает высокой температурой плавления (около 2500°С), весьма существенной электропроводностью, химической стойкостью как в восстановительных, так и в окислительных средах. Составы на основе хромита лантана, легированные добавками металлов (Ca, Sr, Al, Mg, Cu, Ni, Co) в подрешетке лантана (А-позиция) и в подрешетке хрома (В-позиция), в настоящее время применяются для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), резистивных материалов, катализаторов и элементов магнитогидродинамических (МГД) генераторов.

Порошки на основе хромита лантана синтезировали методом ионных растворов солей с введением в качестве гелеобразователей высокомолекулярных полимеров – поливинилового спирта (ПВС-метод) и поливинилпирролидона (ПВП-метод). Термообработку полученных ксерогелей осуществляли при температурах 800°С, 850°С, 900°С и 950°С с выдержкой при конечной температуре 1 ч. Прессование порошков производили двухсторонним прессованием при давлении 250 МПа в стальных пресс–формах. Спрессованные образцы обжигали при температуре 1400°С со скоростью нагрева 5°С/мин с выдержкой при конечной температуре 3 ч.

Ксерогели, порошки и керамические образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, методами термического анализа и масспектрометрии проводили анализ продуктов разложения ксерогелей. Микроструктуру порошков и полученной керамики изучали при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ). Образование связи метал-кислород в аморфных ксерогелях исследовали методом ИК- спектроскопии.

Для выявления влияния поливинилового спирта (ПВС) и поливинилпирролидона (ПВП) на синтез, фазовый состав, морфологические особенности и свойства полученных материалов использовали состав $La_{0,70}Sr_{0,30}CrO_3$ (LSC30), термообработанный при температурах 800 – 950°С с шагом 50°С.

Результаты термического анализа подтвердили стойкость ПВС к высокотемпературному окислению в процессе термообработки. Потеря массы при температуре 600°С не превышает 1 %, а при более высоких температурах происходит ее интенсивный набор. Разложение ПВП протекает более активно, чем в случае с ПВС: так уже при температуре 470°С удаляется более 70 % массы полимера, а при температуре 1000°С остаточная масса составляет 1,09 %. С увеличением количества ПВП в растворе размер частиц после термообработки уменьшается. По результатам РФА порошков, синтезированных при 800°С, при увеличении количества ПВП в растворе с 2 до 8 масс. % происходит формирование примесной фазы оксида хрома Cr_2O_3, оксида стронция SrO и хромата лантана $LaCrO_4$. В случае использования 1 масс. % раствора ПВП происходит формирование двух фаз – твердых растворов лантанстронциевого хромита и хромата стронция.

Порошки, полученные при использовании в качестве гелеобразователя ПВП, представлены в виде частиц сложной изометрической формы. Увеличение температуры синтеза с 800°С до 900°С приводит к формированию частиц округлой формы размером 0,1 – 0,3 мкм. При дальнейшем росте температуры до 950°С происходит припекание частиц друг к другу.

Оценка активности порошков к спеканию проводилась по комплексу керамических свойств и значению линейной усадки керамики, спеченной при температуре 1400°С. В случае использования ПВП-метода (1 масс. %) – открытая пористость, средняя плотность и водопоглощение керамики не сильно зависят от температуры синтеза порошков и имеют линейный характер. Открытая пористость при 800°С составляет 25,46 %, а при 950°С – 25,86 %. Отмечено небольшое снижение средней плотности, которая при 800 – 850°С составляет около 4,5 г/см^3, а при 950°С – 4,41 г/см^3. Водопоглощение увеличивается с ростом температуры синтеза с 4,52 при 800°С до 4,69 % при 950°С. Зависимость линейной усадки керамики от температуры синтеза имеет обратно пропорциональный характер с максимальным значением 10 % при 800°С и дальнейшим снижением до 6,49 % при 900°С.

В случае применения ПВС-метода (8 масс. %) керамические свойства существенно зависят от температуры синтеза порошков. Открытая пористость снижается с 29,17 % при 800°С до 26,35 % при

950°C, а для 850°C наблюдается экстремум значения 35,57 %. Порошки, полученные ПВС-методом при температурах 800°C и 850°C, обладают более низкой активностью из-за образования углеродистых структур в процессе синтеза, которые препятствуют диффузионным процессам при спекании и уплотнению керамики, при этом средняя плотность образцов составляет 3,81 и 4,26 г/см^3 соответственно. С увеличением температуры синтеза происходит их частичное разрушение и уже в интервале 900 – 950°C порошки обладают сравнимой активностью, а средняя плотность керамики возрастает до 4,39 г/см^3 при температуре синтеза 900°C и 4,37 г/см^3 при 950°C. Водопоглощение керамики снижается с увеличением температуры синтеза, так при 800°C – 6,09%; при 900°C – 5,11%; при 950°C – 4,82%; а для температуры 850°C наблюдается экстремум 6,69 %. Усадка имеет линейный характер и ее значение снижается с 7,82 до 5,47 %.

Выявлено, что при использовании ПВС- и ПВП-метода происходит формирование связи металл–кислород на этапе подготовки ксерогелей. Применение ПВС-метода при получении порошков легированного хромита лантана способствует образованию углеродистых структур, стойких к высокотемпературной обработке. Использование ПВП-метода позволяет снизить содержания полимера в 8 раз и полностью удалить углерод при температуре 220°C, о чем свидетельствуют данные масспектроскопии.

Применение ПВП-метода позволяет улучшить свойства керамики, которые не сильно зависят от температуры синтеза порошков, при обжиге, что является одним из критериев стабильности технологии в широком интервале температур термообработки. Таким образом, использование ПВП-метода при синтезе легированных порошков хромита лантана предпочтительнее, чем использование ПВС-метода. Выявленная тенденция по улучшению свойств полученной керамики представляется характерной при синтезе порошков сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Проект №13-08-01409А.

Автор выражает свою благодарность к.т.н. Стрельниковой С.С., к.т.н. Андрианову Н.Т. и к.х.н. Куцеву С.В.

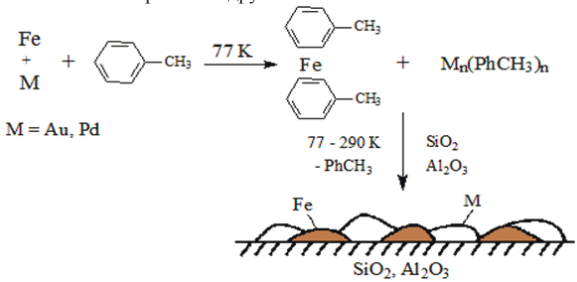
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: МЕТАЛЛО-ПАРОВОЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АВТИВНОСТЬ

Апаршов Д. А.

Россия, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Aparshov_Dima@mail.ru

Применение железо-палладиевых наносистем в качестве катализатора эффективно для переработки хлорорганических соединений, возможно так же их использование при изготовлении компьютерных жестких дисков высокой плотности. Метод металло-парового синтеза (МПС) эффективен для получения моно- и биметаллических наночастиц, которые могут быть использованы для получения материалов с магнитными и каталитическими свойствами. Монометаллические (Pd/SiO_2, Fe/SiO_2, Au/SiO_2) и биметаллические нанесенные системы $Pd\text{-}Fe/SiO_2$ и $Au\text{-}Fe/SiO_2$ получали металло-паровым синтезом (МПС), основанным на взаимодействии паров металла с органическим растворителем и последующей модификацией ими неорганических матриц (см. схему).

В данном сообщении представлены синтез нанокомпозитов на основе наночастиц Pd-Fe, Au-Fe, активности полученных наноматериалов и другие их свойства.



Каталитические свойства всех полученных систем исследованы в реакции глубокого окисления CO.

Типичные кривые конверсии CO на Pd-Fe системах.

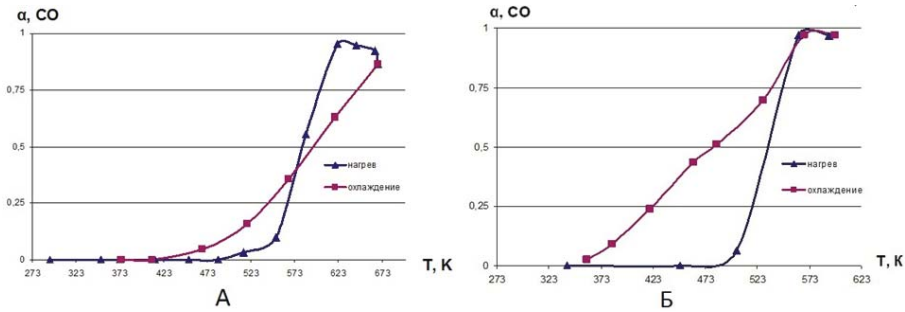


Рис. 3. Каталитическая активность Pd-Fe/SiO_2 систем, полученных бинарным МПС: А - толуол, Б – бензол.

На рис.1(А) показана конверсия CO для образца Pd-Fe/SiO_2 полученного бинарным МПС с применением толуола, а рис.1(Б) - с использованием бензола.

При нагреве образцы показывают устойчивую работу до 573 K при конверсии CO 98%. Дальнейший нагрев и выдержка при 673K приводит для образца, представленного на рис.1(А), к частичной дезактивации и образованию новой структуры, более активной в низкотемпературной области по сравнению с исходной системой. Данный эффект наблюдается для системы, полученной в других условиях и представленной на рис.1(Б).

Нанокомпозиты до и после катализа исследованы методом РФЭС. На рис. 2 представлены спектры Pd 3d исходного образца (1) и после его использования в каталитическом процессе (2). Энергии связи пиков Pd $3d_{5/2}$ равны 336.3 и 335.6 эВ, соответственно. Спектр 1 может быть описан в виде суммы двух состояний, одно из которых в процессе катализа исчезает (состояние 3). Спектр 2 соответствует Pd, находящемуся в металлическом состоянии, а спектр 3 – в окисленном состоянии. Это может свидетельствовать о том, что при каталитическом процессе происходит восстановление Pd.

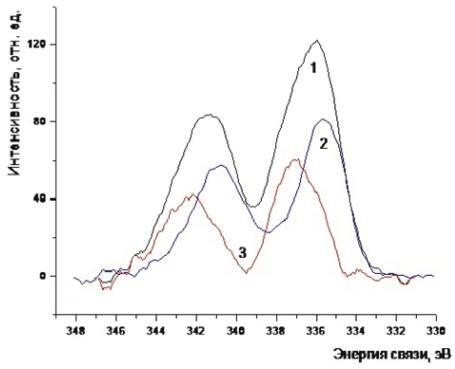


Рис 2. Фотоэлектронные спектры Pd 3d образца Pd-Fe/SiO_2: 1-исходный, 2-после катализа и 3-разностный спектр

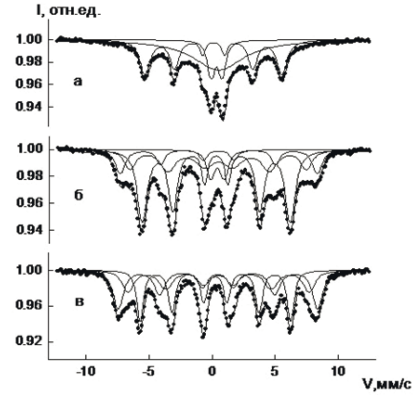


Рис 3. 3Мессбауэровские спектры нанокластеров интерметаллида AuFe в матрице SiO_2 при разных температурах :а) 300K, б) 78 K, в) 25K. Тонкими линиями изображены парциальные компоненты.

Мессбауэровские спектры нанокомпозита Au-Fe в матрице SiO_2 при разных температурах представлены на рис. 3. Анализ температурной зависимости свидетельствует о появлении при T = 25 и 78 K магнитной СТС, соответствующей γFe_20_3 с характерными параметрами B_{in} = 500T и 480T соответственно. Значения изомерного сдвига спектров металлических нанокластеров железа свидетельствуют об уменьшении электронной плотности на ядре ^{57}Fe за счет переноса s –электронов от соседних атомов или от матрицы SiO_2. В первом случае это указывает на образование интерметаллида Au-Fe за счет переноса электронов от атомов золота. Оксид железа в виде γFe_2O_3, существование которого наблюдается во всех мессбауэровских спектрах, находится в черни, вероятно, в виде отдельных нанокластеров и проявляет суперпарамагнитные свойства. Температурная

зависимость магнитной СТС и уширение линий СТС на рис. 3 позволяет оценить размер нанокластера γFe_2O_3 в диапазоне 8-10 нм.

Показано, что природа органического реагента, используемого в условиях металло-парового синтеза, существенным образом влияет на состав, структуру и каталитическую активность полученных материалов. Впервые системы $Pd\text{-}Fe/SiO_2$, приготовленные методом металло-парового синтеза, исследованы в реакции окисления CO. Установлена зависимость каталитической активности материалов от условий получения нанокомпозитов.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследований по проекту № 14-03-01074; Василькову Александру Юрьевичу (ИНЭОС РАН); Наумкину Александру Васильевичу (ИНЭОС РАН); Максимову Юрию Васильевичу (ИНФ РАН); Третьякову Валентину Филипповичу (ИНХС РАН).

БРОНЕВЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Беспалов И.А.

Россия, ОАО «НИИ стали», bespalovvv@mail.ru

В настоящее время защита техники и личного состава от бронебойных пуль с высокотвердыми сердечниками изготавливается в основном комбинированной: содержащей лицевой керамический слой и подложку. Это позволяет на 30-50% уменьшить массу бронезащиты по сравнению с гомогенной стальной броней. Однако керамические материалы имеют очень большой разброс как механических, так и броневых свойств в зависимости от состава шихты, технологии и режимов спекания. Поэтому задача выбора наилучшей по броневым свойствам марки керамического материала стоит достаточно остро. Однако до настоящего времени не до конца ясно, какие же факторы (твердость, пористость, трещиностойкость и т.п.) определяют броневые свойства керамики.

Современные представления о механизме взаимодействия пули с керамической пластиной состоят в том, что в течение некоторого времени – времени задержки проникания – пуля разрушается на поверхности керамической пластины без проникания в нее. Далее следует этап проникания остатков сердечника пули в разрушенную керамику и торможение подложкой осколков сердечника и керамики.

При помощи численного моделирования удалось построить эмпирические зависимости, показывающие влияние подложки (ее материала и толщины) на время задержки проникания. А это позволило по экспериментальным данным разделить разрушение (укорочение) сердечника на первом этапе взаимодействия и на втором.



Рис. 1. Укорочение сердечников пули Б-32 на пластине из корунда толщиной 9 мм.



Рис. 2. Укорочение сердечников пули Б-32 на пластине из карбида кремния толщиной 8 мм.

Расчеты показывают, что от общего укорочения сердечника пули Б-32 при взаимодействии с пластиной корунда на второй этап (разрушение при проникании в разрушенную керамику) приходится около 5 %, а при взаимодействии с пластиной карбидной керамики – 40-60%.

Броневые свойства керамики можно оценить по остаточной длине сердечника пули, пробившей керамическую пластину без подложки. Эта длина позволяет расчетным способом определить безразмерное время задержки проникания пули в керамическую пластину, которое можно считать

характеристикой броневых свойств керамики. Такая методика позволяет ранжировать керамические материалы и выбирать наилучший

Также был проведен анализ ряда корундовых и карбидных материалов методом ультраструйной диагностики (высокоскоростной струей воды) с целью поиска возможности оценки броневой керамики без натурной стрельбы. Параметром такой диагностики принят логарифм величины, обратной массе материала, выкрошенного струей на единицу длины реза, Опыты показали, что для корундовой керамики справедливо утверждение, что лучшей броневой керамикой является та, которая менее всего подвержена эрозии при воздействии ультраструи. При этом параметр гидроэрозии достаточно хорошо коррелирует с характеристикой броневых свойств – безразмерным временем задержки проникания. А для карбидных материалов такой зависимости нет и экспериментальные точки невозможно описать какими-либо аппроксимационными кривыми.

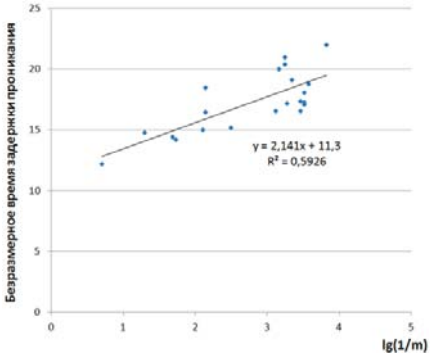


Рис. 3.Зависимость безразмерного времени задержки проникания от параметра гидроэррозии для корундовой керамики. (Точки – разные материалы разных производителей)

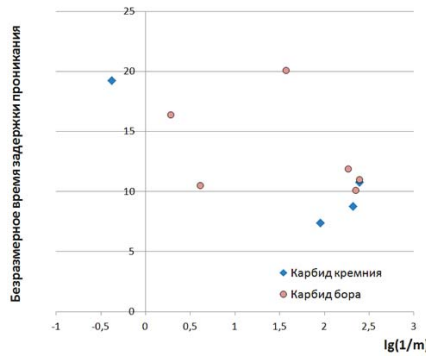


Рис. 4.Зависимость безразмерного времени задержки проникания от параметра гидроэррозии для корундовой керамики. (Точки – разные материалы разных производителей)

Выражение благодарности: За помощь в проведении научных исследований хочу выразить благодарность д.т.н. профессору Кобылкину Ивану Федоровичу.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТОЙ И LI-МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР (20 ÷ 300) К

Болдырев Н.А.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, huckwrench@gmail.com

Мультиферроик ферониобат свинца, $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ (PFN), рассматриваемый в настоящее время в качестве основы новых сегнетомагнитных материалов, достаточно часто характеризуется высокой электропроводностью, низкими пьезоэлектрическими и магнитодиэлектрическими характеристиками, что существенно затрудняет его применение на практике. Как показано в [1-4], одним из способов стабилизации свойств PFN является модифицирование. Так, в [1, 2] исследован поликристаллический ферониобат свинца, в который на стадии синтеза вводили оксиды Cr, Mn, La и карбонаты Sr и K, а в [3] – карбонат Li. Анализ этих работ показал, что наилучшие результаты достигаются в случае введения MnO_2 и Li_2CO_3. Нами также исследовалось влияние Li- и Mn-содержащих модификаторов на свойства керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ [5, 6] и показано, в частности, что введение на стадии синтеза сверх стехиометрии 1 масс. % Li_2CO_3 (PFNL) приводит к изменению характера рекристализационного спекания керамики и снижению его оптимальной температуры, а так же к увеличению среднего размера зерна, стабилизации диэлектрических характеристик при T = (300 ÷ 700) К, снижению температуры Кюри, T_C, увеличению размытия СЭ → параэлектрического (ПЭ) фазового перехода (ФП), возрастанию пьезоэлектрических параметров. Настоящая работа является продолжением и развитием предпринятых в [5,6] исследований и посвящена установлению влияния 1 масс. % Li_2CO_3 на закономерности формирования диэлектрических свойств керамик PFN в области температур (20 ÷ 300) К.

Температурные зависимости относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\ \varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ – действительная и мнимая части $\varepsilon^*/\varepsilon_0$, соответственно; ε_0 –электрическая постоянная) при T= (20÷300) K в диапазоне частот $f = (10^2 \div 10^6)$ Гц изучали с помощью измерительного стенда на базе прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500.

Полученные образцы PFN и PFNL практически беспримесны, высокоплотны и при комнатной температуре обладают ромбоэдрической структурой [5, 6]. Температура Нееля, T_N, в PFN и PFNL, согласно [7], составляют, 150 K и 125 K, соответственно. Результаты исследований температурных зависимостей $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ керамик PFN и PFNL в интервале температур (20÷300) K на частотах 10^3, 10^4, 10^5, 10^6 Гц, представленные для большей информативности совместно с зависимостями $(\varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ кГц))^{-1}(T)$ и $\Delta(T)$, где $\Delta\varepsilon = (\varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ кГц) - \varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ МГц)) / \varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ кГц)\cdot 100\%$, изображены на рисунке.

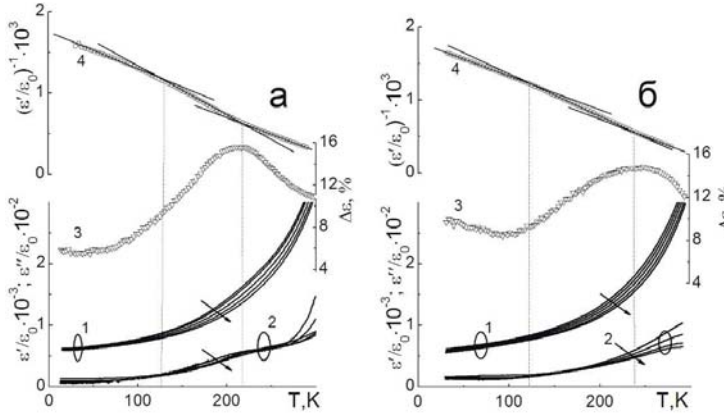


Рис. Температурные зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$ (1), $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (2), $\Delta\varepsilon$ (3) и $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}$ (4) PFN (а) и PFNL (б) в интервале температур (20÷300) K на частотах 10^3, 10^4, 10^5, 10^6 Гц.

Видно, что в данном температурном интервале как в PFN, так и в PFNL, наблюдается монотонный рост $\varepsilon'/\varepsilon_0$, однако, совместное рассмотрение кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ и $\Delta\varepsilon(T)$ позволяет выявить ряд аномалий в поведении диэлектрических параметров обоих объектов: в окрестности T_N - изменения наклонов зависимостей $(\varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ кГц))^{-1}(T)$, при $T < T_N$ - минимум на зависимостях $\Delta\varepsilon(T)$, а в области $T > T_N$ по мере роста температуры - усиление дисперсии $\varepsilon'/\varepsilon_0$ вплоть до температур, при которых формируются максимумы на кривых $\Delta\varepsilon(T)$ и происходят изменения наклонов на зависимостях $(\varepsilon'/\varepsilon_0(f=1\ кГц))^{-1}(T)$. В случае зависимостей $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$ наблюдается более сложное поведение: при $T < T_N$ в PFN - частотное расслоение кривых $\varepsilon''/\varepsilon_0(T)$, уменьшающееся по мере приближения к T_N, а в PFNL - максимумы, смещающиеся в область высоких температур при увеличении частоты; при $T > T_N$ в обоих объектах слабо выраженные максимумы, совпадающие по температуре с аномалиями на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, $(\varepsilon'/\varepsilon_0)^{-1}(T)$ и $\Delta\varepsilon(T)$.

Появление аномалий на кривых $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ (T) в PFN и PFNL в окрестности (120 ÷ 150) K связано с магнитоэлектрическим взаимодействием в объектах при АФМ ФП из-за спин-решеточной связи, что показано в [8]. Природа же аномалий в поведении диэлектрических характеристик при T = (200 ÷ 250) K в объектах нам пока не ясна. Судя по тому, что магнитного ФП нами при этих температурах не обнаружено, можно предположить, что наблюдаемое обусловлено, скорее всего, фазовыми превращениями в СЭ подсистеме. Возможно, при этих температурах происходит СЭ → СЭ ФП, что требует проведения дополнительных исследований.

Автор выражает благодарность к.ф.м.н. Павленко А.В. и к.ф.м.н. Кубрину С.П. за помощь в подготовке и выполнении работы.

Список литературы

[1] Bochenek D., Guzdek P. Ferroelectric and magnetic properties of ferroelectromagnetic $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ type ceramics // J. Magnetism and Magnetic materials. 2011. V. 323. P. 369–374.

[2] Bochenek D., Surowiak Z. Influence of admixtures on the properties of biferroic $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ceramic // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206(12). P. 2857–2865.

[3] Раевский И.П., Кирилов С.Т., Малицкая М.А. и др. Фазовые переходы и сегнетоэлектрические свойства ферониобата свинца // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. №2. С. 286–289.

[4] Bhat V.V., Ramanujachary K.V., Lofland S.E., Umarji A.M. Tuning the multiferroic properties of $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ by cationic substitution // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. V. 280. P. 221–226.

[5] Шевцова С.И., Павленко А.В., Козаков А.Т., Резниченко Л.А. Поляризация электронным зондом керамик мультиферроиков на основе ферониобата свинца и сопутствующие поляризованному состоянию эмиссионные явления на ее поверхности // Сб-к трудов Шестнадцатого Международного междисциплинарного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (“ОМА-16”). 12-17 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – Туапсе. Т. II. С. 196-199.

[6] Павленко А.В., Болдырев Н.А., Резниченко Л.А., Константинов Г.М., Шилкина Л.А. Особенности влияния Li- и Mn-содержащих модификаторов на характер спекания, микроструктуру, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики керамики $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$ // Сб-к трудов Второго Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» («LFPM-2013»). 2-6 сентября 2013 г., г. Ростов-на-Дону – г. Туапсе. 2013. Выпуск 2. Том II. С. 86-93.

[7] Павленко А.В. Фазовые переходы, пьезо- и магнитодиэлектрические свойства Fe- и Mn-содержащих мультиферроиков. Автореф. дисс…. к. ф.-м. н., г. Нальчик. 2012. - 22 с.

[8] Satendra P. S., Dhananjai P., Songhak Y., Sunggi B. and Namsoo Shin. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Applied physics letters. 2007. V. 90. P. 242915.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА УГЛЕГРАФИТ-СПЛАВ АЛЮМИНИЯ

Головинов П.С.

Россия, Волгоградский Государственный Технический Университет, pashabanshik@mail.ru

Одним из чрезвычайно перспективных направлений в области создания высокоэффективных композитов функционального назначения является разработка композиционных материалов (КМ) на основе пористого углеграфитового каркаса, пропитанного сплавами металлов, обладающих повышенной химической стойкостью и хорошими антифрикционными свойствами. В таких КМ благоприятно сочетаются свойства каркаса, из углеграфита (повышенные антифрикционные характеристики, устойчивость при высоких температурах, химическая стойкость и т.д.) со свойствами металла (высокая прочность, хорошая электро- и теплопроводность).

Согласно экспертным оценкам композиционные материалы системы «пористый углеграфит – сплавы алюминия» весьма перспективны при использовании их в качестве вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок, пластин, поршневых колец, щеток токосъемных элементов, элементов торцевых уплотнений в изделиях машиностроения, приборостроения, а также в технологическом оборудовании для химической и нефтеперерабатывающей промышленности [1].

Ведущие производители композиционных материалов "Рингсдорф" (Германия), "Шунк" (Германия), "Морган" (Великобритания) "Ле Карбон" (Франция), не включают в номенклатуру своей продукции материалы пропитанные сплавами на основе алюминия, что подтверждается таблицами и проспектами фирм. Однако, перспектива использования указанных композитов очевидна.

Целью данной работы является создание композиционных материалов, расширение функциональных возможностей метода получения композитов за счет увеличения номенклатуры сплавов используемых в качестве матричных.

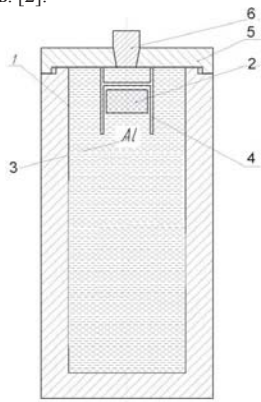
Данное исследование посвящено пропитке углеграфитовых каркасов расплавом на основе алюминия. Емкость для пропитки была выполнена в виде толстостенного стакана из стали 30Х, для пропитки устанавливали пористую заготовку из углеграфита, накрывали его противовсплывным приспособлением и нагревали емкость до 600^0С. Одновременно в тигле расплавляли матричный сплав на основе алюминия, нагревая его до температуры 950^0С. Затем расплав матричного сплава алюминия заливали в камеру для пропитки, закрывали крышкой и вакуумировали до давления разряжения 0,01 МПа с одновременной обработкой вибрацией в течении 15-20 мин. После этого доливали расплав матричного сплава с температурой 950^0С до верхнего края стояка с появлением выпуклого мениска матричного расплава на основе алюминия, герметично притирали предварительно нагретую до 950 ^{0}С пробку. Заполнение камеры с алюминиевым расплавом позволяет создавать оптимальное давление для пропитки за счёт разницы коэффициентов термического расширения камеры для создания давления и расплава алюминия.

По предложенному способу был получен КМ углеграфит АГ-1500 - сплав алюминия. Образец углеграфита был выполнен в виде куба со стороной 30 мм, имеющего открытую пористость 15%.

Использование в качестве матричного расплава - сплава алюминия, а в качестве пористого тела углеграфит или керамику позволяет получать композиционные материалы, широко применяемые в машиностроении для изготовления токосъемников, вставок пантографов, электрических щеток, уплотнителей, вкладышей подшипников скольжения, область использования которых очень разнообразна и включает не только выше перечисленные изделия, но и детали аэрокосмического назначения.

Преимущество пропитки сплавами на основе алюминия: наилучшая возможность повысить прочность, твёрдость, улучшить износостойкость материала. Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, хорошими антифрикционными свойствами.

Кроме того, применение метода безгазостатной пропитки (рис.1), позволяет значительно снизить себестоимость композиционных материалов за счет использования оборудования из обычных конструкционных материалов. По причине невысокой стоимости оснастки, можно изготовить большое количество емкостей для пропитки с целью организации серийного или массового производства композитов. [2].



1 – камера для пропитки,
2 - углеграфитовая заготовка,
3 – сплав алюминия,
4 - противовсплывное приспособление,
5 – крышка,
6 – пробка.

Рис. 1. Емкость для изготовления композиционного материала с пробкой для герметизации ёмкости:

Заключение: Пропитка алюминием повышает прочность материалов в 1,6 раза, подобного рода исследования не показывают в ведущих фирмах мира.

Научный руководитель работы - к.т.н., доц. Гулевский В.А.

Список использованной литературы

1 Матричный сплав для пропитки углеграфитового каркаса / В.А. Гулевский [и др.] // Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. – 2009. - № 11 (59). – С. 81-84.

2 П. м. 135555 РФ, МПК B22F3/26, C22C47/12. Устройство для изготовления композиционного материала / В.А. Гулевский, С.Э. Власов, Н.А. Кидалов, В.И. Антипов, А.Г. Колмаков, Л.В. Виноградов,; ВолгГТУ. – 2013.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ

Гольдберг М.А.

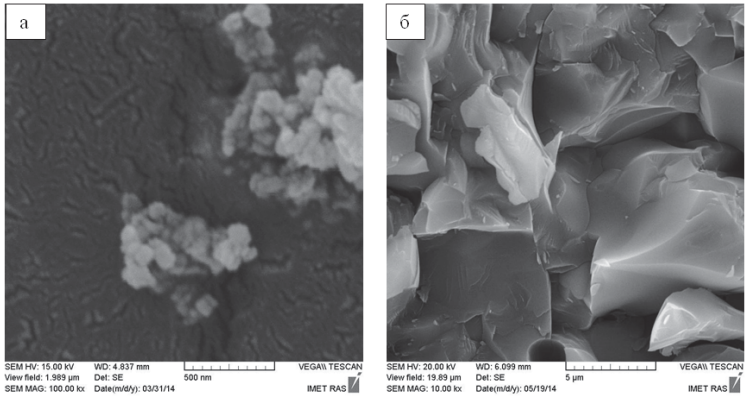
Россия, ИМЕТ РАН, naiv.syper@gmail.com

Одной из важнейших характеристик материалов для применения в инженерии костной ткани является скорость биорезорбции. Для повышения этого свойства кальций фосфатных материалов можно проводить частичное замещение ионов Ca^{2+} на Mg^{2+}. Ионы магния присутствуют в естественной костной ткани и играют важную роль в процессах ее минерализации благодаря стимуляции пролиферации остеобластов.

В данной работе проводили синтез порошков и термическую обработку материалов со степенью замещения Ca^{2+} на Mg^{2+} до 20 масс. %, соотношение (Ca+Mg)/P составляло 2/1. Синтез проводили методом осаждения из водных растворов с последующей многостадийной сушкой. Согласно рентгенофазовому анализу (РФА) после синтеза материалы характеризовались низкой степенью закристаллизованности, в дифрактограммах наблюдалось гало в апатитовой области, при этом с увеличением содержания магния интенсивность его снижалась. Порошковые материалы были

охарактеризованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), и было показано, что порошки состоят из округлых частиц размером менее 50 нм. Удельная поверхность порошков находилась в диапазоне от 20 до 36 $м^2/г$.

Было проведено спекание в диапазоне температур от 1150 до 1500ºС. Согласно РФА установлено, что в материалах, содержащих 5 масс. % Mg^{2+} , формируется витлокит $Ca_3Mg_3(PO4)6$. В материалах с большим содержанием магния наблюдаются магний-содержащий витлокит, гидроксиапатит и тетракальциевый фосфат. Согласно данным РЭМ материалы, содержащие 5 масс.% магния характеризуются плотной структурой уже при 1200ºС, размер зерен составляет 5-10мкм. Прочность керамики при изгибе достигает величины 45 МПа.



Микрофотографии порошков (а) и керамики, спеченной при 1200оС (б) материалов, содержащих 5 масс.% магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-08-31204-мол-а.

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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАНЫ ИЗ СПЛАВА ПАЛЛАДИЯ СО СВИНЦОМ ДО И ПОСЛЕ РАБОТЫ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

Горбунов С.В.

Россия, ИМЕТ РАН Merciles@mail.ru

Основные проблемы надежности работы мембран для глубокой очистки водорода и разделения газовых смесей связаны с коррозионной стойкостью мембранных сплавов, структурными изменениями и изменением их водородопроницаемости при работе в газовых средах. Состав газовых смесей существенно влияет как на саму возможность извлекать высокочистый водород, так и на величину производительности, ресурс и надежность работы мембраны.

Ранее нами были исследованы водородопроницаемость и механические свойства мембран из сплава палладия со свинцом в области твердых растворов (до 20 масс.% свинца). Было показано, что максимальной водородопроницаемостью обладает сплав Pd – 8масс.% Pb. При 500 ºС его удельная водородопроницаемость составила 2,58 $м^3 \cdot мм \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1} \cdot МПа^{-0,5}$, что почти в 2 раза превышает удельную водородопроницаемость промышленного сплава В1. Добавки свинца сильно упрочняют палладий, незначительно снижая его пластичность. Сплав Pd-8 мас.% Pb обладает высокими прочностными характеристиками. В отожженном состоянии имеет твердость 142 $кг/мм^2$, предел прочности 55 $кг/мм^2$ и относительное удлинение 20%[1].

Для эффективного использования данного сплава в мембранных элементах его необходимо аттестовать по важнейшей ключевой характеристике - коррозионной стойкости при работе в водородосодержащих газовых средах, что и явилось целью моей работы.

Стабильная производительность мембранных элементов значительно зависит от стабильности одной из важнейших мембранных характеристик – водородопроницаемости. Известно, что при разогреве и охлаждении фильтрующих элементов из сплавов палладия от комнатной температуры до ~300°С и обратно в водородосодержащих газовых смесях наблюдается увеличение объема мембраны (термоконцентрационная дилатация). Поэтому нагрев и охлаждение мембран при работе в таких смесях сначала проводят в вакууме или в инертной атмосфере [2].

В работе было изучено влияние состава синтез-газа конверсии углеводородных топлив на водородопроницаемость мембраны из сплава Pd – 8масс.%Pb, а именно на изменение водородопроницаемости при разогреве и охлаждении данной мембраны в одном из составляющих продуктов конверсии, в CO_2. Удельная водородопроницаемость в зависимости от температуры была измерена при разогреве и охлаждение в вакууме, затем в CO_2 потом снова в вакууме на одном и том же образце толщиной 50мкм. В пределах выбранного температурного интервала (300-500 ºС) удельная водородопроницаемость не зависела от величины перепада давления газа над и под мембраной. Данные эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения удельной водородопроницаемости мембраны (Р) в зависимости от температуры и способа разогрева.

Температура, °С		**300**	**350**	**450**	**500**
Р, $м^3 \cdot мм/(м^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$	Разогрев и охлаждение в вакууме (20↔300)	1,20	1,65	2,31	2,58
	Разогрев и охлаждение в CO_2 (20↔300)	1,18	1,61	2,27	2,50

Данные по водородопроницаемости, полученные при разогреве в CO_2, почти полностью совпали с данными, полученными при охлаждении в CO_2. Отсутствие гистерезиса на кривых водородопроницаемости означало отсутствие структурных изменений в исследованной мембране в данном температурном интервале, следовательно, мембранные элементы из сплава Pd-8 масс.% Pb, можно разогревать в атмосфере CO_2 до температуры ~300°С с последующей заменой на рабочую газовую смесь. Таким образом разогрев мембран в CO_2 в интервале температур 20-300°С обеспечивает значительное упрощение и удешевление мембранной технологии получения особочистого водорода из смесей конверсии углеводородных топлив.

Была поставлена задача исследовать коррозионную стойкость мембраны Pd – 8масс.%Pb до и после работы в газовой смеси состава 60 об. % H_2 + 31 об. % CO_2 + 9 об. % CO, в температурном интервале 300-500°С.

В таблице 2 приведены значения удельной водородопроницаемости мембраны до и после ее работы в газовой смеси.

Таблица 2

Значения удельной водородопроницаемости в зависимости от температуры до и после работы мембраны в газовой смеси.

Удельная водородопроницаемость до работы в г.с. Р, $м^3 \cdot мм/(м^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$	**Удельная водородопроницаемость после работы в г.с. Р, $м^3 \cdot мм/(м^2 \cdot ч \cdot МПа^{0,5})$**	**Т, °С**
1,20	1,17	300
1,65	1,63	350
2,31	2,29	450
2,58	2,52	500

После проведения эксперимента мембрана была абсолютно герметична, а её удельная водородопроницаемость осталась без изменения (в пределах ошибки эксперимента), что показывает высокую коррозионную стойкость мембраны из сплава Pd – 8 масс.% Pb в газовой смеси 60 об. % H_2 + 31 об. % CO_2 + 9 об. % CO, содержащий агрессивный компонент CO.

Поверхности мембраны из сплава Pd – 8 масс. %Pb. после измерения водородопроницаемости исследовали с использованием атомно-силового микроскопа в полуконтактном режиме. Изображения до и после прохождения водорода отличаются друг от друга. Поверхность фольги со стороны технического водорода матовая (более разрыхлена), поверхность фольги со стороны чистого водорода блестящая, но на ней заметны вкрапления, состав которых будет исследован в дальнейшем с применением уже спектроскопии.

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

Литература

1.Рошан Н.Р., Горина Н.Б., Кореновский Н.Л., Лещинская К.В., Горбунов С.В., Чистова Т.В, Чистов Е.М. /Исследование водородопроницаемости и механических свойств мембран из сплавов палладия со свинцом// Сборник материалов ФНМ 2012 «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», стр. 68-69.

2.G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, and E. M. Chistov, Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High-Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures, Platinum Metals Rev., 2011, 55,(1), 3-12

БРОНЕВОЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Житнюк С.В.

Россия, ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева, feanor42@ya.ru

Для современной техники необходимо создание новых материалов, обладающих совершенной структурой и высоким уровнем свойств. Карбид кремния и другие бескислородные тугоплавкие соединения стали основой для создания в XXI веке авангардных материалов, определяющих прогресс в технике.

Керамика на основе карбида кремния обладает значительной механической прочностью при высоких температурах, твердостью, трещиностойкостью и износостойкостью, низким коэффициентом термического расширения, высоким сопротивлением окислению при температурах до 1500 °С, превосходной химической инертностью, биосовместимостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, высокой теплопроводностью. Но, к сожалению, синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур, и спекание без добавок при 2150 – 2200 °С не позволяет получать беспористые изделия, как из-за низкого коэффициента объемной диффузии, так и из-за высокой летучести SiC при этих температурах.

Одним из основных путей решения указанной проблемы является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов. Совместное использование оксидных эвтектических добавок и нанодисперсного порошка карбида дает возможность создать композиционные керамические материалы с улучшенными физико-техническими характеристиками в условиях интенсивных внешних воздействий различной природы. Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, тогда как нанодисперсный порошок карбида кремния позволяет получить максимально плотную упаковку частиц при формовании образцов, что придает спекшемуся материалу наибольшую прочность, твердость и трещиностойкость. Работа проводилась в двух направлениях – синтез оксидных модифицирующих добавок эвтектических составов методом осаждения и всесторонняя оценка их свойств, а также разработка составов модифицированных такими добавками материалов на основе карбида кремния, легированных нанодисперсными частицами карбида кремния. В качестве таких добавок выступили системы $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ и $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$. В качестве исходных композиций использовали составы, содержащие 80, 85 мас. % SiC (50 % 3 – 4 мкм и 50 % 45 – 55 нм) и 15, 20 мас. % $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ или $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$.

Определены свойства образцов, синтезированных в среде аргона при температуре 1900 °С. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства образцов исследуемых составов

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	ρ, г/см^3	П, %	$\sigma_{изг}$, МПа
SiC + 15 мас. % $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,10	1,2	380±20
SiC + 20 мас. % $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,12	1,3	355±15
SiC + 15 мас. % $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,12	0,4	450±25
SiC + 20 мас. % $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,15	0,3	400±25

Из результатов исследований следует, что увеличение содержания добавок $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ и $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ с 15 до 20 мас. % приводит к небольшому изменению плотности и пористости, но заметному снижению предела прочности при изгибе. Параметры, полученные для системы, содержащей 50 мас. % нанодисперсного карбида кремния, приближаются к

значениям свойств, предъявляемым к броневым материалам – открытая пористость, близкая к нулю и предел прочности при трехточечном изгибе, равный 450±25 МПа.

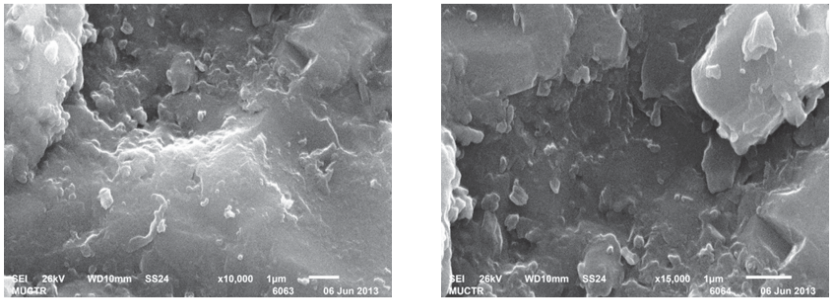
Для исследуемых составов были оценены ведущие свойства, требования к которым предъявляют при конструировании бронезащиты (табл. 2).

Керамика, содержащая эвтектическую добавку $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ в количестве 15 мас. %, обладает максимальным уровнем физико-механических свойств. Именно эта керамика и выбрана в качестве наиболее предпочтительной для изготовления бронематериала. Микроструктура керамики указанного состава представлена на рис. 1.

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов

Составы образцов	Исследуемые параметры		
	Вязкость разрушения, K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	Модуль упругости, $E_{упр}$, ГПа	Твердость по Виккерсу, HV, ГПа
SiC + 15 мас. % $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,8	345	21,4
SiC + 20 мас. % $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	3,7	340	21,6
SiC + 15 мас. % $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	4,0	380	22,4
SiC + 20 мас. % $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$	4,2	360	21,8



а б

Рис. 1. Фотографии микроструктуры материала, содержащего 15 мас. % добавки $MgO – A_2O_3 – Y_2O_3$: *а* – 10000^x; *б* – 15000^x

По данным сканирующей электронной микроскопии, средний размер кристаллов карбида кремния разработанного материала составляет 5 – 6 мкм, размер кристаллов алюмомагнезиальной шпинели, иттрий - алюминиевого граната и корунда, входящих в состав эвтектической добавки, менее 1 мкм, закрытая пористость – межкристаллическая, округлая, средний размер пор – << 1 мкм, количество – 1-2 %.

В итоге, разработана технология керамики на основе карбида кремния, обладающей мелкокристаллическим строением, пределом прочности при трехточечном изгибе 450±25 МПа, трещиностойкостью 4,0 МПа·м$^{1/2}$, модулем упругости 380 ГПа, твердостью по Виккерсу 22,4 ГПа, имеющей температуру спекания 1900 °С, перспективной для применения в качестве конструкционной, в том числе и в виде бронематериала.

Выражение благодарности. Автор благодарит д.т.н., проф. кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.А. Макарова за помощь, оказанную при выполнении работы

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА

Загайнов И.В.

Россия, ИМЕТ РАН, igorscience@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия – уникальный полифункциональный материал, широкий спектр применений которого связан с комплексом особых физико-химических свойств, включая ярко выраженную зависимость таких важных параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и

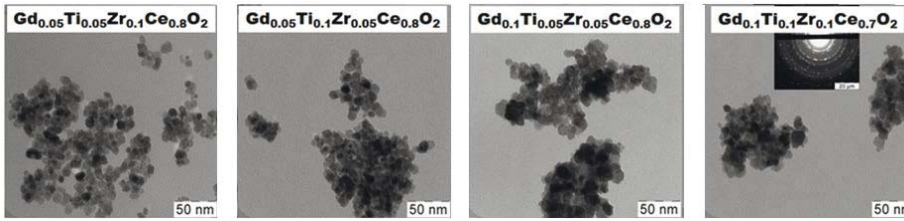
электрофизические свойства от размерного фактора. Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что может обеспечить его высокую каталитическую активность. Допирование диоксид церия позволяет увеличить его OSC и подвижность решетки кислорода.

Таким образом, цель работы состоит в разработке новых высокоэффективных катализаторов для реакций окисления, такие как парциальное окисление метана в синтез-газа, окисление CO кислородом воздуха. Катализаторы были получены соосаждением из кислых водных или спиртовых растворов нитратов церия, циркония, гадолиния и хлорида титана. Осаждение проводили водным раствором аммиака до pH=10. Ультразвуковую обработку применяли как во время растворения солей в воде, так и после получения осадка. Осадок сушили и далее прокаливали при 500°C.

Был получен однофазный материал со структурой флюорита – твердый раствор на основе CeO_2 ($Gd_xZr_yTi_zCe_{1-x-y-z}O_2$), в котором катион-допанты (Gd^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}) равномерно распределены по всему объему CeO_2. Было установлено, что размер кристаллитов не зависит от типа и количества допанта и был 9-10 нм, а удельная поверхность составила около 85 $м^2/г$. При замене растворителя с водного на спиртовой отмечено уменьшение размера кристаллитов до 5 нм и увеличение удельной поверхности до 110 $м^2/г$. По данным ПЭМ, все порошки катализаторов состояли из агрегатов частиц (рисунок), при этом на микрофотографиях хорошо различимы отдельные частицы с размерами 5-15 нм, что соответствует данным рентгеновской дифракции. SAED метод (рисунок, вставка) также подтверждает формирование твердого раствора со структурой флюорита. По данным СЭМ, все порошки катализаторов состояли из крупных пластинчатых монолитных агрегатов.

Таким образом, используя такие мезопористые системы в реакциях окисления, позволит устранить ряд проблем:

1) высокая температура конверсии;
2) низкая стабильность и невысокий срок службы катализатора;
3) низкое количество активного поверхностного кислорода и малый запас кислородной емкости.



Микрофотографии ПЭМ порошков.

Автор выражает благодарность зав. лаб. № 31 Белоусову В.В. и в.н.с. Воробьёву А.В., а также Куцеву С.В. и Шелехову Е.В. за проведение инструментального анализа синтезированных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 13-08-01007-а, 14-03-31022-мол_а.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Захлебаева А.И.

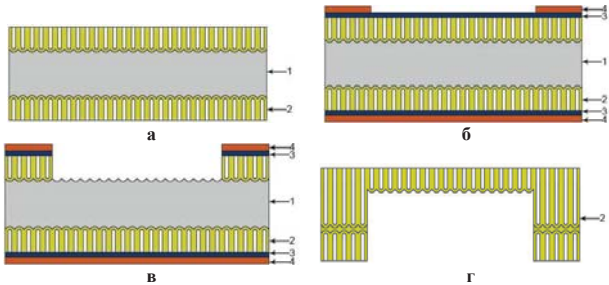
Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, zahlebaeva@gmail.com

Нанопористый анодный оксид алюминия (АОА) обладает высокоупорядоченной ячеисто-пористой структурой, стабильными электрофизическими свойствами, химическими и механическими параметрами [1], что позволяет использовать его в конструкции газовых сенсоров в качестве пассивной диэлектрической подложки для размещения конструктивных элементов, что приводит к снижению энергозатрат на разогрев нагревателя. Кроме этого наноструктурированная поверхность АОА после нанесения на нее чувствительного слоя позволяет увеличить его эффективную площадь и повысить, тем самым, чувствительность сенсора [2]. Однако, при длительной работе таких сенсоров при температурах более 300 К, в результате постепенного распространения тепла в область управляющих и сигнальных электродов, возрастают тепловые потери [3]. Один из вариантов

локализации тепловых полей в области нагревателя – это размещение его на тонкой мембране, расположенной в окне подложки, по аналогии с диэлектрическими мембранами из оксида и нитрида кремния, изготавливаемыми по МЭМС-кремниевой технологии. Предполагается, что предлагаемый подход – применение тонких нанопористых мембран в окнах подложек из АОА – позволит не только существенно снизить тепловые потери в мощных сенсорных системах, но и устранить плохое согласование термических и механических свойств используемых материалов и низкую адгезию нагревателя к подложке [4], а также понизить трудоемкость и стоимость самих сенсоров.

В качестве исходного материала использовали Al фольгу (99,99%) толщиной 90 мкм. После терморихтовки, химической очистки в растворе хромовой смеси и электрополировки в растворе хлорной и уксусной кислот проводили двухстороннее двухстадийное анодирование образцов на глубину 20 мкм в водном растворе щавелевой кислоты при потенциале анодирования 55 В и анодном токе не более 16 мА/см^2. Затем на пористый оксид напыляли слой ванадия толщиной 200 нм и формировали рисунок на поверхности заготовок методами фотолитографии. Далее вскрывали окна по рисунку локальных зон, химически растворяли ванадий в 30% растворе перекиси водорода и селективно удаляли пористый анодный оксид алюминия в водном растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты. После снятия фоторезистивной маски и растворения ванадия проводили химическое селективное удаление алюминия в окнах в водном растворе хлорида меди и соляной кислоты, а также заключительную химическую обработку образцов в 90% растворе азотной кислоты для удаления остатков меди с их поверхности. На заключительном этапе сформированную профилированную подложку подвергали операции глубокого двухстороннего электрохимического анодирования до полного прокисления всего алюминия.

Схематически процесс формирования профилированных подложек с мембранами из АОА показан на рис. 1.



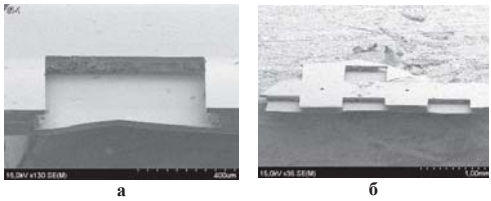
1 – алюминий; 2 – АОА; 3 – ванадий; 4 – фоторезист

а – двухстадийное анодирование АОА;
б – напыление ванадия, нанесение фоторезиста, вскрытие окон;
в – растворение ванадия и селективное удаление АОА в окнах;
г – удаление фоторезиста и ванадия, селективное удаление алюминия в окнах, глубокое анодирование

Рис. 1. Схематический процесс формирования нанопористых мембран из АОА в окнах анодированной алюминиевой подложки

Толщина сформированных таким образом мембран составляет 20±2 мкм при толщине подложки 100±5 мкм. Средний диаметр пор 50±5 нм, пористость находится в пределах 25–30%.

Внешний вид мембран показан на рис. 2.

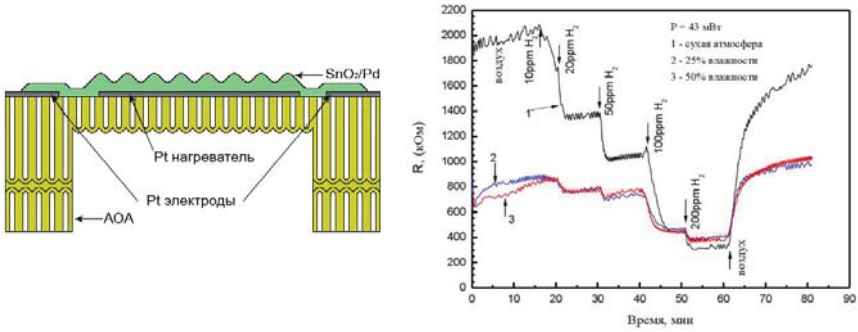


а – мембрана из АОА, сформированная в окне анодированной алюминиевой подложки;
б – профилированная АОА подложка со сформированными в окнах нанопористыми мембранами

Рис. 2. Фотографии профилированной АОА подложки с нанопористыми мембранами в окнах

Для формирования нагревателя и электродов к чувствительному слою на мембраны осаждали слой платины толщиной 0,65 мкм, после чего проводили фотолитографию и ионно-лучевое травление. Газочувствительный слой SnO_2/Pd наносили капельным методом из раствора с помощью микродозатора на соответствующую область нагревателя таким образом, чтобы пленка замыкала собой концы сигнальных электродов. Схематическое изображение сформированной сенсорной структуры приведено на рис. 3, *а*.

Сформированные структуры были апробированы на чувствительность к различным концентрациям водорода. Исследования, проведенные на экспериментальном стенде, показали хорошие изотермические отклики на концентрации водорода 10, 20, 50, 100 и 200 ppm в атмосфере содержащей разный уровень влажности (сухой, с 25 и 50% влажности). Результаты исследований приведены на рис. 3, *б*.



а **б**

Рис. 3. Схематическое изображение сенсорной структуры на АОА мембране (**а**) и отклики структуры на различные концентрации H_2 (**б**)

Таким образом, использование в конструкции сенсоров мембран из АОА, сформированных в анодированных алюминиевых подложках, позволило повысить чувствительность сенсров и вместе с тем понизить их потребляемую мощность. Результаты исследований показали, что применение нанопористых подложек и мембран из АОА с объемной пористостью 35–50% позволило понизить тепловые потери на нагрев сенсора от 10 до 18%. При этом была обеспечена высокая адгезия платины к АОА и хорошее согласование термических и механических свойств платинового нагревателя и чувствительного слоя.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы – к.т.н. Гороху Г.Г.

Список литературы:

1. Navani, N.K. Nanotechnology series. Vol. 4: Nanomaterials and Nanostructures / N.K. Navani, S. Sinha, J.N. Govil. – Studium Press LLC, 2013. – 387 p.

2. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 52. – Iss. 4. – P. 1771–1780.

3. Gas sensor MEMS platform for harsh conditions / A.A. Vasiliev [et al.] // Proceedings of the 14th International Meeting on Chemical Sensors IMCS-2012. Nuremberg, May 20–23 2012. – Nuremberg, 2012. – P. 164–167.

4. Васильев, А.А. Технология «нано-на микро». Улучшение характеристик газовых сенсоров. – Электроника НТБ. – 2011. – №1. – С. 36–44.

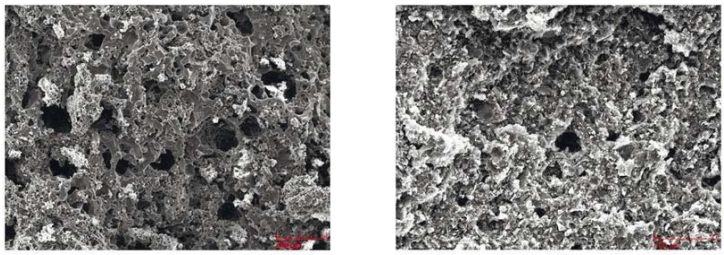
БИОБЕТОНЫ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ, АРМИРОВАННЫЕ ГРАНУЛАМИ КАРБОНАТСОДЕРЖАЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Зобков Ю.В.

Россия, ИМЕТ РАН, navigator13@inbox.ru

В последнее время активно разрабатывается концепция регенерации, а не механического замещения костной ткани. Керамические материалы на основе фосфатов кальция – основной минеральной составляющей костной ткани - рассматривают как наиболее перспективные для замещения дефектов кости. Однако возможности непосредственного имплантирования керамических конструкции весьма ограничены. Основная проблема заключается в необходимости создать материал точно подходящий по размерам и форме заполняемого костного дефекта, а также требуется проводить обширные хирургические вмешательства. Кальцийфосфатные бетоны (КФБ) позволяют решить эту проблему. Бетоны на основе трехкальциевого фосфата имеют ряд преимуществ перед спечёнными материалами. КФБ обладают формуемостью, способностью к полному заполнению дефекта *in situ*, возможностью варьировать скорость схватывания и твердения. Стоит отметить возможность

имплантации КФБ минимально-инвазивным путём, что сокращает срок реабилитации больных после хирургических операций на костных тканях.



а) б)

Рис. 1. Микрофотография КФБ: а) образец с размером гранул КГА 300-500 мкм; б) образец с размером гранул КГА <100 мкм.

В работе были изучены бетоны на основе α-трикальцийфосфата с различным соотношением Порошок / Затворяющая жидкость / Армирующий наполнитель. В качестве армирующего наполнителя были выбраны гранулы карбонатзамещённого гидроксиапатита (КГА). Варьировалось количество вяжущего реагента в составе затворяющей жидкости, что позволило варьировать время схватывания бетонов от 3 до 9 минут. Исследовано влияние размера и количества гранул КГА на микроструктуру, pH и физико-химические свойства КФБ.

Благодарность. Автор работы выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией № 20 чл.-корр., РАН Баринову С.М., зам. заведующего лабораторией д.т.н. Комлеву В.С., научному руководителю работы к.т.н. Егорову А.А.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН; за проведение исследований материалов к.х.н. Сиротинкину В.П.

Работа поддержана программой РФФИ 13-04-12089 офи_м.

ТИТАНОВЫЕ ДЕНТАЛЬНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ: УЛУЧШЕНИЕ ОСТЕОИНТЕГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5×SBF

Климашина Е.С.

Россия, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, klimashina@inorg.chem.msu.ru

На сегодняшний день дентальная имплантация является одним из наиболее распространенных методов лечения адентии. Для успешных результатов лечения в ближайшие и отдаленные сроки необходимо наличие адекватной поверхности имплантата, сочетающей свойства смачиваемости и пористости, которая может быть получена осаждением ультрамелкозернистого гидроксиапатита (ГА) из пересыщенного раствора искусственной межтканевой жидкости 5xSBF (Simulated Body Fluid).

Цель: оптимизация качественных и количественных показателей остеоинтеграции дентальных титановых имплантатов путем модификации поверхности методом осаждения нанокристаллического ГА из пересыщенного раствора 5xSBF.

Задача: изучение морфологии поверхности различных титановых заготовок, степени осаждения фосфатов кальция из 5×SBF на различных титановых имплантатах с различной морфологией поверхности.

Титановые имплантаты помещали в свежеприготовленный раствор 5×SBF-раствор на 1, 5, 30 суток и термостатировали при 36.6°C. Далее исследуемые образцы были извлечены из раствора и высушены при температуре 30°C в сушильном шкафу на воздухе.

Электронномикроскопические исследования образцов показали, что кристаллический слой, сформированный на поверхности титановых имплантатов, имеет плавный переход от поверхности имплантата к основной массе фосфата кальция без видимых границ за счет роста пластинчатых и сферических кристаллов фосфата кальция (ультрамелкозернистого карбонатгидроксиапатита).

Использование искусственной межтканевой жидкости в клинике хирургической стоматологии позволяет ускорить процесс интеграции дентальных титановых имплантатов в кости и пролонгировать время их эксплуатации. Данный метод был успешно применен в более чем 50 клинических случаях у пациентов с адентией. Период наблюдения свыше двух лет, за который проводились контрольные

осмотры и дентальные компьютерные томографии, по данным которых у пациентов с адекватным уровнем гигиены, и соблюдающих все рекомендации, не было отмечено ни одного случая переимпплантита и пришеечной резорбции в области установленного имплантата.

По сравнению с технологией механического нанесения ГА, данная технология обеспечивает создание жертвенного ультрамелкозернистого ГА, не препятствующего росту костного интерфейса, и супергидрофильной поверхности. Получаемая поверхность позволяет так же расширить показания к дентальной имплантации и повысить показатели интеграции у пациентов с нарушением минерального обмена обусловленного различными факторами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-08-00681-а, 12-08-33125-мол_а_вед.

Автор выражает благодарности Юдину Д.К., Циклину И.Л., Вайлерту В.А. за предоставление образцов Ti, Гаршеву А.В., Путляеву В.И. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Ковалев И.А.

Россия, ИМЕТ РАН, vankovalskij@mail.ru

Введение. Современные способы получения керамических материалов на основе оксидов металлов связаны со спеканием порошков из этих оксидов. Подход Окислительного Конструирования позволяет получить компактную керамику различной формы с помощью контролируемого окисления металлических преформ. В процессе окисления массивных титановых преформ образуются толстые (1÷5 мм) образцы монолитного рутила [1]. Для описания структурных изменений, происходящих в монолитном рутиле со временем и температурой окисления, были приведены исследования поперечных сколов с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования были выбраны образцы рутильной керамики, полученные на различных стадиях окисления титановых преформ при температуре 875°С со свободным доступом воздуха. Все исследования РЭМ производились на свежих поперечных сколах керамики рутила.

Серия рутильной керамики была проанализирована по нескольким критериям: среднее содержание пор во всем образце; распределение пор по образцу; анализ граничных слоев всех образцов; анализ толщин слоистости по образцу.

Для упрощения исследования каждый образец был разделен на 5 характеристических областей. Принципиальная схема изображена на рис. 1.

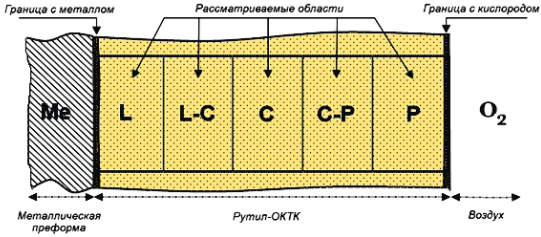


Рис.1. Схема исследования РЭМ образца рутила. Где обозначение «С»- это центральная область образца, «L»- область образца, граничащая с металлом, «Р»- область образца граничащая с кислородом, а «L-C» -это область образца между границей с металлом и центром образца, и «С-Р»-область образца между центром и границей с кислородом.

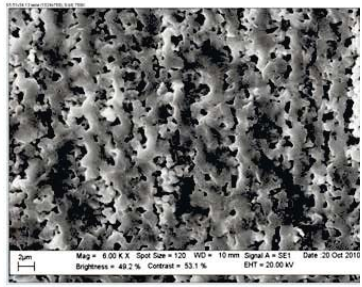


Рис.2. Фотография РЭМ поперечного скола керамики рутила.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) марки LEO 1420 фирмы Zeiss. Анализ фотографий РЭМ проводили с помощью программы ImageJ. [2]. По фотографиям РЭМ с её помощью мы вычислили площади пор выделенных областей керамики.

Результаты эксперимента и их обсуждение.После обработки фотографий РЭМ с помощью программы ImageJ были построены диаграммы процентного содержания пор в различных областях каждого образца.

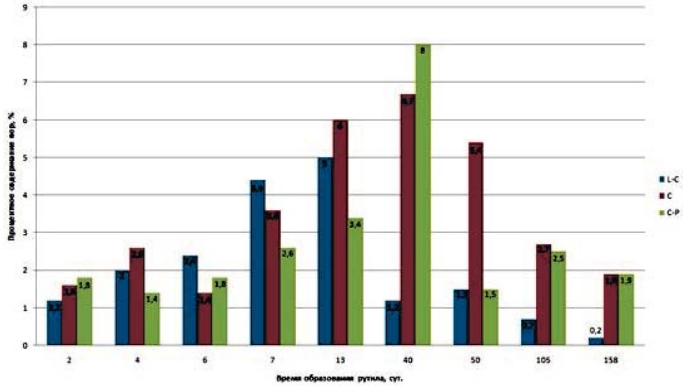


Рис.3. Процентное содержание пор в образце керамики полученной при 875°С.

Анализируя диаграмму (рис.3) можно сделать вывод, что на экспоненциальном участке кинетической кривой [3], рост керамики идёт преимущественно в две стороны, и внутрь и наружу. Со временем, процент пористости керамики во всех областях увеличивается.

А на линейном участке кинетической кривой рост керамики идёт преимущественно наружу. это подтверждает падение пористости в области граничной с металлом.

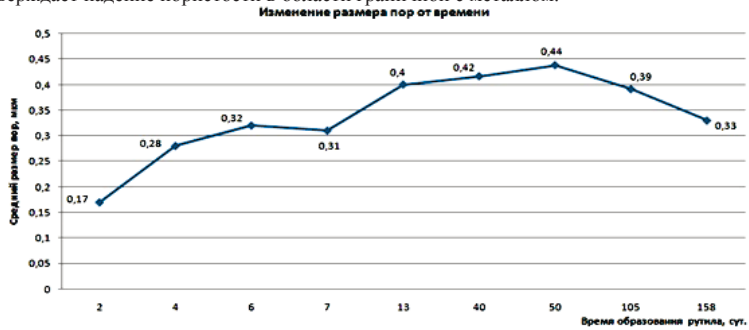


Рис.4. Средний размер пор в образце керамики полученной при 875°С.

Также был построен график зависимости среднего размера пор каждого образца керамики в зависимости от времени его образования (рис.4). Наблюдается плавный рост размера пор со временем. Но на больших временах образцы рутила, взятые в момент линейного роста кинетической кривой, керамика становится менее пористая.

На более длительных стадиях окисления титановых преформ средний размер пор и количество пор уменьшаются.

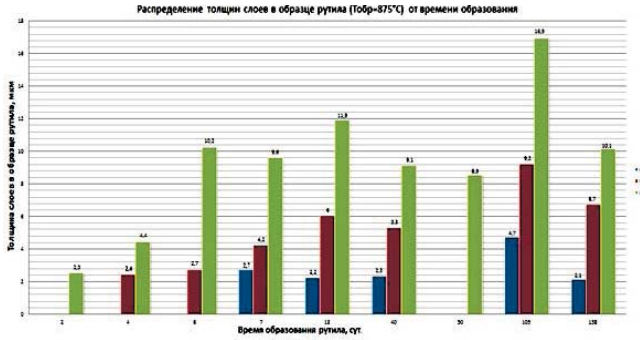


Рис.5. Разнообразие толщин слоев в образце рутила полученного при 875ºС

Исходя из проведенного анализа, была построена диаграмма (рис.5.) распределения толщин слоев образцов керамики в зависимости от времени их образования.

Анализируя данную диаграмму можно сделать вывод, что керамика со временем претерпевает значительные структурные изменения.

На экспоненциальном участке кинетики кривой, происходит формирование в основном слоистой керамики с толщиной слоя ~2,5 мкм, которые со временем объединяются в более крупные слои. Этот процесс подтверждается кратностью толщин всего разнообразия слоёв (5,10,15 мкм).

И в дальнейшем, с развитием процесса образования керамики, толщины слоёв, граничащие с титаном и кислородом, изменяются значительно, от минимальных значений 1-2 мкм до существенных 20 и 50 мкм.

Ранее были проведены работы [3] по исследованию газовой проницаемости образцов рутила, которые выявили нелинейную закономерность ее изменения относительно кислорода в зависимости от времени окисления преформы.

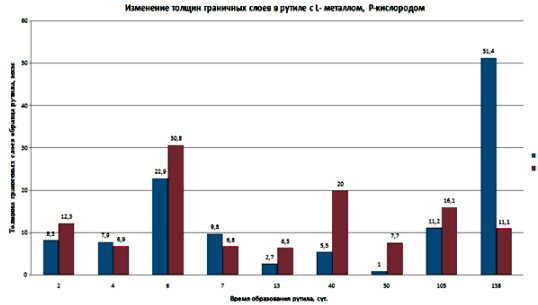


Рис.6. Изменение толщин граничных слоев в рутиле, полученного при 875ºС

А также наблюдали чередование снижения и роста значений коэффициентов газовой проницаемости образовавшейся компактной керамики. Исследования сколов на РЭМ коррелируются со значениями газовой проницаемости и подтверждают полученные раннее данные.

Выражаю благодарность своему научному руководителю академику Солнцеву К.А. и всем сотрудникам лаборатории №27 НТК ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Неорганические материалы, 2004, т. 40, № 8, с.1-5.

2. Collins T.J. «ImageJ for microscopy». BioTechniques. July 2007, Т.43, с. 25–30.

3. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Нечаев А.Н., Солнцев К.А. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием. Перспективные материалы, 2013, вып №3, стр. 47-50.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ НАНОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Козлов А. Ю.

Россия, Тольяттинский Государственный Университет, AKozlov13tlt@ya.ru

Во всем мире в целом и в России в частности остро стоит вопрос о качественной очистке сточных вод. Известно, что человечество ежегодно потребляет 4 000 км^3 пресной воды, большая часть которой загрязняется и необратимо теряется. В России из-за отсутствия эффективных систем очистки объем отведения сточных вод достиг 76 км^3 [1]. Существует большое количество различных систем очистки сточных вод, но каждая из них имеет существенные недостатки.

Например широкое применение промышленных активных углей в качестве носителей зачастую ограничено их микропористой структурой, которая не является оптимальной для многих катализаторов. Часто не соответствуют параметрам каталитических процессов форма и размер гранул носителей. В ряде процессов использование промышленных активных углей ограничено высоким содержанием в них минеральных примесей и серы, а также низкими прочностными характеристиками, приводящими к уменьшению срока службы и потерям катализаторов [2]. Поэтому очень важно изготовление различных мембранных материалов под отдельно взятые задачи и в качестве фильтров, и в качестве промышленных катализаторов.

Композиционный нанопористый материал, а также металло-углеродные нанопористые материалы являются многофункциональными материалами и могут использоваться для изготовления фильтрующих, сорбирующих наноматериалов, фильтрационных мембран нанопористых изделий, нанофильтров, обладающих высокой адсорбционной емкостью, прочностью, упругостью, теплопроводностью, электропроводностью, термической и химической стойкостью.

Предлагаемый композиционный материал в виде нанопористой пленки толщиной 60-100 мкм состоит из металлической сетки диаметром проволоки 40 мкм и размер ячейки от 30 мкм, образующей каркас, заполненный связанными между собой микрочастицами углерода, оксидными нановискерами, металлическими наночастицами и нанопроволокой.

Способ изготовления композиционной нанопористой пленки включает в себя нанесение связующего элемента с частицами угля, их последующую термообработку в кислородсодержащей среде с целью увеличения удельной поверхности, дальнейшее нанесение, например методом электроосаждения металла на сетчатый каркас металлических нано- и микрочастиц, кристаллов, слоев и покрытий из них; их термообработку в кислородосодержащей атмосфере с целью выращивания на металлической сетке нановискеров из оксида металла; высушивание и последующее нанесение смеси до формирования композиционной пленки с металлической сеткой внутри. После этого необходимо проводить термическую обработку композиционной пленки при температурах спекания или плавления нано-частиц металлов с целью образования внутри ячейки нанопористой структуры и нано-проволочного каркаса (5 – 15 нм), соединяющего металлическую проволоку (30 мкм), порошок углерода (0,5-5 мкм) и нановискеры из оксида металла (0,1 мкм).

В итоге получается нанопористая композиционная пленку с иерархической металло - углеродной структурой, имеющую многофункциональное назначение.

В зависимости от назначения композиционного материала, можно варьировать его состав. Так, например, в некоторых случаях для фильтров не требуется осаждение металлических частиц, достаточно высокой удельной поверхности, получаемой за счет угольных частиц и связующего элемента; в других же случаях, наоборот, для более глубокой очистки требуется добавить, например, частицы серебра. В случае изготовления катализаторов в состав нанопористого материала входят металлы, требующиеся для протекания конкретной реакции.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках государственных заданий высшим учебным заведениям на 2013 (г/б тема №211247) и гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых (г/контракт № 14.B25.31.0011).

Выражение благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю Абрамовой Анастасии Николаевной и Викарчуку Анатолию Алексеевичу за помощь в написании данной работы.

Список литературы

1. http://stranica.info/book.

2. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. №9. 2001. С.609-620.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ Ni/Fe НАНОТРУБОК

Козловский А.Л.

Казахстан, ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, artem88sddt@mail.ru

Интенсивное развитие науки и техники привело к необходимости продолжать исследования на стыке двух и более дисциплин. Такие исследования показывают высокие результаты, и одним из них является индустрия наносистем и наноструктурированных материалов, которая послужила толчком к интенсивному развитию не только таких областей как физика и химия, но и медицина, электроника, электротехника и многих других. Также наноструктурированные материалы представляют огромный научный интерес, вызванный их особенными физическими свойствами (механические, оптические, электромагнитные), по сравнению с материалами такого же химического состава, но с макроструктурой. Изучение таких свойств является одной из приоритетных задач современной науки для создания новых наноструктур и успешного их применения в практических целях в дальнейшем. Все специфические свойства таких структур обуславливаются квантовыми явлениями и размерными эффектами. Квантово-размерный эффект связан с изменениями свойств системы, в результате уменьшения хотя бы одного из геометрических размеров до величин соизмеримых с длинной волны электрона, характерной для этой системы.

Важным аспектом при изучении наносистем являются механизмы их получения. Одним из наиболее продуктивных методов в современной науке является метод шаблонного синтеза, в котором применяются пористые материалы в качестве матрицы, в нашем случае – трековые мембраны. Данный метод позволяет синтезировать наноразмерные объекты различной формы и размеров, которые можно очень точно контролировать. Осаждение материалов в поры происходит путем пропускания постоянного тока через раствор электролита, что позволяет получать композитные наноструктуры. Но главным достоинством этого метода является возможность контролировать скорость осаждения металлов в поры, путем изменения величины силы тока и приложенного напряжения, а также времени осаждения. Регулируя эти параметры можно получить наноразмерные объекты с упорядоченной структурой. [1-6]

В данной работе для темплатного синтеза металлических наноструктур на основе Ni/Fe путем электрохимического осаждения из растворов электролитов использовались трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия). Облучение ПЭТФ пленки производилось на ускорителе DC-60, ионами криптона с энергией 1,75МэВ/нуклон.

После облучения пленка была подвержена химическому травлению в 2,2М растворе NaOH при температуре 85±0,1°С и последующей обработке в растворах нейтрализации: 1,0% раствор уксусной кислоты и деионизированной воды. Такой метод химической подготовки шаблонов из радиационно-модифицированного полимера позволяет получать монодисперсные по диаметру изотропные треки правильной цилиндрической формы заданных диаметров.

Электроосаждение в треки мембраны проводилось при напряжении 1,7В и 1,2В в потенциостатическом режиме. Осуществление контроля в ходе эксперимента происходило при помощи мультиметра Agilent 34410A методом хроноамперометрии.

Исследование размеров и структуры, полученных металлических наноструктур проводили растровым электронным микроскопом JEOL-7500F, микроанализ осуществлялся с помощью iXRF EDS-2000 с ускоряющим напряжением 5,0 кВ. После удаления полимерного шаблона проводили структурный анализ на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100 с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Анализ ЭДА показал атомарное соотношение в нанотрубках $Fe_{15}Ni_{85}$. Это соотношение было подтверждено Мессбауэровской спектроскопией. С использованием ПЭМ была подтверждена однородная по размеру структура полученных нанотрубок на основе Fe/Ni диаметром 390 – 400 нм.

Рентгенодифрактометрическое исследование проводилось на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с Cu – анодом и графитового монохроматора дифрагированного пучка. Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне углов 30 – 120˚ 2θ, шаг 0,02˚ 2θ, время измерения 1с. Параметр кристаллической решетки никеля несколько больше, чем параметр стандартного значения (а=3,523 Å). Изменение параметра ГЦК решетки возможно из-за того, что эта фаза является твердым раствором внедрения железа в никеле. Параметр никеля в образцах равен а=3,5337±0,0008 Å.

Автор выражает благодарость за вклад в работу и поддержку д.ф.м.н., профессору ЕНУ им. Л.Н. Гумилева Кадыржанову Кайрату Камаловичу и д.ф.м.н., профессору МГУ им. М.В. Ломоносова

Русакову Вячеславу Серафимовичу.

Список использованных источников

1. J.C. Hulteen, C.R. Martin. A general template-based method for the preparation of nanomaterials. // J. Mater. Chem. 1997, V.7, p.1075

2. S.K. Chakarvarti, J. Vetter. Template Synthesis – a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review. // Radiation Measurmaents, 1998, V.29, p.149-159.

3. L.Piraux, S,Dubous, S.Demoustier-Champagne. Template synthesis of nanoscale materials using the membrane porosity. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res.1997, V.B 131, p.357

4. D. Fink, A.V. Petrov, V. Rao et al. Production parameters for the formation of metallic nanotubules in etched tracks. // Rad.Meas. 2003, v. 36, p 751.

5. Тавгер Б.А. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский // Успехи физических наук. – 1968. – Т.96, №1. – С.61

6. Veena Gopalan E., Malini K.A., Santhoshkumar G. et. al. Template-Assisted Synthesis and Characterization of Passivated Nickel Nanoparticles. // Nanoscale Res Lett. 2010, v5, p.889–897

ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ВОДОРОДОСЕПАРИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ палладия

Колчина А.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, a.kolchina@mail.ru

На сегодняшний день наиболее подходящим способом выделения водорода из содержащих водород газовых смесей является использование композитных мембран на основе палладия. За последние десятилетия изменились и способы изготовления Pd пленок – от прокатки, при которой их толщина составляла доли миллиметра, до распылительных методик, которые позволяют изготавливать пленки толщиной нескольких микрон и даже субмикронной толщины. Такое значительное уменьшение толщины в разы увеличило производительность Pd мембран по водороду. Правильно подобранная подложка придает такому тонкому функциональному слою из палладия или его сплава необходимую механическую прочность и расширяет сферу использования композиционной мембраны.

Обычно в качестве пористых подложек используются керамические пористые структуры [1], пористые подложки из нержавеющих сталей [2] или других металлов, таких, например, как никель. В последние два-три года в связи с развитием микрореакторных технологий в качестве подложек для тонких палладиевых мембран стали использоваться структуры на основе кремния, обработанные с использованием микроэлектронных технологий [3]. Для получения Pd-Ag мембран в работе [3] использовали кремниевые пластины диаметром 75мм и толщиной 350 микрон. После окисления и нитридизации поверхности в форме параллелограммов размером 650 на 2600 микрон и толщиной 1,3микрон. Далее на окна осаждалась металлическая пленка толщиной от 0,5 до 1 микрона. На конечном этапе в окнах вскрывались поры диаметром 5 микрон. К недостаткам метода следует отнести многостадийность и относительную сложность технологии получения мембран и достаточно малый коэффициент использования общей площади поддерживающей подложки (не более 25%). Маленькая толщина сепарирующих окон (1,3 микрона) ставит вопрос их прочности к перепаду давлений по обе стороны мембраны. Металлические подложки, в частности, пористая нержавеющая сталь [2] имеют очевидное преимущество перед керамическими и кремниевыми поскольку они легко привариваются, облегчая тем самым производство мембранных модулей. Однако было показано [2], что минимальная толщина палладия для получения плотного слоя при электролитическом осаждении должна быть приблизительно в три раза больше диаметра самых больших пор в несущей подложке. Для пор размером 4-5 микрон необходимая толщина Pd слоя составляет 12-14 микрон. Это становится экономически не выгодно по сравнению с использованием просто Pd фольги.

Анализ литературных данных [1-3] позволил сделать следующие заключения по проблеме. Применяемые пористые подложки и методы нанесения палладиевых или палладий содержащих мембран не позволяют сформировать достаточно тонкие (~ 1-3 мкм), но плотные, бездефектные пленки, обеспечивающие высокую селективность проницаемости по водороду и требуемую производительность. В связи с этим представляется целесообразным использовать в качестве подложек так называемые градиентно-пористые структуры высокой механической прочности, отвечающие целому ряду требований:

1. Пористость несущей подложки должна обеспечивать проницаемость по водороду в несколько раз превосходящую проницаемость по водороду палладиевой пленки, то есть не менее 500 $м^3/м^2$ час атм. при температуре 500ºС.

2. Толщина пористой несущей подложки должна обеспечивать уровень механических свойств достаточный для обеспечения целостности композитной мембраны при давлениях до 25 ати.

3. В составе несущей подложки композитной мембраны должен быть пористый слой из нержавеющей стали, или никеля, или других материалов с большим диаметром пор и высокой пористостью, а также пористый диффузионный барьерный слой.

4. Диффузионный барьерный слой должен содержать в себе или в отдельном подслое, прилегающем к палладиевой мембране, компонент близкий по составу к составу палладиевой мембраны, или совпадающий с ним.

5. Толщина барьерного слоя должна быть небольшой (не более 4-5 мкм) и должна обладать порами малого размера (~0,1 мкм), по крайней мере в слое, прилегающем к палладиевой мембране.

6. Высота микронеровностей на поверхности диффузионного барьерного слоя должна быть менее 0,1 мкм

7. Напряженное состояние диффузионного барьерного слоя (из-за напряжений несоответствия параметров кристаллической решетки материала пористого слоя и диффузионного барьерного слоя и напряжений из-за разницы в величинах КТР) должно быть срелаксированным с образованием развитой дислокационной структуры и микротрещин в слое, прилегающем к палладиевой мембране.

8. Материал несущей подложки должен обеспечивать химическую стойкость в восстановительной среде.

9. Материал и структура несущей подложки должны обеспечивать работу композитной мембраны при температурах до 700ºС без изменения ее эксплуатационных свойств.

На рис. 1 представлено поперечное изображение такой градиентно-пористой структуры. Видно, что объемная часть крупнопористых слоев обеспечит механическую прочность тонкого селективного слоя при повышенном давлении, а прилегающая к этому слою мелкопористая керамика предотвратит проколы и трещины пленки сплава палладия.

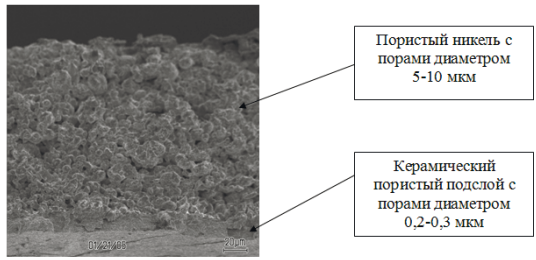


Рис.1 Поперечный срез композиционной мембраны на основе градиентно-пористой подложки

Выражение благодарности

Выражаю свою глубокую благодарность за помощь в выполнении работы своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Вяткину Анатолию Федоровичу и с.н.с. Волкову Владимиру Тимофеевичу.

Работа частично выполнялась за счет средств гранта РФФИ № 13-02-12426-офи_м2.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ В ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ $GaN/Al_2O_3/Si$

Кондратьева О.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, ol.kondratieva@gmail.com

Получение пленок магнитоупорядоченных полупроводников при температуре выше комнатной на коммерчески доступных подложках является актуальной задачей, решение которой позволит формировать методами микроэлектроники приборные структуры для спинтроники. Стоит отметить, что при создании пленочных структур с заданными функциональными свойствами определяющее значение имеет состояние межфазной границы пленка/подложка [1].

В докладе с термодинамической точки зрения рассматриваются возможные реакции, которые могут протекать на межфазных границах в гетероструктуре $GaN/Al_2O_3/Si$, используемой в качестве подложки при получении пленок магнитных полупроводников. Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия компонентов пленочных гетероструктур является важной частью исследования, поскольку в определенной мере позволяет спрогнозировать и избежать протекания нежелательных реакций на межфазных границах в условиях кристаллизации.

Известно, что подложки GaN, получаемые химическим осаждением из паров металлоорганических соединений или молекулярно-лучевой эпитаксией на поверхности кремния, карбида кремния или сапфира, из-за рассогласования кристаллографических параметров решеток, содержат дефекты в планарной плоскости в виде границ кристаллитов правильной или искаженной гексагональных форм, а также пустот в области сопряжения отдельных кристаллитов [2]. Авторами [2] методом ионно-лучевого распыления-осаждения была проведена процедура сглаживания рельефа поверхности GaN на Si. Для этого на поверхность GaN был нанесен, а затем частично удален слой оксида алюминия. В результате этих операций количество дефектов на поверхности GaN значительно уменьшается. Таким образом, становится возможным получение пленок различных составов на подложках нитрида галлия без нарушения их сплошности.

Для оценки возможных взаимодействий между компонентами межфазных границ гетероструктуры $GaN/Al_2O_3/Si$ в процессе кристаллизации был выполнен расчет изменения энергии Гиббса $\Delta G°_T$ в интервале 298÷1200 . Результаты расчета представлены в таблице.

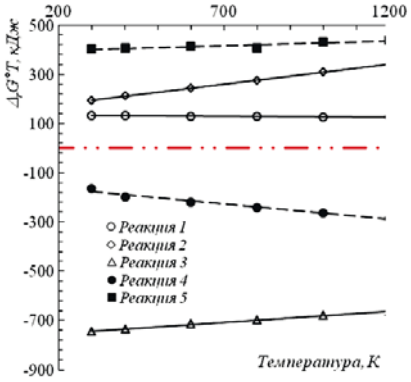


Рис. Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G°_T$ для предполагаемых реакций на межфазных границах гетероструктуры $GaN/Al_2O_3/Si$ в процессе кристаллизации (отжига).

Таблица

Изменение энергии Гиббса предполагаемых реакций в зависимости от температуры

Реакция	Изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G°T$, кДж					
	298 K	400 K	600 K	800 K	1000 K	1200 K
Межфазная граница Al_2O_3 / GaN						
(1) $GaN + \frac{1}{2}Al_2O_3 \rightarrow AlN + \frac{1}{2}Ga_2O_3$	131,0	131,0	130,1	128,7	126,9	125,0
(2) $GaN + \frac{x}{2}Al_2O_3 \rightarrow Al_xGa_{(1-x)}N + \frac{x}{2}Ga_2O_3$ $x = 0.4...0.9$	195,4	212,0	244,5	277,0	309,5	341,9
(3) $4GaN + 3O_2 \rightarrow 2Ga_2O_3 + 2N_2\uparrow$	□744,3	□733,6	□714,0	□696,3	□679,7	□663,8
Межфазная граница GaN / Si						
(4) $4GaN + 3Si \rightarrow Si_3N_4 + 4Ga$	□164,5	□196,9	□218,6	□240,9	□263,6	□286,8
(5) $4GaN + 3SiO_2 \rightarrow Si_3N_4 + 2Ga_2O_3$	403,8	407,4	412,0	407,0	431,2	436,6

Как следует из расчетных данных, изменение энергии Гиббса для предполагаемых реакций (рис., реакции **1** и **2**) взаимодействия компонентов подложки и планаризующего слоя Al_2O_3 характеризуется положительными значениями величин в интервале 298 ÷ 1200 К, что свидетельствует о невозможности взаимодействия компонентов на межфазной границе Al_2O_3/GaN [3]. В то же время, нитрид галлия способен окисляться кислородом воздуха (реакция **3**) с образованием оксидов галлия и азота [4]. На межфазной границе GaN/Si с термодинамической точки зрения наиболее вероятно образование нитрида кремния и металлического галлия (реакция **4**).

Таким образом, есть все основания полагать, что указанный подход позволит контролировать состояние межфазной границы и создавать пленочные структуры для спинтроники на основе нитрида галлия, функционирующие при повышенных температурах.

Литература

1. Беспалов А.В., Евдокимов А.А., Кецко В.А., Стогний А.И. Способ изготовления прозрачной омической контактной структуры BeO/Au/BeO/p-GaN // Патент РФ № 2009101266, Опубл. 20.09.2010; Бюл.№26. - 8 с.: ил.

2. GaN and related materials II – (Optoelectronic properties of semiconductors and superlattices; v.7-ISSN 1023-6619). Ed. by Stephen J. Pearton, 2000, Gordon and Breach Science Publishers, 677p.

3. Belousov A. High pressure crystal growth, thermodynamic and physical properties of $Al_xGa_{1-x}N$ semiconductors. Sc.D. dissertation. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 2010.

4. A.Jackson, A.Walsh, Physical review B 88, 165201 (2013).

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н. Кецко В.А., а также к.ф.-м.н. Стогнию А.И. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной публикации.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $8(Na_2O+Fe_2O_3) – 22B_2O_3 – 70SiO_2$

Конон М. Ю.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН (ИХС РАН), marina-konon@mail.ru

Изучение координационного состояния ионов железа в боросиликатных стеклах вызывает большой интерес [1]. Известно, что ионы железа в зависимости от своей координации способны либо участвовать в построении стеклокаркаса, либо служить его модификатором [2]. Исследование электрических свойств стекол, содержащих оксиды железа, представляет большую теоретическую и практическую значимость с точки зрения получения полупроводниковых стекол, так как известно, что Fe_2O_3 может придавать электронную проводимость даже щелочесодержащим стеклам [3].

Согласно литературным данным [1, 2], в стеклах как катионы Fe^{3+}, так и Fe^{2+} могут находиться в тетра- и октаэдрической координациях. По аналогии с алюмным координационным эффектом [2], структурное положение ионов железа в стеклах, содержащих Na_2O, определяется соотношением Na_2O/Fe_2O_3. При соотношении $Na_2O/Fe_2O_3 > 1$ все катионы Fe^{3+} находятся в тетраэдрической координации и принимают участие в стеклообразовании. При соотношении $0 < Na_2O/Fe_2O_3 < 1$ часть катионов имеет октаэдрическую координацию, а часть – тетраэдрическую. Перенос электричества осуществляется при переходе электрона между ионами Fe^{+2} и Fe^{+3}, находящимися в октаэдрической координации. Равновесие между Fe^{+2} и Fe^{+3} устанавливается в процессе самой варки и зависит от многих факторов: от состава стекла, условий варки, атмосферы печи и т.д. [4].

В связи с этим, представляло интерес изучить электропроводность железосодержащих натриево-боросиликатных стекол, в которых сумма $(Na_2O+Fe_2O_3)$ равна 8 мол. % по синтезу. Выбор данной системы обусловлен тем, что в рамках такого суммарного содержания оксидов можно проследить закономерности для стекол с соотношением Na_2O/Fe_2O_3 как больше, так и меньше 1.

Составы стекол по синтезу и анализу приведены в таблице. Синтез стекол проводили по технологии варки из шихты при температуре 1500 - 1540 °С в течение 3-4 часов, отжиг проводили в при температуре 550°С. После синтеза стекла были подвергнуты термообработке при температуре 550 °С в течение 144 часов. Следует отметить, что была также предпринята попытка синтезировать бесщелочное стекло состава $8Fe_2O_3 – 22B_2O_3 – 70SiO_2$, но она окончилась неудачей. По-видимому, тугоплавкость Fe_2O_3, а также отсутствие плавней (например, щелочных оксидов), обусловило недостаточность температуры 1540°С для расплавления компонентов шихты.

Измерения удельного объемного электрического сопротивления (ρ) и расчет энергии активации (E_a) проводили в соответствии с методикой [5]. (Температурный интервал нагрева от комнатной до 420 °С, скорость нагрева 5 °/мин, электроды – графитовые). Идентификация кристаллических фаз в стеклах проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-2.0, излучение CuK_α.

стекло	По синтезу, мол. %				По анализу, мол. %					Na_2O/Fe_2O_3 (по синтезу)	FeO / (Fe_2O_3+FeO) (по анализу), %
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	FeO		
1	70	22	6	2	72,17	20,58	5,27	1,87	0,11	3	5
2	70	22	4	4	71,24	20,34	3,69	3,09	1,63	1	34
3	70	22	2	6	69,19	21,31	1,83	3,93	3,74	0,33	49

Как видно из таблицы соотношение Na_2O/Fe_2O_3 в стекле 1 больше единицы, следовательно, практически все ионы трехвалентного железа находятся в тетраэдрической координации и не участвуют в переносе электричества. Доля двухвалентного железа при этом составляет лишь 5 %, и вероятнее всего идет на образование малого количества магнетита, пик которого присутствует на дифрактограмме этого стекла (Рис. 2).

Для стекла 2 при $Na_2O/Fe_2O_3=1$ соотношение $FeO/(Fe_2O_3+FeO)$ равно 34%, что близко к такому соотношению оксидов в магнетите – 33 % [6]. При этом по результатам РФА в стекле кроме непосредственно магнетита образуется β-Fe_2O_3, также наблюдаются слабые пики метасиликата железа ($FeSiO_3$).

Для стекла 3 Na_2O/Fe_2O_3 составляет меньше 1. Следовательно, часть ионов железа может находиться в октаэдрической координации, отвечающей за перенос тока по электронному механизму. Как видно из таблицы доля двухвалентного железа составляет 49 %. Известно, что стекла, содержащие Fe_2O_3 и FeO в соизмеримых количествах, обладают повышенной кристаллизационной способностью [7]. Что объясняет наличие кристаллических фаз (магнетита и $FeSiO_3$) на дифрактограмме. Соотношение $FeO/(Fe_2O_3+FeO)$ в стекле 3 превышает таковое в магнетите, при этом избыток двухвалентного железа, по-видимому, идет на образование $FeSiO_3$.

Как видно из рис. 1 энергия активации электропроводности не меняется в зависимости от доли FeO. Из чего можно заключить, что механизм проводимости неизменен и остается ионным (Na^+ выступает в качестве носителя тока). При этом сопротивление не уменьшается по мере увеличения содержания оксидов железа. Известно, что при смене механизма переноса тока с ионного на электронный сопротивление резко падает [2]. Следовательно, уменьшение электропроводности подтверждает наличие ионного механизма проводимости

Высказано предположение, что стекла системы $8(Na_2O+Fe_2O_3) – 22B_2O_3 – 70SiO_2$ с соотношением Na_2O/Fe_2O_3 от 0,33 до 3 обладают ионной проводимостью. В стекле с избытком железа по отношению к Na_2O не происходит смены механизма проводимости за счет того, что Fe_2O_3 и FeO образуют кристаллические фазы магнетита и $FeSiO_3$ и не участвуют в переносе тока.

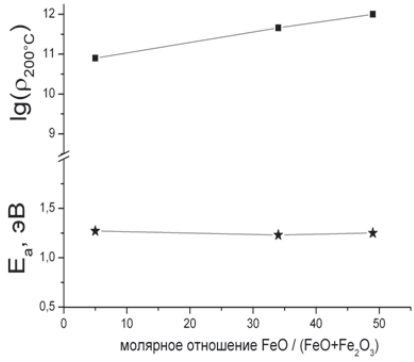


Рис.1. Зависимости энергии активации электропроводности и логарифма сопротивления при 200°С от молярного отношения FeO / (Fe_2O_3+ FeO)

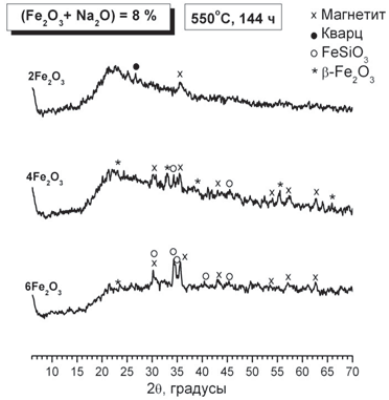


Рис. 2 Дифрактограммы исследованных стекол

Автор выражает благодарности научному руководителю - к.х.н. Столяру С. В., Поляковой И. Г. за выполнение РФА и Костыревой Т. Г., Дикой Л. Ф. и Куриленко Л. Н. за химический анализ.

1. Дворниченко И. Н., Маценко С. В. Структура стекол системы $Na_2O–Fe_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ // Стекло и керамика. 2000. № 1. С.11-13.

2. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.

3. Багдасарова Г. Д., Белюстин А. А., Шульц М. М. Влияние термообработки в предкристализационном периоде на электронные свойства и электропроводность литиевожелезосиликатных стекол // Стеклообразное состояние. Физика и химия стекла. Т.5, № 1. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1970. С. 169-175.

4. Русецкая Э. П. Получение железосодержащих полупроводниковых стекол с добавками марганца. Сборник статей №7. Химия и химическая технология. Минск, 1967. С. 9.

5. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла. Л.: ЛТИ, 1962. 161 с.

6. Левина В. С., Малов В. Ф., Павлушкин Н. М., Саркисов П. Д. Кристаллизация железосодержащих стеклокристаллических материалов в зависимости от соотношения 2-х и 3-х валентного железа // Стекло и керамика. 1973. №10. с. 9-10.

7. Павлова Л. С., Ушаков Д. Ф. Физико-химические свойства стекол в системе SiO_2- Fe_2O_3- Na_2O в зависимости от состава и условий варки // Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М. 1971. С. 80-84.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСТРИЙНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА САМАРИЯ

Костяева А.В.

Россия, НИЦ «Космическое материаловедение» ФИК РАН, kostikova89@mail.ru

В условиях постепенного истощения мировых запасов органического топлива возникает необходимость разработки новых, экономически и технологически оправданных технологий генерации электрической энергии с помощью альтернативных, возобновляемых источников. Работа известных на данный момент термоэлектрических материалов описывается эффектом Зеебека [1]. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) на основе таких материалов обладают низкой добротностью и демонстрируют КПД до (9-14)%, что не позволяет устройствам на их основе конкурировать с классическими, углеводородными энергоносителями. В конструкциях ТЭГ, работа которых основана на эффекте Зеебека, приходится решать вопрос создания градиента температуры на противоположных концах полупроводника, что существенно усложняет технологический процесс создания такого устройства и приводит к увеличению габаритов ТЭГ. Благодаря открытому в монохалькогенидах самария фазовому переходу полупроводник-металл при нагреве без градиента температуры, появилась возможность создать высокоэффективный ТЭГ с КПД до 30% и более [2].

Для исследования возможности генерации термоЭДС в SmS, получали порошок SmS методом высокотемпературного спекания Sm и S в стехиометрическом соотношении при температуре 1500 °C в атмосфере аргона [3]. Полученный растиранием порошок SmS с размером фракции 80-120 мкм затем спрессовывали в виде куба с размерами 1,5×1,5 мм и отжигали в печи с нагревом током высокой частоты до 1700 °C. Для измерения термоЭДС образец SmS помещался между двумя выводами игольчатого контактирующего устройства и нагревался с помощью газовой горелки до 600 °C. Эксперимент заключался в измерении вырабатываемой образцом термоЭДС и тока нагрузки при равномерном нагреве. Температура измерялась с помощью цифрового мультиметра АММ-1062 в режиме измерения температуры. Напряжение и сила тока измерялись с помощью осциллографа-мультиметра АКИП-411/6 и цифрового мультиметра АММ-1062, соответственно. Одним из условий проведения эксперимента был поиск таких точек контакта образца с игольчатым контактирующим устройством, при которых электрическое сопротивление образца в холодном состоянии было менее 2 Ом, а также равномерный нагрев всего исследуемого образца. Исследование фазового состава образца проводили с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) с использованием Курчатовского источника синхротронного излучения (λ=0.9812 Å) [4]. Идентификацию фаз проводили с помощью базы данных ICDD PDF-2.

Результаты РФА подтвердили преобладание фазы SmS с параметром решетки a=5,96 Å (что соответствует полупроводниковой фазе SmS) в образце. Помимо SmS, в образце зарегистрировано присутствие остаточного количества Sm_3S_4 и Sm_2O_2S, что связано с длительным хранением образца на воздухе.

Результаты эксперимента по измерению термоЭДС показали, что значение термоЭДС для образца SmS с размерами 1,5×1,5 мм составляет 37 мВ при силе тока до 24 мА. По результатам проведенного эксперимента эффект генерации термоЭДС в SmS при нагреве без создания градиента температуры наблюдался в диапазоне температур от 75 до 600 °C. Таким образом, по результатам экспериментов подтверждено, что термоЭДС в SmS действительно вырабатывается при равномерном нагреве, то есть отсутствует необходимость создания разницы температур в образце, как в случае с эффектом Зеебека. Регистрируемые значения термоЭДС и силы тока имеют высокую степень повторяемости и зависят лишь от внутреннего сопротивления образца и температуры. Важной научной проблемой является разработка эргономичных и эффективных конструкций ТЭГ на основе SmS.

В процессе исследований было проведено моделирование оптимальной конструкции ТЭГ на основе SmS, где в качестве контактирующего устройства используются упорядоченные острийные структуры из полупроводникового материала. Использование упорядоченных острийных структур позволяет создавать высокотехнологичную конструкцию ТЭГ с минимальными габаритами и необходимой функциональностью. Модель термоэлектрической ячейки на основе SmS и упорядоченных острийных структур приведена на рис. 1.

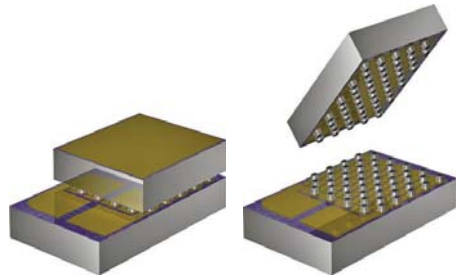


Рис.1. Модель контактирующего устройства на основе упорядоченных острийных структур для создания высокоэффективного ТЭГ

Таким образом, ТЭГи, созданные посредством чередования слоев SmS и упорядоченных острийных структур в качестве контактирующего устройства, будут обладать такими уникальными свойствами, как полная автономность, высокая надежность, отсутствие необходимости создания внешних градиентов температуры, высокий КПД, простоту эксплуатации и конструкции, долговечность, малогабаритность, высокие энергетические характеристики и технологичность в производстве.

Выражение благодарности: благодарю за непосредственное участие и руководство при проведении экспериментов, а также за помощь при подготовке материалов статьи д.ф-м.н. Стрелова В.И., Бендрышева Ю.Н., проф., д.т.н. Косушкина В.Г.и к.ф-м.н. Сульянова С.Н.

Список использованной литературы:

1.Х. Кухлинг. «Справочник по физике». М.: Мир. 1982 г. 520 с.;

2.И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. Фазовый переход полупроводник-металл в редкоземельных полупроводниках (монохалькогениды самария) // Успехи физических наук. 1978. Т.124. Вып.2. С.241-262;

3.А.С. Высоких, П.В. Миодушевский, П.О. Андреев. Получение изделий из SmS для электроники // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. №5. С.179-185;

4.S. Sulyanov, H. Boysen, C. Paulmann, E. Sulyanova, A. Rusakov. 2θ-scanning 2D-area detector for high quality powder data collection using synchrotron radiation // Z. Kristallogr. Proc. – 2011. - №1.PP.175-180.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ МАГНИТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Краев И.Д.

Россия, ФГУП ВИАМ, nikel1311@mail.ru

Радиопоглощающие полимерные покрытия являются одним из видов функциональных композиционных материалов. Основу радиопоглощающих материалов составляют органические или неорганические вещества, в которые в качестве поглощающего компонента вводят порошки карбидов, графита, углеродсодержащие волокна, ферромагнитные порошки.

На сегодняшний день, при создании радиопоглощающих покрытий в качестве наполнителей магнитного типа используют карбонильное железо различных марок, а также ферриты. Покрытия на основе карбонильного железа способны поглощать электромагнитные волны достаточно в широкой полосе частот, в зависимости от концентрации и толщины покрытия. Однако, весовые характеристики радиопоглощающих покрытий достаточно велики, что в значительной степени увеличивает массу конструкции.

По магнитным характеристикам наиболее подходящими для создания радиопоглощающих покрытий являются порошки триады железа: железо, никель, кобальт. Для обеспечения радиопоглощающих характеристик размерность ферромагнитных частиц должна быть микро-, субмикро- или наноразмеров.

Ещё одним основополагающим параметром частиц магнитного типа является их морфология, а в частности их форма. Функциональные частицы карбонильного железа марки Р-10 имеют форму, близкую к сферической. Такая форма обеспечивает изотропию радиопоглощающих свойств, но в каждой отдельной частице создаётся относительно небольшой магнитный момент, поэтому для усиления суммарного магнитного момента, созданного всеми частицами, их объемная концентрация должна превышать 30 %.

Очевидно, что для снижения веса покрытия, необходимо либо изменение формы наполнителя, либо полная его замена, что подтверждено ранее проведенными работами по получению порошковых частиц, имеющих формы чешуек, объемное содержание которых сокращается на 30 % и более при сохранении радиопоглощающих характеристик композиции покрытия. Значение магнитной проницаемости каждой отдельной чешуйчатой частицы превышает значение магнитной проницаемости сферической частицы, что и обеспечивает снижение концентрации магнитного наполнителя радиопоглощающего материала.

Каждой форме частиц ферромагнитного наполнителя соответствует определенное значение ослабления внешнего электромагнитного излучения, которое характеризуется магнитным коэффициентом деполяризации. Для сферической формы частиц его значение достигает максимума и равно 0,33. С ростом линейного размера частицы по отношению к ее толщине значение магнитного коэффициента деполяризации уменьшается.

С уменьшением величины магнитного коэффициента деполяризации увеличивается результирующий магнитный момент частицы. При этом объемное содержание магнитного наполнителя с частицами вытянутой формы значительно меньше объемного содержания наполнителя другой формы при сохранении радиопоглощающих характеристик.

В докладе будут представлены результаты экспериментальной работы по исследованию морфологии наполнителя на радиопоглощающие характеристики композита. Согласно полученным результатам, сокращение весовых характеристик радиопоглощающих материалов возможно при использовании магнитных частиц вытянутой формы. Такая структура магнитного наполнителя позволит заметно сократить его объемное содержание в композите при сохранении радиопоглощающих характеристик.

Выражаю благодарность за помощь в проведении работы д.т.н. Юркову Г.Ю., к.ф.-м.н. Кондрашову С.В., к.т.н. Ашмарину А.А., к.т.н. Романову А.М., Образцовой Е.П., Шульдешову Е.М. , Беспаловой Е.Е.

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ NiO – Ag – РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3 И In_2O_3 – Ag – РАСПЛАВ НА ОСНОВЕ Bi_2O_3

Кульбакин И.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ivkulbakin@mail.ru

В данной работе измерены величины удельных потоков кислорода через композитные керметные материалы NiO – 30 мас.% Ag – 30-50 мас.% Bi_2O_3 и In_2O_3 – 30 мас.% Ag – 30-50 мас.% Bi_2O_3 с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью при 700 - 800 °С. Показано, что композиты NiO – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi_2O_3 и In_2O_3 – 30 мас.% Ag – 40 мас.% Bi_2O_3 обладают высокой проницаемостью по кислороду $4{,}8\cdot10^{-9}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$ и $7{,}1\cdot10^{-9}$ моль·см$^{-1}$·с$^{-1}$ при 750 °С, соответственно, сравнимой с проницаемостью известных керметных материалов, таких как $(Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_3)_{0.6}$ – $Ag_{0.4}$ [1] или $(Bi_{1.5}Er_{0.5}O_3)_{0.6}$ – $Ag_{0.4}$ [2]. Однако, исследованные нами керметные материалы за счет наличия жидкой фазы по границам зерен керамической и керметной микроструктурной составляющей обладают пластичностью и высокой селективностью кислорода по отношению к азоту, поэтому могут быть применены в качестве ионно-транспортных мембран для высокоселективного выделения кислорода из воздуха.

В работе показано, что предыстория компонентов композитов в пределах ошибки измерения не оказывает влияния на проницаемость кислорода. Композиты получали двумя способами – твердофазным методом с использованием в качестве прекурсоров оксидов никеля/индия, висмута и серебра, а также методом соосаждения растворов на основе нитратов соответствующих солей. Было показано, что в процессе измерения проницаемости кислорода композитов NiO – 30 мас.% Ag – расплав на основе Bi_2O_3 и In_2O_3 – 30 мас.% Ag – расплав на основе Bi_2O_3 микроструктура композитов достигает равновесного состояния в течение 2-3 часов, при этом проницаемость композитов достигает стационарного значения и в дальнейшем не зависит от предыстории компонентов.

Автор выражает благодарность зав. лаб., д.ф.-м.н. Белоусову В.В и в.н.с., к.х.н. Федорову С.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-08-33071-мол_а_вед).

1. J. Kim, Y.S. Lin, J. Membr. Sci. 167 (2000) 123-133.

2. E. Capoen, M.S. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Solid State Ionics 177 (2006) 483-488.

ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕЖДУ АТОМАМИ В МЕТАЛЛ-ГРФЕНОВОМ ИНТЕРФЕЙСЕ

Курбанова Э.Д.

Россия, Институт Металлургии УрО РАН, kurbellya@mail.ru

Приводится данные МД-моделирования для трех систем интерфейсов с разными энергиями связи: Ni/G, Pd/G, Cu/G (перечислены в порядке убывания прочности) с потенциалами взаимодействия, оцененными в рамках теории функционала плотности. С целью сравнительного анализа степени влияния на термическую эволюцию структуры металлических подсистем - интерфейсной гетероструктуры TMe/G в зависимости от силы связи с графеном контактирующего металла.

В случае интерфейса никель-графен с односторонним Ni/G_1 (как при двухстороннем Ni/G_1/Ni) размещении на листе графена плоскостей (111) никеля температурные изменения потенциальных энергий взаимодействия никель-никель $U_{Ni\text{-}Ni}$, никель-углерод $U_{Ni\text{-}C}$ и углерод-углерод $U_{C\text{-}C}$ (рис. 1) отражали существенно более сильные корреляции разноименных связей Ni-C в сравнении с таковыми Cu-C. Уменьшение значений $U_{Ni\text{-}Ni}$ было существенным уже при температуре 800 K в системе Ni/G_1, а с добавлением второй поверхности – система Ni/G_1/Ni снижение $U_{Ni\text{-}Ni}$ имело место только при T= 1300 K, в связи с конкуренцией за регибридизацию с атомами графена между атомами металла в обеих поверхностях. Объемная энергия металла соответствовала энергии связи рассматриваемого элемента, экспериментальное значение которой при T= 300 K для никеля определено как -4.44 эВ/атом. Близкое значение $U_{Ni\text{-}Ni}$ (-4.39 эВ/атом) для ГЦК кристалла никеля дал МД расчет для NPT ансамбля. Энергия $U_{Ni\text{-}Ni}$ для кластера Ni_{23}, рассчитанная методом МД с использованием потенциала Саттона–Чена, составила -3.70 эВ/атом. Величина $U_{Ni\text{-}Ni}$ для сильно растянутой пленки Ni при рассматриваемых температурах была выше.

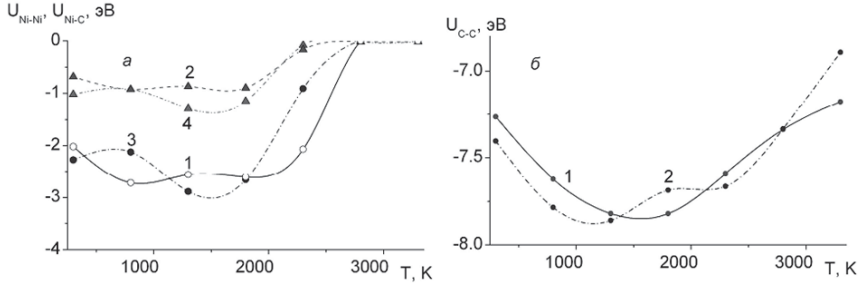


Рис. 1. Температурная зависимость парциальных потенциальных энергий: 1, 3 – $U_{Ni\text{-}Ni}$; 2, 4 – $U_{Ni\text{-}C}$ для систем: 1, 2 – при одностороннем покрытии никелем листа графена (Ni/G_1); 3, 4 – при двухстороннем (Ni/G_1/Ni); (б) потенциальная энергия $U_{C\text{-}C}$: 1 – свободный лист графена, 2 – лист графена, покрытый пленкой Ni с одной или двух сторон.

При дальнейшем нагреве величина $U_{Ni\text{-}Ni}$ для обеих систем возрастала, особенно заметно после температуры 2300K для системы Ni/G_1 и температуры 1800K для системы Ni/G_1/Ni. Подобным же образом менялась зависимость $U_{Ni\text{-}C}$(T) для той и другой системы, за исключением того, что не зафиксировано снижения величины $U_{Ni\text{-}C}$ с начальным нагревом системы Ni/G_1. Лишь после достижения температуры 1800K имел место рост энергии $U_{Ni\text{-}C}$ для обеих систем. Потенциальная энергия для чистого листа графена (в отсутствии металлической пленки) имела минимум при температуре 1800 K (кривая 1, рис. 1б). Анализ температурных зависимостей $U_{C\text{-}C}(T)$ для графена в присутствии одной и двух пленок из атомов Ni, показал почти полную их идентичность (кривая 2 рис. 1б). В области более низких температур ($T \leq 1300$ K) присутствие переходного металла стабилизировало структуру графенового листа, так что его энергия $U_{C\text{-}C}$ снизилась по сравнению с изолированным соотоянием. Этот результат согласуется с данными работы, где показано уменьшение напряжений в графене, после его покрытия пленкой Ni. В данном случае уменьшение энергий $U_{Ni\text{-}Ni}$ и $U_{C\text{-}C}$ при контакте листа графена и поверхности Ni (в том числе кластера никеля) связано со значительным притягивающим взаимодействием между ними. Лишь при температуре нагрева свыше 1300K отмечен рост потенциальной энергии. Увеличение энергии графена с нагревом при наличии атомов металла происходило быстрее (после 1300K), чем при их отсутствии. Значение энергии $U_{C\text{-}C}$ при T = 3300 K для систем Ni/G_1 и Ni/G_1/Ni на 4 % выше, чем для свободного листа графена.

Выражаю благодарность д.ф.-м.н. Полухину В.А и д.ф.-м.н. Галашеву А.Е.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Li_{1.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_{2+\delta}$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Куриленко К.А.

Россия, МГУ им. М.В.Ломоносова, kostik_msu@mail.ru

В последнее время широко исследуются катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе $Li(Mn,Ni)O_2$, которые обладают высокими значениями рабочего потенциала (3,7В) и разрядной емкости (до 200 мАч/г). Кроме этого, ввиду высокой стоимости кобальта, данные материалы более выгодны с экономической точки зрения, чем традиционно используемые $LiCoO_2$ и $Li(Mn,Ni,Co)O_2$, что уже в ближайшем будущем приведет к разработке аккумуляторов с использованием $Li(Mn,Ni)O_2$ в качестве активного материала катода [1].

Материалы на основе $LiMn_yNi_zO_{2+\delta}$ имеют структуру α-$NaFeO_2$, состоящую из подрешетки октаэдров переходных металлов $(Mn,Ni)O_6$ и находящихся между ними ионов Li^+. Ранее было показано, что ввиду близости ионных радиусов Ni^{2+} и Li^+ (0,69Å и 0,76Å, соответственно) наблюдается частичное замещение ионов никеля Ni^{2+} в октаэдрах $(Mn,Ni)O_6$ ионами Li^+. Уменьшение катионного упорядочения между двумя подрешетками ведет к потере электрохимической активности части ионов Li^+ при циклировании, что, главным образом, сказывается на электрохимической емкости данных материалов. Поэтому для частичного снижения обмена Li^+/Ni^{2+} между подрешетками предлагается введение избыточного количества лития при синтезе $Li_{1+x}Mn_yNi_zO_{2+\delta}$ [1,2].

В настоящей работе исследовано влияние микроструктуры и морфологии $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$, синтезированного при различных условиях фазообразования, на процессы интеркаляции-деинтерекаляции лития из структуры материала данного состава и его электрохимическую емкость.

Наиболее распространенным способом синтеза, позволяющем получать материалы на основе $Li_{1+x}Mn_yNi_zO_{2+\delta}$, является соосаждение в виде смеси гидроксидов марганца и никеля с дальнейшим введением лития в виде $LiOH{\cdot}H_2O$ и термообработкой полученной смеси при 900°C. Таким образом, были получены практически однофазные материалы $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$, обладающие высокой степенью кристалличности и узким распределением частиц по размерам. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в синтезированных материалах состава $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$ марганец имеет степень окисления +4, в то время как никель находится в степенях окисления +2 и +3. Наличие ионов Ni^{3+}, по-видимому, свидетельствует о восстановлении электронейтральности структуры при достраивании подрешетки переходных металлов избыточными ионами Li^+ в виде октаэдров LiO_6.

Введение дополнительной стадии изотермического отжига при 500°C позволяет уменьшить размер кристаллитов с 800 до 200 нм, при этом, однако, по данным рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда количество ионов Ni^{2+} в позициях Li^+ увеличивается с 5.5 до 8 %. Данные спектроскопии электрохимического импеданса свидетельствуют об уменьшении сопротивления переноса заряда и пассивной пленки в образцах $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$ с дополнительной стадией отжига при 500°C. Электрохимическая емкость таких образцов $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$, полученных двустадийным отжигом, составляет более 160 мАч/г. При этом рассчитанные значения коэффициентов диффузии $Li_{1.5}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_{2+\delta}$ составляют $6{,}8{\cdot}10^{-17}$ и $1{\cdot}10^{-17}$ $см^2/с$ при потенциалах 3,67В разряда и 3,73В заряда, соответственно.

Автор выражает благодарность за ценные замечания и помощь в работе к.х.н. Шляхтину О.А. и к.х.н. Брылеву О.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № «14-08-31644 мол_а» и № «12-08-01241а».

[1] Dou Sh. Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries. // J. Solid State Electrochemistry. 2013. V. 17. P. 911–926.

[2] Deng H., Belharouak Il., Sum Y.K., Amine Kh. $Li_xNi_{0.25}Mn_{0.75}O_y$ ($0.5 \le x \le 2.2 \le y \le 2.75$) compounds for high-energy lithium-ion batteries. // J. Materials Chem. 2009. V. 19. P. 4510–4516.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИТТЕРБИЕВЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТРИЦ Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2 и B_2O_3-Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2

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 малой разностью показателей преломления стекол сердцевины и оболочки (0.001-0.003). В данной работе приводятся результаты исследования свойств

алюмофосфоросиликатных (АФС) и бороалюмофосфоросиликатных (БАФС) стекол, наиболее подходящих в качестве материала сердцевины таких световодов.

Полностью газофазным MCVD методом изготовлена серия высоколегированных Yb_2O_3 (1-2 мол.%) световодов с многокомпонентным стеклом сердцевины. Проведено исследование показателя преломления АФС и БАФС стекол, содержащих 2-6 мас.% Yb_2O_3. Для обоих типов стекол обнаружено увеличение показателя преломления сердцевины световода на 0,001 - 0,0015 по сравнению с исходной преформой. Форма профиля показателя преломления и диаметр сердцевины в световоде и исходной заготовке остаются неизменными, что исключает диффузию легирующих добавок в стекло оболочки. Изменение значения показателя преломления сердцевины связано с различной величиной напряжений в преформе и световоде, возникающих между стеклом оболочки и сердцевины из-за разницы КТР материалов. При геометрическом уменьшение внешнего диаметра с 9 мм до 125 мкм (вытяжка световода) линейно снижаются напряжения, что приводит к росту показателя преломления сердцевины.

Изучены спектрально-люминесцентные свойства АФС и БАФС световодов, содержащих приблизительно равные количества Yb_2O_3, Al_2O_3 и P_2O_5. На рис. 1 представлены полосы люминесценции ионов Yb^{3+} в стеклах различного состава. Видно, что полоса люминесценции ионов Yb^{3+} в АФС и БАФС стеклах имеет одинаковую форму, т.е. определяется соотношением концентраций Al_2O_3 и P_2O_5. Наличие в стекле B_2O_3 на уровне 2-4 мол.% приводит лишь к дополнительным оптическим потерям для длин волн свыше 1440 нм (край интенсивной полосы поглощения основного колебания связи B-O, расположенной на 7,0 мкм) и не влияет на спектральный диапазон 900-1100 нм, в котором работают иттербиевые волоконные лазеры и усилители (Рис 2).

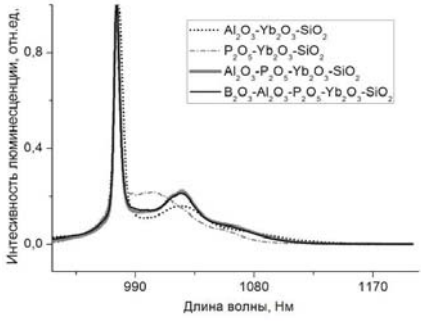


Рис. 1. Полоса люминесценции ионов Yb^{3+} в стеклах различного состава.

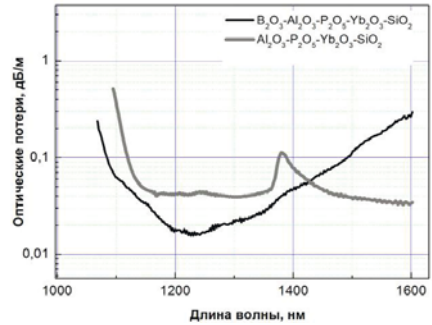


Рис. 2. Спектр оптических потерь в световодах с АФС и БАФС сердцевинами.

Проведены исследования наведенных оптических потерь под действием излучения накачки (фотопотемнения) в высоколегированных Yb_2O_3 (2-5 мас.%) световодах от состава стекла сердцевины. Наибольший уровень наведенных оптических потерь характерен для алюмосиликатной матрицы, а наибольшую устойчивость к фотопотемнению имеет фосфоросиликатная матрица (Рис. 3). Проведенные нами исследования показывают, что такая же тенденция прослеживается и для многокомпонентных стекол. Обнаружено, как для АФС матрицы, так и для БАФС матрицы наименьший уровень индуцированных потерь имеют световоды, в которых концентрация P_2O_5 выше, чем Al_2O_3 на 2-3 мол.% при суммарном содержании Al_2O_3 и P_2O_5 10-15 мол.% (Рис. 4). Как видно из рис. 4, световоды содержащие добавку B_2O_3 имеют тот же уровень индуцированных потерь, что и АФС световоды с той же концентрацией легирующих добавок. Величина и скорость наведения оптических потерь в АФС и БАФС световодах определяются соотношением концентраций Al_2O_3 и P_2O_5, а также содержанием Yb_2O_3 и не зависят от наличия в стекле B_2O_3 (содержание не более 4 мол.%).

В результате проведенных исследований изготовлен нетемнеющий иттербиевый световод (фотопотемнение менее 20 дБ/м) на основе БАФС матрицы с dn 0.002 и диаметром сердцевины 20 мкм, с концентрацией Yb 2 мас.%. По сравнению со схожим АФС световодом, двукратное увеличение диаметра поля моды и четырехкратное сокращение рабочей длины БАФС световода (за счет увеличения поглощения из оболочки) позволило на порядок увеличить порог возникновения нелинейных эффектов, что позволяет на порядок увеличить пиковую мощность импульсных лазеров

(наносекундной, пикосекундной и фемтосекундной длительности). Эффективность лазерной генерации (резонатор был образован 100% и 5% брэгговскими решетками) при накачке многомодовым диодом по оболочке на длине волны 976 нм мощностью 26 Вт составила 80%, что не уступает аналогичным волоконным световодам на основе алюмосиликатной, фосфоросиликатной и АФС матрицы. В настоящее время ведутся эксперименты по усилению ультракоротких импульсов с использованием данного световода.

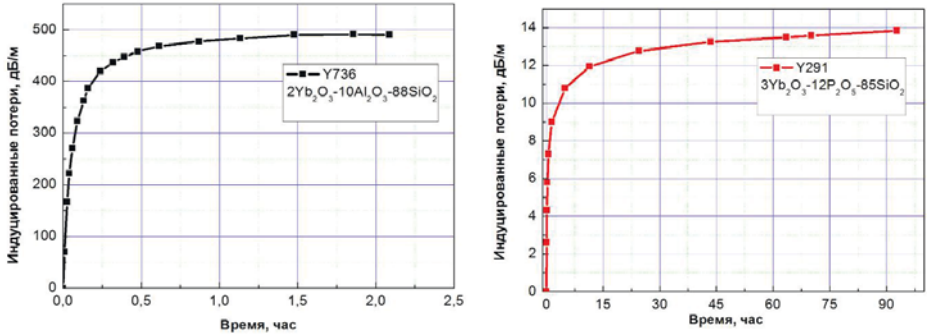


Рис. 3. Результаты измерения наведенных оптических потерь в иттербиевых световодах с алюмосиликатной (Y736) и фосфоросиликатной (Y291) сердцевинами.

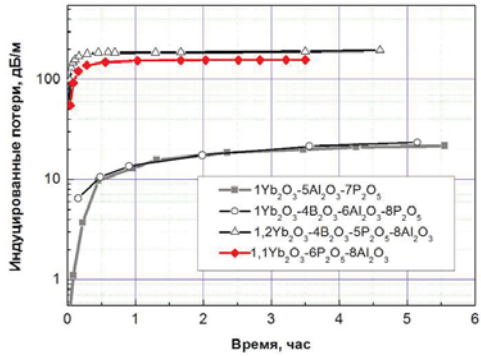


Рис. 4. Фотопотемнение в световодах с многокомпонентной сердцевиной.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 12-03-31213 мол_а.

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.

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Лучихина В.С.

Россия, Институт катализа СО РАН, Torry133@gmail.com

Одно из важнейших направлений современной науки связано с проблемами селективного разделения компонентов газовых и жидкостных смесей. Технология керамических мембран и их применение в газоразделении, в очистке газов и в мембранном катализе развивается быстрыми темпами, но промышленное производство керамических мембран и их практическое применение в России находится на начальном этапе [1]. Керамические мембраны обладают рядом преимуществ перед полимерными: высокой термической стабильностью, химической инертностью и высокой механической прочностью [2].

Поэтому задача разработки керамических мембран актуальна.

Целью данной работы является создание керамических мембран, модифицированных углеродными нанотрубками для выделения водорода из газовых смесей.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка состава и технологии изготовления пористой алюмосиликатной керамики на основе оксида алюминия с использованием углеродных наноматериалов.

2. Исследование физико-технических и фильтровальных характеристик полученных образцов керамики.

Мембраны, приготовленные на основе гиббсита подвергнутого термохимической активации (продукт ТХА), не подходят для разделения газов, так как содержат значительное количество макропор. Исследования проницаемости мембран показали что, деление газов не происходит. Возникает необходимость снизить пористость и размер пор, чтобы повысить селективность газоразделения водородосодержащих смесей. Что бы повысить спекаемость образцов часть продукта ТХА была заменена на силикат натрия, модифицированный оксидом алюминия и кальция (близкий по своему составу к стеклу). Химический состав силиката натрия, использовавшегося в работе, мас.%: SiO_2 - 78; Na_2O – 12; Al_2O_3 – 3; CaO - 7. . Для создания нанопористых мембран предлагается введение в них углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром 3-5 нм. Углеродные нанотрубки были синтезированы методом каталитического разложения природного газа (рис. 1) для дальнейшего применения в технологии получения керамических мембран.

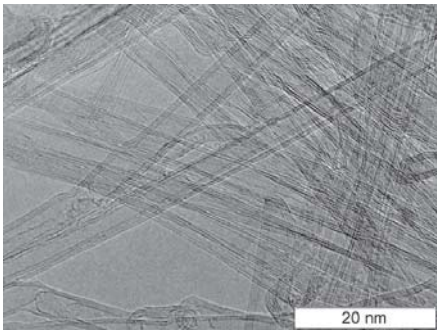


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок УНТ

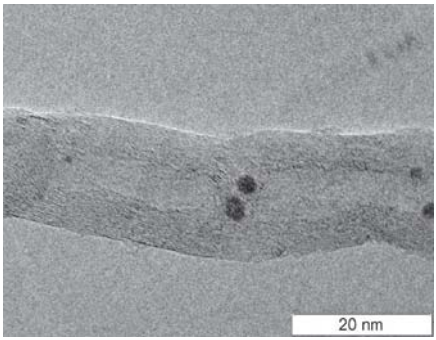


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок УНТ после нанесения 25мас.% Pd.

Для повышения селективности выделения водорода предлагается введение палладия. Было выбрано два способа нанесения палладия на образец:

1) Пропитка раствором $Pd(NO_3)_2$ мембраны Al_2O_3-(УНТ-SiO_2)

2) Пропитка раствором $Pd(NO_3)_2$ углеродных нанотрубок с последующим их введением в алюмосиликатную матрицу (рис. 2).

Мембраны были прокалены и восстановлены в токе аргона при температуре 700 ºС в течение 30 минут.

Были проведены испытания на газопроницаемость.

Испытания образцов, у которых часть продукта ТХА была заменена на компонент стеклобой**,** показали, что факторы разделения для газовых смесей H_2-CH_4 и He-C_2H_6 увеличиваются. Наилучшие результаты получены для образца № 12-74.1 (62мас.% продукт ТХА–35% стеклобой -3%(УНТ+Pd)) мембраны.

Фактор разделения мембраны № 12-74.1 по отношению к водороду для H_2-CH_4 смеси равен 2,2.

Дополнительная пропитка мембраны № 12-74.1 нитратом палладия привела к увеличению массы таблетки на 15%.

Фактор разделения мембраны № 12-74.1+15% Pd по отношению к водороду для H_2-CH_4 смеси равен 3. Следует отметить, что максимальный фактор разделения при реализации механизма по диффузии Кнудсена для H_2-CH_4 смеси равен $(m_{CH4}/m_{H2})^{0,5}$=2,8. Как установлено, фактор разделения по водороду превышает эту величину. Следовательно, можно сделать вывод, что перенос газа через мембрану № 12-74.1+15% Pd осуществляется по двум механизмам – механизму растворения-диффузии водорода в палладии и механизму диффузии Кнудсена.

В ходе выполнения данного исследования были разработаны составы алюмосиликатной керамики и изготовлены опытные образцы на основе оксида алюминия с применением углеродных нанотрубок.

Исследования свойств образцов показали, что замена части продукта ТХА на силикат натрия, модифицированный оксидом алюминия и кальция, и введение в образец палладия снижает пористость и уменьшает размер пор, что приводит к увеличению фактора разделения мембраны газовой смеси H_2-CH_4.

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Владимиру Викторовичу Чеснокову.

Литература

1.С.М. Азаров и др. Стекло и керамика №3.2008 – 4с.

2.Г.Г. Каграманов, Е.С. Лукин ; Международный Научно-Технический Журнал. – Киев, 2004. – №6. – С. 23-29.

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$

Лягаева Ю.Г.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, yulia.lyagaeva@ya.ru

Введение. Химическая стабильность и высокая ионная проводимость являются основными свойствами протонных проводников, определяющими их практическое применение в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов. Тем не менее, на сегодняшний день для перспективных протонных проводников существует сложность достижения компромисса между ионной проводимостью и химической стабильностью. Известно, что смешанные системы на основе $BaCeO_3$–$BaZrO_3$ обладают требуемыми характеристиками. Однако в литературе существуют серьезные разночтения по выявлению оптимального электролита. Например, в [1] приведен анализ девяти работ, показывающий, что область стабильности для $BaCe_{1-x-y}Zr_xM_yO_{3-\delta}$ в атмосфере, содержащей CO_2, существенно отличаются при одной и той же концентрации циркония. Поэтому представляет интерес определить содержание циркония, при котором электролиты будут термодинамически устойчивы не только в CO_2, но и в H_2O-, H_2S-содержащих средах.

Целью настоящей работы является исследование химической стабильности керамики $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ (0, 0.1,…0.8) в агрессивных средах.

Экспериментальная часть. Материалы состава $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ (x=0, 0.1, 0.2,…. 0.8) (BCZYx) получали с использованием модифицированного цитрат-нитратного метода синтеза. Исходные вещества ($Ba(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, CuO , Co_3O_4 и лимонная кислота с чистотой не менее 99.5%), взятые в стехиометрическом количестве, тщательно смешивали и после этого растворяли в растворе оксонитрата циркония и глицерина. Полученные растворы нагревали при 100 °С в течение 0.5 ч, после чего добавляли гидроксид аммония до установления pH раствора на уровне 8–9 и проводили упаривание раствора при 200 °С до момента самовоспламенения полученного остатка и образования высокодисперсного порошка. Затем порошки обжигали при 700 °С (1 ч) на воздухе с целью удаления органических остатков и синтезировали при 1150 °С (5 ч) с образованием однофазных продуктов. Однофазные порошки измельчали в планетарной мельнице (Fritsch Pulverisette 6) в течение 1 ч при 250 мин$^{-1}$, после чего проводили компактирование методом гидравлического прессования при 4 тонн/см^2 и спекание при 1450 °С (5 ч). Образцы были аттестованы рентгенографически. Для определения устойчивости в парах H_2O при повышенных температурах, керамические образцы были помещены внутрь кварцевой трубки и подвержены воздействию воздуха (при 700 °С в течение 10 ч), который был пропущен через кипящую воду. Для того чтобы исследовать химическую стабильность BCZYx в атмосфере чистого CO_2, образцы также размещали внутри кварцевой трубки и пропускали ток CO_2 при 700 °С в течение 10 ч. Кроме того, определяли химическую стабильность керамики состава BCZYx в атмосфере, содержащей H_2S (10 об.% в Ar, 700 °С, 10 ч). Фазовый состав образцов, обработанных H_2O, CO_2 и H_2S, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Результаты и обсуждения. Согласно результатам рентгенофазового анализа, спеченная керамика на основе BCZYx однофазна (рис.1). После обработки образцов парами H_2O рентгенографически не было зафиксировано наличие примесей CeO_2 и $Ba(OH)_2$ (рис. 2), так как при температурах выше 400 °С устойчивость керамики на основе $BaCeO_3$ удовлетворительна. При низких температурах, согласно литературным данным [2], материалы со структурой перовскита полностью или частично разлагаются, особенно в кипящей воде.

Химическая природа BCZYx материалов существенно меняется в атмосфере CO_2. По данным РФА, керамические образцы с низким содержанием x вступают в реакцию с CO_2, в то время как другие материалы устойчивы (рис. 3). Известно, что введение Zr^{4+} улучшает термодинамическую устойчивость материалов на основе $BaCeO_3$ в связи с уменьшением длины связи M-O, и изменением свойств оксида от основных к кислотным. В то же время, толеранс-фактор также является причиной увеличения устойчивости материалов. Наши результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными (см. таблицу 13 в [1]), которые показывают, что керамические материалы на основе цератa бария являются устойчивыми при содержании циркония не менее 30 мол.%, так как на рентгенограммах для этих образцов не наблюдается присутствия рефлексов, соответствующих $BaCO_3$ и CeO_2.

Фазовую стабильность BCZYx изучали также в условиях обработки сероводородом (рис. 4). На рентгенограммах можно видеть, что для материалов с высоким содержанием Ce происходит значительное взаимодействие с образованием сульфидных или оксисульфидных соединений. С увеличением содержания циркония интенсивность примесных рефлексов уменьшается и для $x \geq 0.4$ незначительна. Кроме того, была проведена визуальная оценка керамики до и после выдержки в сероводороде. Оказалось, что образцы с x = 0, 0.1 и 0.2 разрушились, тогда, как остальные материалы по-прежнему сохраняли целостность. Этот факт свидетельствует о том, что взаимодействие керамики с H_2S не лимитируется ее поверхностью, а простирается до всего объема образцов.

На основании проведенной работы можно сделать вывод, что оптимальным уровнем замещения церия на цирконий в системе $BaCe_{0.8-x}Zr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ является 30 и 40 моль. %.

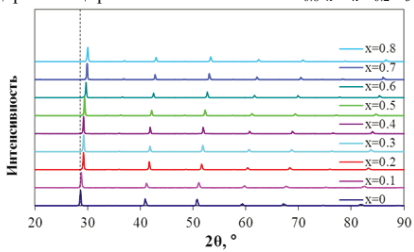


Рис. 1 РФА данные керамики состава BCZYx, спеченной при 1450 °C

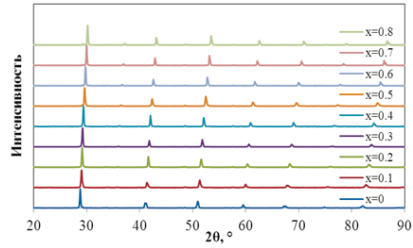


Рис. 2 РФА данные керамики состава BCZYx, после выдержки в парах воды (700 °C, 10ч)

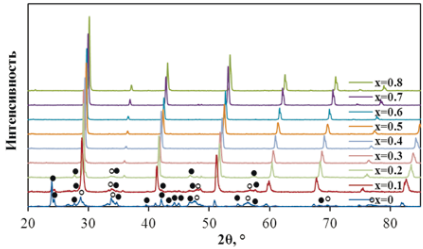


Рис. 3 РФА данные керамики состава BCZYx, после выдержки в CO_2 (700 °C, 10ч)
● – $BaCO_3$, ○ – фаза на основе CeO_2

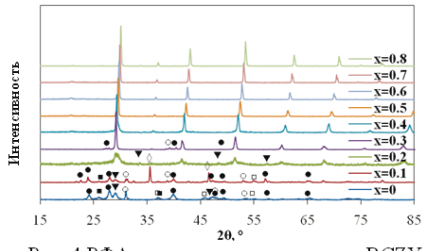


Рис. 4 РФА данные керамики состава BCZYx, после выдержки в 10%H_2S/ Ar (700 °C, 10 ч)
● – BaS, ○ – Y_2O_2S, ■ – Ce_2O_2S, ▼ – фаза на основе CeO_2, ◊ – неидентифицированная фаза

Автор выражает благодарность к.х.н. Медведеву Д.А., к.х.н. Плаксину С.В., к.х.н. Демину А.К и к.х.н. Кошелевой Е.В. за проведение РФА и обсуждение полученных результатов.

Список литературы

1. Medvedev D., Murashkina A., Pikalova E. et al. BaCeO3: Materials development, properties and application. Progress in Materials Science., 2014, **60**, 72 – 129.

2. Tao Z., Zhu Z., Wang H., Liu W. A stable BaCeO3-based proton conductor for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources., 2010, **195**, 3481 – 3484.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодежных проектов УрО РАН (№ 14-3-НП-19) и Совета по стипендиям Президента РФ (№ СП-44.2012.1).

ПЕРСПЕКТИВНЕЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Марков А. В.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, ihatethuh@gmail.com

Материалы, в которых при комнатной температуре проявляется взаимодействие сегнетоэлектрической (СЭ) и магнитной подсистем, в настоящее время представляют практический интерес. Представителями данного класса объектов являются $BiFeO_3$, $BiMnO_3$, $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN), а также твердые растворы (ТР) на их основе. Как показал анализ литературы, бинарная система ТР, крайними компонентами которой являются два высокотемпературных мультиферроика $BiFeO_3$ и $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, изучена в меньшей степени [1-5], что связано, по – видимому, со сложностью изготовления высококачественных экспериментальных образцов (керамик, монокристаллов, тонких пленок и др.). В этой связи актуальными представляются исследования, направленные на установление закономерностей формирования диэлектрических и магнитодиэлектрических свойств ТР вышеуказанной системы, что и стало предметом настоящей работы.

Как отмечено в [6], значительных величин магнитоэлектрического, а, следовательно, и магнитодиэлектрического эффектов можно ожидать в магнитоупорядоченных (анти)сегнетоэлектриках с близкими температурами магнитного, T_N, (температура Нееля) и СЭ, T_C, (температура Кюри) фазовых переходов (ФП). Из приведенной в [4] диаграммы ФП в системе $(1-x)BiFeO_3 – xPb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ следует, что максимальное сближение T_M и T_C наблюдается в ТР с $x = 0.60 \div 0.80$. В этой связи объектами исследования в данной работе явились ТР из более широкого диапазона концентраций $x = 0.50 \div 1.00$, включающего и указанный интервал. Образцы получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии [7]. В качестве исходных реагентов использовали оксиды Bi_2O_3, PbO, Nb_2O_5, Fe_2O_3 высокой степени чистоты.

Петли диэлектрического гистерезиса (ДГ) при комнатной температуре на частоте 50 Гц получали с помощью осциллографической установки Сойера – Тауэра. Исследования характера изменения относительных действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ (ε_0 – электрическая постоянная) осуществляли с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра HIOKI 3522-50.

Рентгенофазовый анализ подтвердил беспримесность исследуемых образцов ТР. Согласно [5] ТР с $x = 0.50 \div 0.85$ свойственна псевдокубическая структура (Пск), с $x = 0.90 \div 1.00$ – ромбоэдрическая (Рэ), морфотропная область (область существования Пск и Рэ фаз) локализуется в интервале $0.85 < x < 0.90$. СЭ свойства исследуемых объектов четко проявились при изучении петель ДГ. Так, в ТР с $x = 0.50$ петли имеют вытянутую форму с скругленными концами и их насыщения не удается достичь даже в полях $E \sim 2.8 \cdot 10^6$ В/м (при более высоких E наступал пробой образца). Увеличение концентрации PFN приводит сначала к сужению и еще большему вытягиванию петель (при $x = 0.50 \div 0.70$), а затем – к их спрямлению при приближении к морфотропной области и формированию в ТР с $x = 0.90 \div 1.00$ практически прямоугольных петель. Наблюдаемую эволюцию петель ДГ можно объяснить, учитывая следующее. Форма петли ДГ в ТР с $x = 0.50$ характерна для СЭ с размытым фазовым переходом или СЭ-релаксором и обусловлена, скорее всего, присутствием в объекте флуктуаций химического состава по объему материала и, как следствие, отсутствием в объекте стабильной и развитой доменной структуры. В нашем случае, это может быть связано с неупорядоченным перераспределениЕМ катионов Pb^{2+} и Bi^{3+} по А-позициям структуры перовскита, а Nb^{5+}и Fe^{3+} - по В-позициям. По мере увеличения концентрации PFN происходит увеличение доли ионов Pb^{2+} (R = 1.26 Å) вместо Bi^{3+} (R = 1.20 Å) в А-позиции структуры перовскита, и Nb^{5+} вместо Fe^{3+} в В-позиции, что сначала (при $x = 0.50 \div 0.70$) приводит к усилению кристаллохимического беспорядка (при паритетном вкладе обоих крайних компонентов), а затем – к его снижению при $x = 0.70 \div 0.85$ за счет усиления роли PFN в формировании свойств ТР.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости T_C, соответствующей температуре максимума $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$, и $\varepsilon'/\varepsilon_0(T = T_C)$ с наложенной на них фазовой диаграммой, согласно [5]. В интервале $0.50 < x < 0.85$ с ростом x T_C плавно снижается, а при $0.85 \le x \le 1.00$, по мере приближения к PFN в

области сосуществования Пск и Рэ фаз зависимость $T_C(x)$ проходит через минимум (при $x = 0.85 \div 0.90$ $T_C = 50^oC$), что характерно для ТР из морфотропной области [8], и далее T_C начинает повышаться и достигает 98 ^{0}C в PFN.C учетом данных работ [1-6] и проведенных в работе исследований можно сделать вывод о том, что наиболее интересными, с точки зрения практического приложения, являются ТР с x = 0.80 ÷ 0.90, характеризующиеся близкими T_C и T_N.

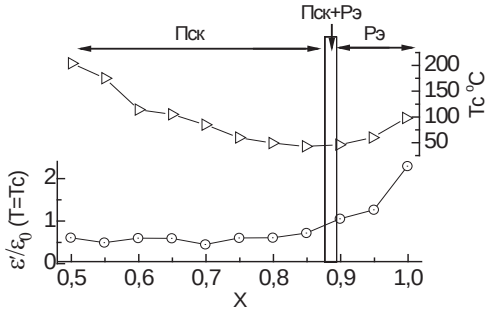


Рис 1. Концентрационные зависимости T_C и $\varepsilon'/\varepsilon_0(T = T_C)$ ТР системы (1-x) $BiFeO_3$ – x $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ с x = 0.50 ÷ 1.00.

Однако, предварительные исследования магнитодиэлектрических характеристик этих ТР показали, что приложение к образцам при комнатной температуре постоянного магнитного поля индукцией B= 0.86 Тл не приводит к изменению $\varepsilon'/\varepsilon_0$ и $\varepsilon''/\varepsilon_0$ в интервале частот $f = (200 \div 2 \cdot 10^6)$ Гц, что может свидетельствовать либо о достаточно слабой связи электрической и магнитной подсистем в исследуемых объектах, либо о необходимости повышения В, что требует дальнейших исследований в этом направлении.

Полученные результаты могут быть применены для разработки композиционных мультифункциональных материалов на основе феррита висмута и ферониобата свинца, предназначенных для работы в устройствах микроэлектроники, использующих сегнетомагнитную природу этих соединений и их ТР.

Автор выражает благодарность к.ф.м.н. Павленко А.В. и с.н.с. Шилкиной Л.А. за помощь в подготовке и выполнении работы.

Список литературы

1. Крайник Н.Н., Хучуа Н.П., Бережной А.А., Тутов А.Г. О природе фазовых переходов в твердых растворах $BiFeO_3$-$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 1. С. 132-142.

2. Жданова В.В. Дилатометрические измерения твердых растворов в системе $BiFeO_3$-$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ // ФТТ. 1965. Т. 7. В. 1. С. 143-147.

3. Patel J.P., Singh A., Pandey D. Nature of ferroelectric to paraelectric phase transition in multiferroic $0.8BiFeO_3 – 0.2Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramics // J. Applied Physics. 2010. V. 107. P. 104115.

4. Фесенко Е.Г. Сегнетоэлектрики. – Ростов-на-Дону. Из-во Ростовского университета. 1968. - 274 с.

5. Павленко А.В. Фазовые переходы, пьезо- и магнитодиэлектрические свойства Fe- и Mn-содержащих мультиферроиков. Автореф. дисс…. к. ф.-м. н., г. Нальчик. 2012. - 22 с.

6. Чупис И.Е. Феноменологическая трактовка гигантского магнитоэлектрического эффекта в некоторых сегнетомагнетиках // Физика низких температур. 2005. Т. 31. № 10. С. 1125–1129.

7. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. – М. "Энергия", 1976. 336 с

8. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета. 1983. -156 с.

МИКРОСТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$

Махиборода А.В.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, kanemaster@maul.ru

Вследствие большого различия температур сегнетоэлектрического и ферромагнитного фазовых переходов магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) в манганите висмута ($BiMnO_3$) проявляется очень слабо. Одним из способов усиления магнитодиэлектрических откликов в данном объекте является

частичное замещение катионов Bi катионами La, Ca или катионов Mn – Ni, Fe и др. В частности, как показал обзор литературы, одной из наиболее интересных и в то же время мало изученной является бинарная система твердых (ТР) $Bi_{1-x}La_xMnO_3$. В этой связи представляется актуальным установление закономерностей формирования диэлектрических и магнитодиэлектрических характеристик в керамиках ТР указанной системы, что и стало целью представленной работы.

Объектом исследования в данной работе выступила керамика состава $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные керамические образцы однофазны, практически беспримесны и при комнатной температуре имеют псевдокубическую структуру. Исследования фрагментов микроструктуры сколов керамики $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$ (рис. 1), показали, что ей свойственна мелкозернистая структура (средний размер 7 μm) из зерен в форме многогранников с округлыми границами. Скол керамики проходит преимущественно по зерну, что свидетельствует о более высокой прочности межзеренных границ по сравнению с зерном.

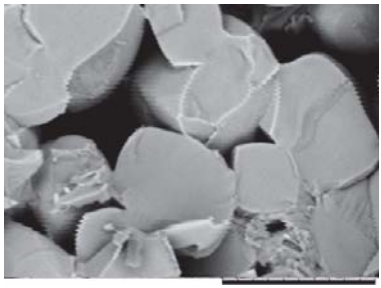


Рис. 1. Фрагмент микроструктуры скола керамики состава $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$. Маркер на рисунке - 15 мкм.

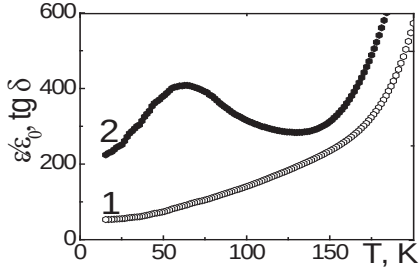


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) (1) и tg δ(T) (2) на частоте f = 300 кГц в диапазоне температур (20 ÷ 200) К

На рис. 2 приведены зависимости от температуры относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$ (ε_0 – электрическая постоянная), и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ. Видно, что при понижении температуры на зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) наблюдается изменение наклона, а на tg δ(T) – формирование максимума. Так как при измерении петель диэлектрического гистерезиса при T = 80 К фиксировать проявление сегнетоэлектрических (СЭ) свойств в объекте нам не удалось, скорее всего, наблюдаемое связано с происходящим в этой области фазовым переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние [1]. При изучении МДЭ и магнитосопротивления в объекте установлено, что приложение к образцу постоянного магнитного поля приводит к росту значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ и уменьшению его сопротивления (при B = 0.865 Тл магнитосопротивление достигает - 18%), что согласуется с данными других авторов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемый МДЭ в керамике $Bi_{0.6}La_{0.4}MnO_3$ может быть обусловлен сочетанием магнетосопротивления и межслоевой (максвелл-вагнеровской (МВ)) поляризации. Для выявления более конкретных механизмов магнетосопротивления и причин появления межслоевой поляризации необходимо продолжение исследований в этом направлении, что и будет осуществлено в дальнейшем.

Автор выражает благодарность к.ф.м.н. Павленко А.В. и к.ф.м.н. Константинову Г.М. за помощь в подготовке и выполнении работы.

[1]. I.O. Troynchuk, O.S. Mantytskja, H. Szymczak, M.Yu. Shvedun. Magnetic phase transmission in the system $La_{1-x}Bi_xMnO_{3+\delta}$. Low Tem. Phys. – 2002. - V. 28. - № 7. – PP. 569-573.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ: ЭЛЕКТРОННЫЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВ ZGNR/h-BN(0001) ГЕТЕРОСТРУКТУР

Нгуен В.Ч.

Россия, Донской государственный технический университет, chuongnguyen11@gmail.com

Использование нанолент графена на диэлектрических или металлических подложках приводит, с одной стороны, к появлению локализованных состояний в окрестности уровня Ферми, а с другой, к возникновению энергетической щели в безщелевом низкоэнергетическом спектре π-электронов графена. Недавно показано [1], что использование гексагонального нитрида бора h-BN в качестве

подложки обеспечивает высокую подвижность носителей (125000 $см^2$ $В^{-1}$ $с^{-1}$, при комнатной температуре) в графене. Изучение электронной структуры графена на гексагональном нитриде бора h-BN(0001) с использованием теории функционала плотности (DFT) показало на открытие энергетической щели 53 мэВ в точке Дирака при длине связи 0.324 нм между графеном и подложкой. Аналогичная ширина энергетической щели (52 мэВ) установлена в низкоэнергетическом спектре π-электронов в интерфейсе графен/Al_2O_3(0001) при длине связи 0.313 нм [2]. Использование нанолент графена типа зиззаг шириной 8 димеров углерода (1.56 нм) в составе гетероструктуры 8-ZGNR/h-BN(0001) для антиферромагнитного упорядочения, по данным DFT расчетов [3], открывает энергетическую щель величиной более 380 мэВ.

Для создания устройств HEMT (high electron mobility transistor) на основе нанолент графена ZGNR важно изучить подвижность носителей заряда. Это необходимо для понимания возможности управления транспортными свойствами электронных устройств. Неясна роль диэлектрической подложки в воздействии на канальную подвижность носителей. Зонная структура в точке Дирака обусловлена типом магнитного упорядочения атомов углерода в наноленте и служит истоком специфических транспортных свойств нанолент графена. Поэтому в данной работе изучено влияние эффектов края и подложки на зонную структуру, магнитные и транспортные свойства носителей заряда в гетероструктурах N-ZGNR/h-BN(0001) (N = 2, 4, 6, 8), как элемента устройств спинтроники, с использованием *ab initio* теории функционала плотности (DFT).

Зонные расчеты электронной структуры проводились с использованием программного пакета Quantum Espresso [4], в основе которого лежит теория функционала плотности. Расчеты проводятся в рамках метода плоских волн с использованием псевдопотенциалов. Периодическая структура кристалла учитывается через граничные условия на границе элементарной ячейки. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовались полулокальные функционалы в параметризации Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol и PBE). Расчеты электронной плотности $\rho(r)$ выполнены в спин-поляризованном варианте для гетероструктур N-ZGNR/h-BN(0001) (N = 2, 4, 6. 8) в ферро- и антиферромагнитном упорядочениях. В работе мы учитывали ван-дер-ваальсово взаимодействие в нашей системе в рамках DFT благодаря использованию полуэмпирического потенциала вида C_6R^{-6}, введенного в функционал полной энергии (DFT-D2) согласно [5]. При расчетах методом DFT-D2 мы использовали хорошо известный обменно-корреляционный функционал PBE с дисперсионной поправкой (PBE-D2).

Таким образом, с помощью метода псевдопотенциала из первых принципов, в рамках DFT были изучены роли подложки и ширины наноленты графена на низкоэнергетический спектр π-электронов, локальные магнитные моменты на атомах интерфейса и подвижность носителей заряда в гетероструктурах N-ZGNR/h-BN(0001) (N = 2, 4, 6, 8). Использование двух приближений обменно-корреляционного функционала: PBEsol и PBE-D2 позволило установить закономерность, заключающаяся в возрастании подвижности носителей при уменьшении числа димеров в наноленте. По данным DFT расчетов подвижности носителей заряда в гетероструктурах N-ZGNR/h-BN(0001) оказываются на 5 % выше, чем в нанолентах графена без подложки. Предсказанная высокая подвижность электронов в гетероструктурах N-ZGNR/h-BN(0001) (N = 2, 4, 6, 8) может служить хорошей основой для создания графеновой электроники [6].

Список литературы:

1. P.J. Zomer, S.P. Dash, N. Tombros and B.J van Wees. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride. Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 232104.

2. V.V. Ilyasov, I.V. Ershov. Surface states and adsorption energy of carbon in interface of the two-dimensional grapheme/Al2O3(0001) system, Physics of the Solid State 54 (2012) 2332.

3. V. V. Ilyasov, V. C. Nguyen, I. V. Ershov, D. C. Nguyen. Ab initio изучение структурных и электронных свойств нанолент графена типа зигзаг на гексагональном нитрида бора, Журнал структурной химии 55(2) (2014) 209.

4. P. Giannozzi, et al. J. Phys.: Condens. Matter *21*, 395502 (2009).

5. S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. J. Comput. Chem. V. 25(12), 1463 (2004).

6. V.V. Ilyasov, B.C.Meshi, V. V. Ilyasov, V. C. Nguyen, I. V. Ershov, D. C. Nguyen, Magnetism and transport properties of zigzag graphene nanoribbons/hexagonal boron nitride heterostructures. J. Appl. Phys. 115 (2014) 053708.

Автор выражает благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Илясову Виктору Васильевичу.

МАТРИЦА ДИСПЕРСНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ AlBe-СПЛАВОВ

Никитин С.Н.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», mephi200809@yandex.ru

В соответствии с программой нераспространения ядерного оружия в исследовательских реакторах необходимо использовать топливо с обогащением не более 20%^{235}U (т.е. низко обогащенное урановое (НОУ) топливо) [1]. Для минимизации отрицательных последствий перехода на низкообогащенное топливо предложено использовать в качестве топливных частиц высокоплотные композиции, диспергированные в алюминиевой матрице.

Основным фактором, сдерживающим использование указанной композиции, является взаимодействие между UMo гранулами и алюминиевой матрицей при высоких уровнях выгорания. Взаимодействие приводит к дополнительному распуханию твэлов, уменьшению теплопроводности матрицы и повышению температуры в центре твэла, образованию интерметаллических соединений, сквозной пористости и выходу твэла из строя. Из-за взаимодействия с алюминием UMo топливо не нашло широкого применения в высокопоточных реакторах, что требует поиска новых альтернативных решений в этом направлении.

Существует несколько путей снижения взаимодействия в системе уран-молибден-алюминий:

1-легирование UMo-сплавов (Si, Zr, Ti);

2-легирование алюминиевой матрицы (Si, Mg и т.д.);

3-нанесение защитных покрытий (Mo, AlN, Al_2O_3, UO_2, UN, UC);

4- легирование матрицы, топливной гранулы.

Однако следует отметить, что легирование кремнием уран-молибденовых сплавов не привело к снижению взаимодействия, а в некоторых случаях наоборот [2, 3], легирование титаном и цирконием приводит к заметному снижению скорости взаимодействия, однако в этом случае необходимо учитывать стабильность данных сплавов под облучением [4, 5]. Нанесение покрытий процесс сложный и дорогостоящий, хотя и приводящий к полному или почти полному отсутствию взаимодействия. Легирование же алюминиевой матрицы приводит к более заметному снижению взаимодействия, при этом этот путь более технологичен, чем нанесение защитных покрытий. В связи с этим основные работы проводятся по влиянию легирования топливной гранулы и матрицы на взаимодействие UMo-сплавов с Al-сплавами. Применяется легирование матрицы различными элементами, в том числе кремнием, однако они не приводят к желаемому результату, а кремний затрудняет последующую радиохимическую переработку топлива, а так же приводит к ухудшению механических и теплофизических свойств матрицы [6]. С целью решения указанных проблем в данной работе рассматривается возможность легирования алюминиевой матрицы небольшими добавками бериллия [7].

Полученные в работе данные позволяют рассматривать бериллий как перспективный легирующий элемент для уменьшения взаимодействия между алюминиевой матрицей и металлическим уран-молибденовым сплавом в дисперсных твэлах исследовательских реакторов. Снижение взаимодействия между алюминиевой матрицей и металлическим уран-молибденовым топливом обусловлено образованием защитного слоя из бериллида урана на границе слой взаимодействия/матрица, препятствующего диффузии алюминия в урановый сплав. Увеличение содержания бериллия в сплаве приводит к линейному снижению слоя взаимодействия [8]. Также в работе исследованы механические и теплофизические свойства низколегированных AlBe-сплавов. Установлено что теплопроводность сплавов системы Al-Be на 20-30% выше, чем у соответствующих сплавов Al-Si. У сплавов Al-Be в деформированном состоянии (деформация 50%, образцы вырезаны перпендикулярно направлению прокатки) предел прочности на 10-15% больше, чем у соответствующих сплавов системы Al-Si. При этом пластичность алюминий-бериллиевых сплавов выше, что важно для технологии изготовления дисперсных твэлов.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю В.Г. Баранову и коллективу энтузиастов Д.П. Шорникову, Б.А. Тарасову, М.А. Бурлаковой и М.С. Юрловой за оказание помощи в этом нелегком труде.

Список литературы:

1. Von Hippel F. A comprehensive approach to elimination of highly – enriched uranium from all nuclear Reactor fuel cycles // Science and global Security, v.12. 2004. P. 137-164.

2. Добрикова И.В. и др. Проведение дореакторных исследований опытных образцов твэлов с модифицированным дисперсионным U-Mo-топливом. Выбор типов топлива для реакторных испытаний.//Отчёт о НИР, ВНИИНМ, 020.05.10.06-0116, 2006.

3. Savchenko A.M. Development of the theoretical concepts of thermodynamic bond in eutectic alloys and phenomenon of cluster absorption of energy in overcooled melt and its influence on glass formation. − In: Proc. of the LAM11 Conference, Japan, 2001. P. 211−219.

4. C. Komar Varela, M. Mirandou, S. Aricy, S. Balart, L. Gribaudo, Interdiffusion between U(Mo,Pt) or U(Mo,Zr) and Al or Al A356 alloy // J.Nucl. Mater, v. 395. 2009. P. 162–168.

5. Jong Man Park, Ho Jin Ryu, Seok Jin Oh, Don Bae Lee, Chang Kyu Kim, Yeon Soo Kim b, G.L. Hofman, Effect of Si and Zr on the interdiffusion of U–Mo alloy and Al // J.Nucl. Mater, v. 374. 2008. P. 422–430.

6. J. Allenou, H. Palancher, X. Iltis, M. Cornen, O. Tougait, R. Tucoulou, E. Welcomme, Ph. Martin, C. Valot, F. Charollais, M.C. Anselmet, P. Lemoine, U–Mo/Al–Si interaction: Influence of Si concentration // J.Nucl. Mater, v. 399. 2010. P. 189–199.

7. G.L. Hofman, G. Bozzolo, H.O. Mosca, Atomistic modeling and simulation of the role of Be and Bi in Al diffusion in U–Mo fuel // J.Nucl. Mater, v.414. Issue 2. 2011. P. 179-185.

8. Баранов В.Г., Никитин С.Н., Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Влияние легирования бериллием и кремнием алюминия на кинетику взаимодействия с уран-молибденовыми сплавами // сборник докладов VI Международной школы с элементами научной школы для молодежи "Физическое материаловедение", 2013, Тольятти

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ-ИНСТРУМЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ПРОШИВКЕ

Оглезнев Н. Д.

Россия, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, fastrex@mail.ru

При электроэрозионной обработке (ЭЭО) под действием импульсов тока происходит расплавление и испарение обрабатываемого металла, который под действием гидродинамических сил рабочей жидкости частицы металла выбрасываются из зоны разрядов. Неизбежным результатом действия импульса тока является расплавление не только обрабатываемого материала, но и материала электрода, поэтому к нему предъявляются особые требования, включающие механическую прочность, электропроводность в интервале температур от комнатной до температуры плавления материала электрода, эрозионную стойкость, электрическую прочность [1]. Основными материалами для изготовления электрода-инструмента (ЭИ) являются графит, медь и ее сплавы, а также композиционные материалы на основе меди с добавлением хрома, молибдена, карбида вольфрама, окислов, боридов, нитридов и бора, позволяющие улучшить эксплуатационные свойства ЭИ. Для изготовления ЭИ из этих материалов применяют методы порошковой металлургии, благодаря чему существенно повышается экономическая эффективность обработки деталей из твердых, жаропрочных и титановых сплавов, а также из термически обработанных сталей [1,2]. Микроструктура контактных псевдосплавов представляет собой тонкую равномерную смесь двух (или более) фаз, из которых одна обладает значительно большей тугоплавкостью, чем другая (например, вольфрам-серебро, хром - медь). При переходе в такой гетерогенной структуре одной из фаз в жидкое состояние она силами поверхностного натяжения удерживается в порах тугоплавкой фазы, образующей капилляры. При выборе компонентов псевдосплавов должны соблюдаться следующие основные условия: одна из фаз должна иметь высокую электропроводность, так как она несет токовую нагрузку; вторая фаза должна быть механически прочной и значительно более тугоплавкой, чем первая, ее электропроводность играет второстепенную роль; тугоплавкая и легкоплавкая фазы практически не должны взаимодействовать (сплавляться) между собой в интервале рабочих температур; легкоплавкая фаза должна смачивать тугоплавкую фазу [3].

Целью настоящей работы явилось исследование износостойкости порошковых композиционных электродов-инструментов на основе меди, содержащих тугоплавкие фазы с различной электропроводностью, при электроэрозионной прошивке.

Для экспериментов использовали электролитический порошок меди марки ПМС-1 с размерами частиц менее 100 мкм, полученный в соответствии с ГОСТ 4960-75. Композиционные материалы готовили смешиванием медных порошков с порошками хрома углетермического, вольфрама углетермического, карбида титана углетермического, графита коллоидального, карбосилицида титана, прессованием при давлении 400 МПа и спеканием при 1100 ^{0}C в течение 2 часов в вакууме. Электропроводность измеряли на цифровом программируемом миллиомметре КИТ. Испытания эксплуатационных свойств электродов проводили при электроэрозионной прошивке листа стали Х12Ф толщиной 5,5 мм с твердостью 58 HRC на станке Electronica Smart CNC на черновом режиме обработки Е 81 (длительность импульса 100 мкс, пуаза 32 мкс, сила тока 15 А). Относительный износ

электрода определяли по отношению глубины прошитого в стали отверстия к линейному износу электрода [4].

Результаты исследования физико-механических свойств композиционных материалов после спекания показали, что с увеличением количества добавки увеличивается пористость, табл. Данные результаты связаны с отсутствием химического взаимодействия при спекании меди и тугоплавких фаз и сокращением площади металлического контакта. Увеличение количества добавок с высоким электросопротивлением и одновременно рост пористости приводят к увеличению удельного электросопротивления композиционного материала. Оба фактора – пористость и электросопротивление – оказали влияние на относительный износ электрода: чем больше были пористость и электросопротивление композиционного материала, тем больше был износ. Относительный износ электрода из чистой меди на этом же режиме обработки составляет 1,47 % [5]. Если сравнить значение относительного износа исследованных КМ с относительным износом электрода из чистой меди на этом же режиме обработки, лучшие результаты показали КМ систем «медь-графит» с содержанием графита 0,4-20 об.%, «медь-крбид титана» с содержанием 12,5 об.%, и «медь-карбосилицид титана» с содержанием 37,5 об. %. В системе «медь-графит» улучшение свойств достигнуто за счет низкого электросопротивления композиционных материалов даже с достаточно высокой пористостью (до 13 %), но самое низкое значение относительного износа было при пористости 3 %. В системах, содержащих карбид и карбосилицид титана улучшение свойств было достигнуто за счет меньшего значения электросопротивления [6], а также формирования трехмерной сетки из тугоплавкой фазы с меньшим размером ячейки (капилляра) за счет более высокой дисперсности частиц тугоплавкой фазы, что также справедливо и для системы с самой дисперсной добавкой - графита. Увеличение удельного электросопротивления во всех системах увеличило время обработки, табл. Расчетное время прожига должно было составить 8 мин [5], по этому показателю почти все исследованные материалы показали удовлетворительные результаты, наилучшими были системы с графитом и карбидом титана.

Таблица

Физические и эксплуатационные свойства электродов на основе меди

№	Тугоплавкая фаза	об. %	П, %	ρ, Ом·мм·10^{-3}	Относительный износ электрода, %	Время обработки, мин
1	Cr	35	4	0,033	1,4	7
2	Cr	50	7	0,046	2,7	8
3	W	25	12	0,025	4,5	4
4	W	35	11	0,029	4,18	5
5	W	50	13	0,028	4,0	7
6	W	80	14	0,107	3,6	148
7	C	0,4	13	0,015	0,72	4
8	C	4,0	3	0,013	0,36	4
9	C	20,0	10	0,021	0,72	4
10	TiC	12,5	6	0,025	0,9	3
11	TiC	25	9	0,046	2,7	4
12	TiC	37,5	17	0,083	7,2	13
13	Ti_3SiC_2	12.5	3	0,063	3,45	8
14	Ti_3SiC_2	37,5	6	0,149	1,1	22

Таким образом, при исследовании относительной износостойкости электродов из композиционных материалов для электроэрозионной прошивки установлена зависимость износостойкости от пористости и электропроводности. Установлено, что электропроводность тугоплавкой добавки оказывает существенное влияние на эксплуатационные свойства электрода-инструмента. Так как к черновым режимам обработки предъявляются требования высокой скорости обработки при повышенной стойкости электрода, то наилучшие эксплуатационные свойства (относительный износ меньше в 4 раза, время меньше в 2 раза) по сравнению с традиционно применяемыми медными, медь-хромовыми и медь-вольфрамовыми материалами при данном режиме обработки показали системы «медь-графит», «медь-карбид титана», которые были гарантированы низкой пористостью, низким электросопротивлением и малыми размерами ячейки стеки тугоплавкой фазы.

Выражаю благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Сиротенко Л.Д. за обсуждение результатов и рекомендации при подготовке доклада.

Список литературы

1. Елисеев Ю.С. Электроэрозионная обработка изделий авиационно-космической техники/ Ю.С. Елисеев, Б.П. Саушкин; под ред. Б.П. Саушкина. – М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2010. 437 с.
2. Металлические порошки и порошковые материалы: справочник /Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов и др. под ред. Ю. В. Левинского. - М: ЭКОМЕТ, 2005. 520 с.
3. Аврамов Ю.С. , Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства. - Москва: МГИУ, 1999. 206 с.
4. Артамонов Б.А., Волков Ю.С. Анализ моделей процессов электрохимической и электроэрозионной обработки. Часть II. М.: ВНИПИ. -1991.- 144 с.
5. Technology manual for PS CNC.
6. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 300 с.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ ТЭНА

Одинцова О.В.
Россия, ФГБОУ ВПО Кемеровский государственный университет, kriger@kemsu.ru

Создание новых капсульных составов для оптических детонаторов ведется уже более двух десятков лет. Разработаны оптические детонаторы на основе инициирующих взрывчатых веществ: азидов серебра и свинца, перхлоратов меди, железа, кобальта и др. Недостатком использования таких оптических детонаторов является их высокая чувствительность не только к лазерному импульсу, но и к широкому спектру воздействий различной природы. Одним из основных направлений создания оптические детонаторы в настоящее время является введение в существующие взрывчатые вещества светочувствительных добавок.

Показано, что добавки наночастиц алюминия позволяют значительно снизить критическую плотность энергии лазерного инициирования пентаэритритатетранитрата (тэна). Полученные материалы проявляют чувствительность к импульсу первой гармоники неодимового лазера (длиной волны 1064 нм) на уровне 1 Дж/см^2 при неизменном пороге инициирования ударом. Однако, возможно использование и других металлических добавок, например, наночастиц серебра. Эти факты вызвали интерес к композитным составам на основе бризантных взрывчатых веществ и микроочаговой модели теплового взрыва. Одним из постулатов модели является независимость коэффициента эффективности поглощения света металлическими наночастицами в диэлектрических матрицах от длины волны излучения, размеров и природы поглощающей частицы (значение коэффициента эффективности поглощения Q_{abs} принимается равным единице). Цель работы: рассчитать в рамках теории Ми спектральную зависимость коэффициента эффективности поглощения наночастиц серебра в тэне.

Коэффициент эффективности поглощения (Q_{abs}) сферическим включением радиуса r в рамках теории Ми рассчитывается как разность коэффициентов эффективности экстинкции и рассеяния.

Последние рассчитываются как сумма бесконечного ряда от коэффициентов разложения электрического и магнитного поля рассеянной световой волны по специальным функциям Риккати-Бесселя. Для расчета коэффициента эффективности поглощения использованы значения комплексного показателя преломления для интересующей длины волны. Комплексные показатели преломления для актуальных длин волн взятые из [1].

Для каждой длины волны в интервале 400 – 1064 нм рассчитаны зависимости коэффициента эффективности поглощения лазерного излучения от радиуса наночастиц серебра в матрице тэна. Зависимость Q_{abs} (r) обладает ярко выраженным максимумом ($Q_{abs\ max}$), наблюдаемым при радиусе включения R_{max}. При меньших значениях радиуса включения Q_{abs} монотонно уменьшается и стремится к нулю (при стремлении к 0 по закону Рэлея), при больших r Q_{abs} уменьшается с затухающими осцилляциями, приближаясь к удвоенному коэффициенту поглощения массивного металла. Малые значения Q_{abs} серебряными включениями при длинах волн, больших 600 нм связаны с выраженными металлическими свойствами серебра, которые проявляются в малой величине действительной и большой величине мнимой части показателя преломления.

Рассчитанные спектральные зависимости коэффициента эффективности поглощения и радиуса включения, обладающего максимальным коэффициентом эффективности поглощения, приведены на рис. 1 и 2 соответственно. Радиус наиболее поглощающего включения увеличивается с ростом длины волны, для серебра зависимость практически линейна. Коэффициент эффективности поглощения, напротив, уменьшается при сдвиге в длинноволновую область, причем после длины волны 500 нм падение значительно. Для длин волн более 700нм значение коэффициента эффективности поглощения

не превышает 0.2, в то время как для 500 нм около 1.5. Значение коэффициента эффективности поглощения для второй гармоники неодимового лазера (532 нм) составляет 0.74, при R_{max} равно 35 нм. Для первой гармоники получено следующее значение Q_{abs}=0.1087 и R_{max}=95. Проведенные расчеты позволяют сделать вывод, что композиты тэн - наночастицы серебра являются перспективными материалом для капсюля оптического детонатора на базе второй гармоники неодимового лазера, обеспечивающей меньшую энергию инициирования взрыва, чем первая гармоника.

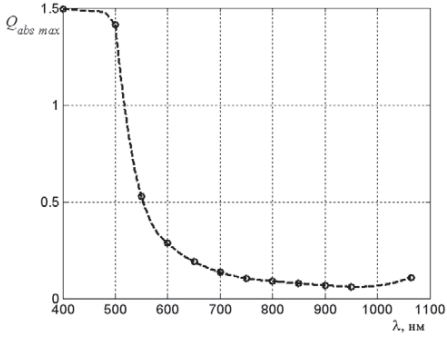


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента эффективности поглощения наночастиц серебра в ТЭНе

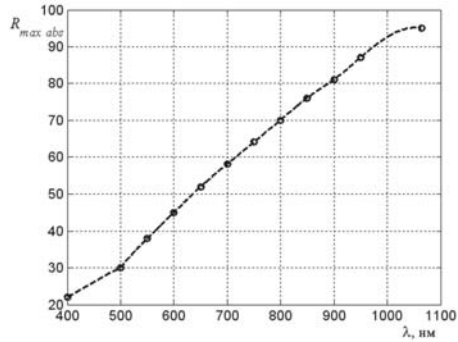


Рис. 2. Спектральная зависимость радиуса наночастицы серебра в матрице тэна, имеющего максимальный коэффициентом эффективности поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-03-00534А).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю профессору А.В. Каленскому.

Информационный источник:

1.Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В. Оптические постоянные природных и технических сред. — Л.: Химия, 1984.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ $BiFeO_3$/РЗЭ

Павелко А.А.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, aapavelko@sfedu.ru

Феррит висмута $BiFeO_3$ и его твердые растворы (ТР) являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря простой кристаллической структуре, высоким значениям электрического и магнитного упорядочения [1]. Использование в качестве компонентов таких соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет усилить магнитные и стабилизировать электрические свойства объектов [2].

Для того, чтобы понять природу формирования магнитоэлектрического взаимодействия в указанных материалах необходимо провести систематические исследования их структурных, электрофизических, диэлектрических свойств, предполагающие широкие интервалы изменения внешних воздействий. Подробные исследования диэлектрических свойств таких ТР немногочисленны и противоречивы. В связи с чем в данной работе предпринято изучение диэлектрических спектров ТР состава $(1\text{-}x)BiFeO_3 - xРЗЭFeO_3$ в широких интервалах температур (от 300 К до 1000 К) и частот (от 20 Гц до 10^6 Гц).

Объектами исследования явились ТР бинарных систем вида $Bi_{1-x}РЗЭ_xFeO_3$, где РЗЭ = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; x = 0.05–0.20; Δx = 0.05. Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления [3].

Рентгенографические исследования проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (отфильтрованное $Co_{k\alpha}$- излучение, схема фокусировки по

Брэггу - Брентано). Относительная диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon/\varepsilon_0$) исследовалась на специальном стенде с использованием прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6520 B.

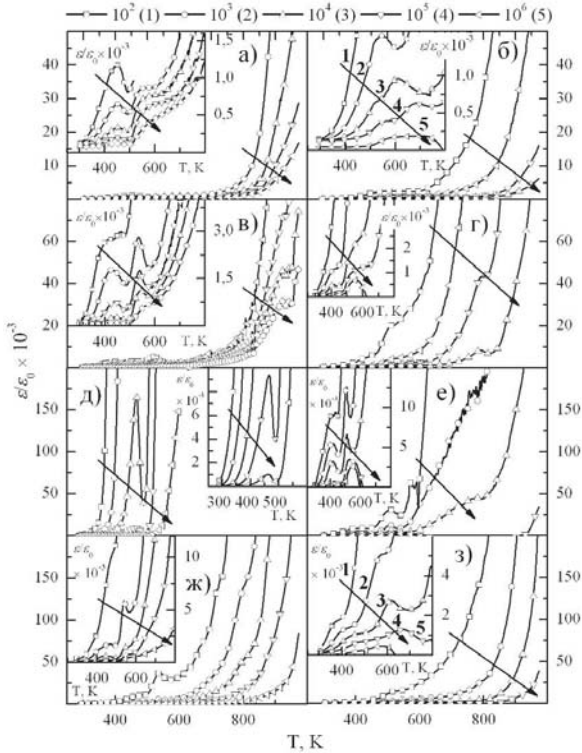


Рис. 1. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $Bi_{1-x}РЗЭ_xFeO_3$ от температуры и f при $x = 0.05$ и 0.20, РЗЭ = Tb (а, б), Dy (в, г), Ho (д, е), Er (ж, з), соответственно.

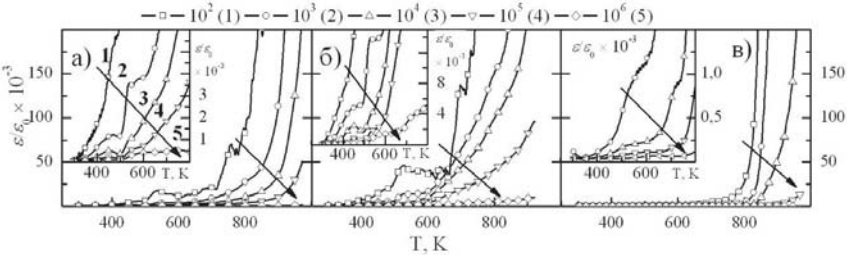


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамики $Bi_{0.80}РЗЭ_{0.20}FeO_3$ от температуры и f, РЗЭ = Tm (а), Yb (б), Lu (в).

Рентгенофазовый анализ, проведенный при комнатной температуре, показал, что ТР $(Bi_{1-x}Tb_x)FeO_3$, испытывают переход из ромбоэдрической (Рэ) фазы в морфотропную область, содержащую смесь двух фаз – Рэ и моноклинной (М), тогда как остальные ТР принадлежат ромбоэдрической области, характерной для феррита висмута. Все исследованные ТР содержат примесные фазы $Bi_2Fe_4O_9$ и $Bi_{25}FeO_{40}$., концентрация которых варьируется в зависимости от РЗЭ и его концентрации.

Результаты исследования зависимостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ образцов керамик от температуры приведены на рис. 1, 2. Как видно из рисунков, в областях 400–500 К формируются два сильно дисперсионных максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$, особенностью которых является сдвиг в высокотемпературную область, уменьшение и размытие их пиковых значений при увеличении частоты. Подобные явления, известные под названием

максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдались ранее в [4] и были связаны с накоплением свободных зарядов на поверхностях раздела компонентов на фоне межслоевых, межфазных и внутрифазных перестроек. Также в некоторых составах наблюдается температурная аномалия, имеющая вид широкой ступеньки, формирующейся в области температур 650–800 К (область предполагаемого антиферромагнитного перехода). Было обнаружено, что данная особенность наиболее отчетливо проявляется в образцах с наибольшим количеством примесей, и по мере их уменьшения сглаживается до полного исчезновения. Данный факт позволяет исключить магнитоэлектрическое взаимодействие из возможных причин рассматриваемой аномалии.

Предполагаются детальные рентгенографические исследования рассматриваемых мультиферроиков в широком интервале температур, что позволит более корректно провести анализ полученных экспериментальных данных и сопоставить их с изменениями кристаллической структуры объекта. Но уже сейчас, основываясь на результатах наших высокотемпературных рентгенографических исследований других составов $BiFeO_3$/РЗЭ [5], можно предположить существование в области температур аномального "поведения" диэлектрических характеристик и неких структурных неустойчивостей, оказывающих, помимо магнитного упорядочения, влияние на наблюдаемые эффекты.

Автор выражает благодарность сотрудникам НИИ физики ЮФУ: научному руководителю – д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. и с.н.с. Шилкиной Л.А., – за помощь в организации эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Список источников

1. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // УФН. 1982. Т. 137. С. 415.

2. Zhu W.-M., Su L. W., Ye Z.-G., and W. Ren // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94 P. 142908.

3. Разумовская О.Н., Вербенко И.А., Андрюшин К.П., Павелко А.А., Резниченко Л.А. Оптимизация процессов синтеза и спекания феррита висмута и его твёрдых растворов с ферритами редкоземельных элементов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2009. Т. 9. № 1. С. 126–131.

4. Миллер А.И., Гусев А.А., Вербенко И.А. и др. Влияние механоактивации на диэлектрические спектры сегнетомагнетика $BiFeO_3$ // Экология промышленного производства. 2012. № 2. С. 65-74.

5. Шилкина Л.А., Андрюшин К.П., Дудкина С.И., Вербенко И.А., Андрюшина И.Н., Резниченко Л.А. Рентгенографические исследования высокотемпературного мультиферроика феррита висмута, немодифицированного и модифицированного редкоземельными элементами // Конструкции из композиционных материалов. 2012. № 3. С. 57-71.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЕРАМИКИ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 20 – 300 °С

Павленко А.В.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, tolik_260686@mail.ru

Твердые растворы (ТР) на основе ниобатов бария ($BaNb_2O_6$) и стронция ($SrNb_2O_6$) являются перспективными материалами для использования в современной технике. Однако сложная структура вольфрамовых бронз, к которым относятся вышеуказанные среды, а также многоступенчатость процессов образования ТР системы $(Ba_{1-x}Sr_x)Nb_2O_6$, делают проблематичным их изготовление без примесей посторонних фаз, что существенно затрудняет получение данных материалов в различных твердотельных состояниях и объясняет ограниченность, в частности, сведений об их сегнетоэлектрических и диэлектрических характеристиках. Настоящая работа посвящена восполнению эти пробелов.

Объектом исследования явилась керамика ТР состава $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon/\varepsilon_0$, ($\varepsilon_0$ – электрическая постоянная) и тангенса угла диэлектрических потерь, tg δ, при T = (20÷300) °С в диапазоне частот f = (10 ÷ 10^5) Гц изучали с помощью измерительного стенда на базе LCR HIOKI - 5532.

На рис. 1-2 приведены результаты исследования диэлектрических характеристик керамики $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$.

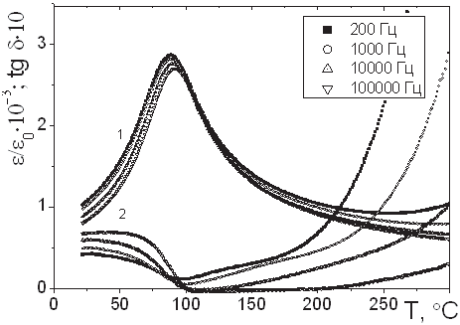


Рис. 1. Зависимости от температуры $\varepsilon/\varepsilon_0$ (1) и tg δ (2) керамики $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ в интервале (20÷300) °C на частотах f = 200, 10^3, 10^4 и 10^5 Гц.

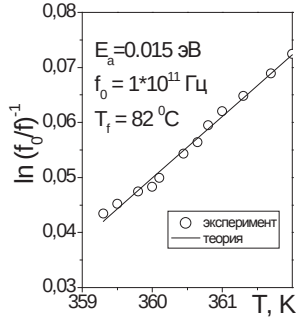


Рис. 2. Зависимость $\ln(f_0/f)^{-1}(T_{max})$. Светлые маркеры – экспериментальные точки, сплошная линия – иллюстрация выполнения закона Фогеля-Фулчера.

Видно, что при комнатной температуре на частоте f = 10^4 Гц $\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 900$ и tg $\delta \sim 0.05$. С ростом температуры наблюдается формирование максимумов на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и tg δ(T) при T = 85 – 110 °C, соответствующих области перехода материала из сегнетоэлектрической (СЭ) в параэлектрическую (ПЭ) фазу и смещающихся при увеличении f в область более высоких температур. Зависимость T_{max} $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ от f, как видно на рис. 2, достаточно хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера: $f = f_0 \cdot \exp(E_a/(k(T - T_f)))$, где f_0 – частота попыток преодоления потенциального барьера E_a, k – постоянная Больцмана, T_f – температура Фогеля – Фулчера. При T > 125°C на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ наблюдается частотное расслоение и усиление по мере увеличения T дисперсии, а на кривых tgδ(T) – резкое увеличение значений tg δ. Наблюдаемое поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$(T, f) и tg δ (T, f) в окрестности СЭ→ПЭ фазового перехода в совокупности с результатами исследования зависимости от температуры остаточной поляризации керамики $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ позволяет отнести исследуемый объект к сегнетоэлектрикам-релаксорам. Это, скорее всего, связано с флуктуациями химического состава в объекте из-за неупорядоченного расположения атомов Ba и Sr в структуре, вследствие которых параметры, определяющие свойства материала, меняются от одного микроучастка к другому, что и приводит к проявлению релаксорных свойств. Наблюдаемое же поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$(T, f) и tg δ (T, f) при T > 125 вызвано ростом электропроводности керамики при этих температурах.

Научный руководитель работы - Резниченко Л.А.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Павлов Н.А.

Россия, ИМЕТ РАН, kolan060@gmail.com

В настоящее время большую актуальность имеет проблема восстановления поврежденной костной ткани. Наиболее актуальным её решением является замещение/регенерация дефекта с помощью высокопористой биорезорбируемой керамики.

В работе были освоены и оптимизированы методы получения α и β трикальцийфосфата. Первый основан на смешении двух растворов - $(NH_4)_2HPO_4$ (0.5 моль/л) и $Ca(NO_3)_2$ (0.5 моль/л) с поддержанием pH реакционной смеси в области 6.5 - 7.0, в течении всей реакции (60 минут). После, полученную массу обезвоживают, и производят обжиг и помол в планетарной мельнице до размера частиц менее 1 мкм. Второй, твердофазный синтез, заключается в механической активации в планетарной мельнице порошков CaO с $(NH_4)_2HPO_4$ в два этапа: измельчение в твердом виде (25 минут), последующее измельчение в жидкой среде – H_2O (25 минут). Соотношение порошков к среде помола – 1 к 3.5, соотношение порошков к помольным телам – так же 1 к 3.5. Высокопористую керамику на основе трикальцийфосфата получали методом пропитки ячеистого полимерного темплата керамическим шликером: суспензию порошок/биополимер готовили на основе водного раствора полиакриламида в соотношении порошок:вода:ПАА 1:1:1, с последующей сушкой и

термообработкой (1300 для α и 1200°С для β соответственно) с целью выжигания органической составляющей и спекания керамической части.

В данной работе проведено исследование влияния фазового состава ТКФ на прочность и на химические свойства материала. Так, например, прочность керамики на основе α-ТКФ с пористостью 70% достигает 0,56 МПа, при размере зерна 10-15 мкм, тогда как прочность керамики на основе β - ТКФ при пористости 70% достигает 0.8 МПа, при размере зерна 2-3 мкм. В работе предложен метод оценки растворимости керамических матриксов, основанный на выдержке образцов α-ТКФ и β –ТКФв буферной среде, имитирующей среду остеокластов с pH = 4,5.

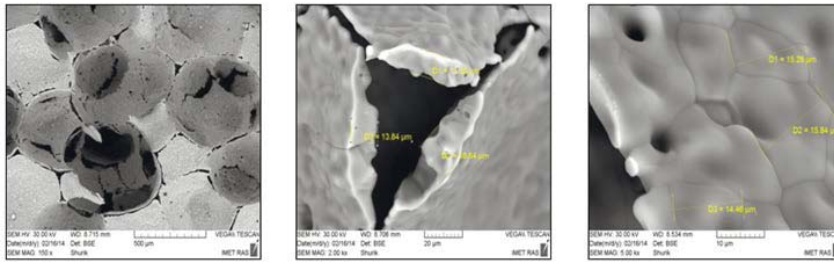


Рис. 1. SEM керамики с пористостью 70% α-ТКФ при увеличении x150, x2000, x5000

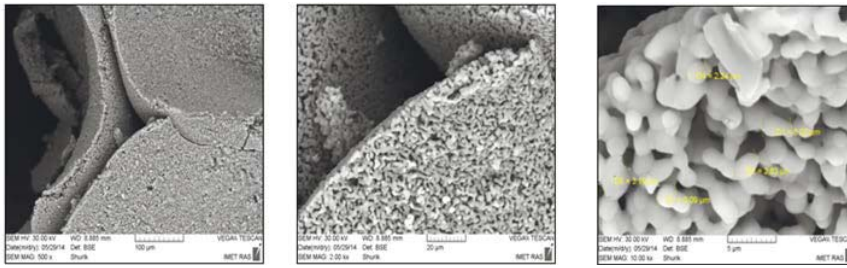


Рис. 2. SEM керамики с пористостью 70% В-ТКФ при увеличении x500, x2000, x10000

Автор выражает глубокую благодарность руководителю лаборатории № 20 чл.-корр. РАН Баринову С.М.; за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ им. А.А. Байков РАН: д.т.н. Комлеву В.С., асп. Тетериной А.Ю., к.т.н. Егорову А.А., и всем остальным сотрудникам, участвовавшим в работе, за проведение исследований материалов: к.т.н. Куцеву С.В., к.х.н. Сиротинкину В.П.

Работа поддержана программой РФФИ № 12-03-33074 МОЛ_а_вед.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМА НА СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ЖЕЛЕЗА, УПРОЧНЕННОГО ВКЛЮЧЕНИЯМИ Al_2O_3

Парницкий Н.М.

Беларусь, Институт порошковой металлургии, skeyone@rambler.ru

Представлены результаты исследований влияния структурного состояния хрома в композиционном СВС – порошке FeAl(Cr)/Al_2O_3 на его стойкость к окислению.

В качестве базовой для исследований была выбрана композиция $Al_{0.4}Fe_{0.6}/Al_2O_3$ с содержанием интерметаллида порядка 92-94 масс. % и оксида – 6-8 масс. %. Для изучения возможности легирования моноалюминида железа хромом в процессе синтеза использовали реакционные смеси, содержащие в качестве источника хрома порошки оксида хрома или сплава ПХ-30: 1) ПХ30+Fe_2O_3+Al; 2) Fe_2O_3+Cr_2O_3+Al+Fe. Порошки получали методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС).

По данным рентгенофазового анализа в обоих случаях основными идентифицируемыми фазами являются FeAl и α-Al_2O_3 (рис. 1). Отражения от исходных фаз в продуктах синтеза не

идентифицируются. Кроме этого, в порошке, полученном из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, идентифицируется незначительное количество металлического хрома (рис. 1б). Отсутствие собственных рефлексов хрома на дифрактограмме порошка полученного из реакционной смеси содержащей ПХ-30 (рис. 1а), свидетельствует о растворении хрома в решетке моноалюминида железа в процессе синтеза, а, следовательно, что данная FeAl фаза легирована хромом. При этом на дифрактограмме порошка полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, практически не видно линии сверхструктурного отражения (2θ≈31°). Это является показателем того, что структура интерметаллида разупорядочена. Вероятно, это связано с тем, что растворенный хром в процессе относительно быстрого нагрева и охлаждения при СВС не успел выйти из решетки железа.

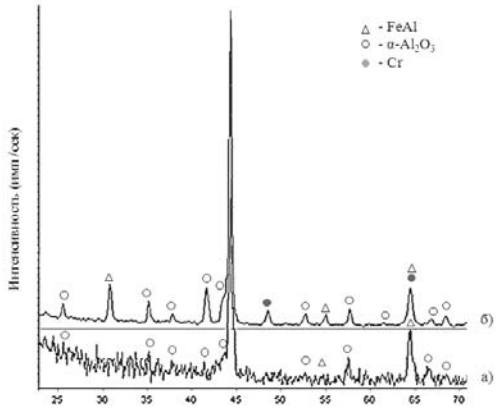


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных порошков $FeAl(Cr)/Al_2O_3$, полученных методом МАСВС из реакционных смесей а) ПХ30+Fe_2O_3+Al и б) Fe_2O_3+Cr_2O_3+Al+Fe

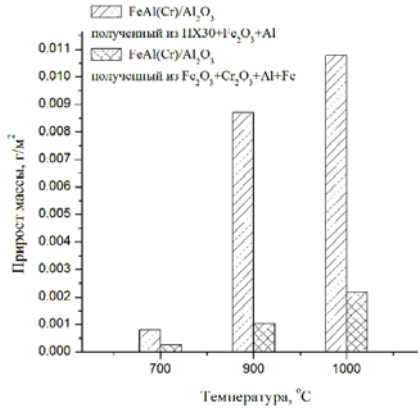


Рис. 2. Сравнительная стойкость СВС - порошков к окислению

По результатам полуколичественного РФА, относительное содержание фаз составляет: 94% фазы FeAl и 6% оксида α-Al_2O_3 для порошка, полученного из реакционной смеси содержащей Пх-30, и 87,3% FeAl, 6% Al_2O_3 и 6,6% хрома для порошка - из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, соответственно.

Микрорентгеноспектральный анализ порошков показал, что в порошке, полученном с использованием порошка сплава ПХ30, оксидные частицы расположены, главным образом, по периферии интерметаллидных частиц в то время как в порошке, полученном из реакционной смеси содержащей оксид хрома, оксидные частицы имеют более однородное распределение в объеме материала.

Микротвёрдость обоих порошков практически одинакова и составляет, соответственно, $H_{v25(N10)}$=300 (170-464) кгс/мм^2 и $H_{v25(N10)}$=295 (168-464) кгс/мм^2.

Стойкость к окислению порошков оценивали по приросту массы в процессе циклического окисления образцов в воздушной атмосфере в печи с естественной конвекцией. Образцы порошков выдерживали при температурах 700 °С, 900 °С, 1000 °С в течение 2 часов (рис. 2).

Установлено, что различное состояние хрома в синтезированных порошках сильно влияет на их стойкость к окислению. Так, несмотря на высокое содержание растворенного хрома (18,53 масс. %) в интерметаллиде композиционного порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ30, удельный прирост массы в диапазоне температур 700-1000 °С при том же соотношении железа и алюминия и концентрации оксида алюминия значительно больше по сравнению с порошком, полученным из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, в котором хром не только растворен в интерметаллиде (~ 3,5 масс. %) но и присутствует в свободном состоянии.

Из СВС – порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, методом детонационного напыления были получены покрытия. Покрытия имеют однородную мелкозернистую композиционную структуру, наследующую структуру порошков, без трещин и отслоений, и характеризуются низкой пористостью (менее 1,0 %). Толщина напыленных покрытий составляет

порядка 250 – 300 мкм, микротвердость HV= 590-610 кгс/мм^2. Прочность сцепления с основой составляет 32,0 – 39,0 МПа.

Испытания полученных покрытий на стойкость к окислению, были проведены при температуре 900 °С. Покрытие показало достаточно низкий прирост массы (0,000592 мг/см^2) по сравнению с порошком (0,00087 мг/см^2) при одинаковых условиях испытаний, что свидетельствует о высокой жаростойкости полученных покрытий. В настоящее время исследования свойств детонационных покрытий продолжаются.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Талако Т.Л. и к.т.н. Лецко А.И. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ B_4C, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

Перевислов С.Н.

Россия, ОАО «ЦНИИМ», perevislov@mail.ru

Карбид бора является одним из самых твердых и легких материалов (H_μ = 49 ГПа, ρ = 2,51 г/см^3), поэтому он успешно используется в качестве элементов брони для защиты личного состава. Наиболее распространенным методом получения материалов на основе карбида бора является метод горячего прессования, однако, из-за высокой энергоемкости и низкой производительности процесса, получение изделий таким методом не нашло широкого применения. В последние 5 лет активно ведутся работы по получению технологически более дешевых реакционно-спеченных материалов на основе B_4C (RBBC), по аналогии с реакционно-спеченным карбидом кремния (SiSiC). Пропитку пористой заготовки из B_4C и сажи осуществляют жидким кремнием при температуре выше 1500°С. В отличие от карбида кремния B_4C частично растворяется в расплаве кремния с образованием твердого раствора состава $B_{12}(B, Si, C)_3$. Вязкий расплав плохо смачивает поверхность исходных зерен карбида бора. Полученный материал характеризуется высокой пористостью, пониженной твердостью и большой хрупкостью разрушения (таблица 1). Альтернативой может служить получение материала на основе B_4C с оксидными активирующими добавками по методу жидкофазного спекания. Карбид бора в отличие от карбида кремния (LPSSiC) (таблица 1) менее устойчив к окислению и при спекании выше 1300-1400°С начинает окисляться с образованием вязкого оксидного (оксикарбидного) расплава, в соответствии с реакциями:

$B_4C_{(тв)}+4O_{2(г)}\rightarrow 2B_2O_{3(ж)}+CO_{2(г)}$, $\Delta G_{1200/1300°C}$ = 200/50 кДж; (1)

$2B_4C_{(тв)}+5Al_2O_{3(тв)}\rightarrow 4B_2O_{2(г)}+ 5Al_2O_{(г)}+2CO_{(г)}$, $\Delta G_{1200/1300°C}$ = 1520/1080 кДж; (2)

замедляющего процессы массопереноса и уплотнения (реакция 1). При более высокой температуре (выше 1500°С) взаимодействие B_4C с оксидами приводит к образованию газообразного оксида бора (реакция 2).

Таблица 1

Физико-механические свойства различных видов карбидной керамики

Вид материалов	ρ, г/см^3	П, %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1C}, МПа·м$^{1/2}$	HV, ГПа
RBBC-материалы	2,60	5,0	320	350	3,5	30
SiSiC-материалы	3,05	0,2	250	280	3,0	21
LPSSiC-материалы	3,25	2,0	350	500	5,0	20

ρ – плотность; П – пористость; $E_{упр}$ – модуль упругости; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; K_{1C} – коэффициент трещиностойкости; HV – твердость по Виккерсу.

Решением данной задачи является: 1) использование многокомпонентных оксидных эвтектических составов с низкой температурой плавления, 2) снижение концентрации оксидной добавки, 3) спекание материалов при температуре не выше 1300°С. Подобные условия можно удовлетворять вводя оксиды в порошок B_4C растворным перемешиванием методом соосаждения из растворов солей.

В качестве эвтектического состава «Э» использовали точку на линии бинарного разреза гранат-шпинель трехкомпонентной системы Al_2O_3-Y_2O_3-MgO [1], с температурой плавления 1775°С.

Наноразмерные оксидные слои на поверхности порошка карбида бора вступают в реакцию, с образованием сложных оксидов, значительно быстрее «грубодисперсных» микронных порошков.

В качестве исходных материалов использовали нитраты алюминия $Al(NO_3)_3$, иттрия $Y(NO_3)_3$ и магния $Mg(NO_3)_3$, которые растворяли в дистиллированной воде и равномерно перемешивали механической мешалкой. Водные растворы нитратов алюминия и иттрия смешивали с осадителем

NH_4OH, нитрата магния с осадителем NaOH. Количество осадителя до выпадения осадка контролировали pH раствора. При многократном промывании дистиллированной водой и фильтрации раствора остается осадок гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$, иттрия $Y(OH)_3$, магния $Mg(OH)_2$. Полученная смесь подвергается термообработке при температуре 700°C до образования агломерированного шихтового порошка оксидов алюминия Al_2O_3, иттрия Y_2O_3 и магния MgO состава «Э».

Полученный агломерированный порошок измельчается в планетарной мельнице до размера частиц $d_{0,5}$ = 1 мкм. Из него формовали образцы и спекали при температуре 1000-1400°C с шагом 100°C. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов доказал образование двойных оксидов алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели уже при 1000°C, однако интенсивность их пиков слабая, а в материале присутствуют не прореагирующие исходные оксиды. С увеличением температуры концентрация пиков бинарных оксидов увеличивается, уменьшая концентрацию не прореагурованных оксидов. При температуре спекания 1400°C в материале зафиксированы небольшие пики B_2O_3, что доказывает правильность результатов проведенного термодинамического анализа.

Аналогично описанному выше методу на порошок карбида бора (размером $d_{0,5}$ = 1 мкм) наносят слои оксидов в концентрации до 5 % масс., соответствующей составу «Э». Полученные агломераты измельчали, порошки гранулировали и из них формовались образцы в виде балочек. Образцы сушили и спекали при температуре 1300°C в атмосфере Ar. На полученных образцах определяли физико-механические свойства, представленные в таблице 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства жидкофазно-спеченного карбида бора

№ состава	Количество оксидов	ρ±0,02, г/см^3	П±0,5, %	$E_{упр}$±15, ГПа	$\sigma_{изг}$±20, МПа	K_{1C}±0,2, МПа·м$^{1/2}$	HV±0,5, ГПа
1	3	2,55	8,0	230	340	-	-
2	5	2,60	5,0	270	400	4,0	38,0

С увеличением содержания оксидов в составе материала возрастают его механические свойства. Низкая плотность является важным показателем броневой керамики, высокие механические свойства – износостойкой керамики. Свойства реакционно-спеченных материалов ниже свойств жидкофазно-спеченного карбида бора. Благодаря малому количеству оксидов (до 5 % масс.) твердость полученного материала высокая (HV=38 ГПа). При равном количестве оксидов свойства жидкофазно-спеченного карбида бора выше, чем у LPSSiC-материала. Микроструктуры материалов на основе карбида бора и карбида кремния представлены на рис. 1.

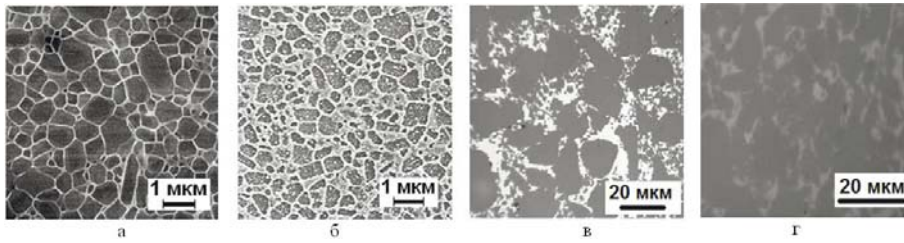


Рис. 1. Микроструктуры жидкофазно-спеченных карбидов бора (а) и кремния (б) и реакционно-спеченных карбидов бора (в) и кремния (г)

Выводы. Благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой твердости и прочности, а также низкой плотности керамические материалы на основе карбида бора, полученного жидкофазным спеканием с оксидными активирующими добавками, могут применяться в качестве элементов брони для защиты вертолетов, бронетранспортеров, кораблей и личного состава, а также в качестве узлов трения, работающих в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред.

Список литературы

[1] Получение высокоплотных материалов карбида кремния методом жидкофазного спекания в системе компонентов SiC-Al_2O_3-Y_2O_3-MgO / С.Н. Перевислов и др. // Огнеуп. и технич. керамика, 2011, № 4/5. С. 26-32.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Чупову Владимиру Дмитриевичу.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА ХРОМА-МЕДИ

Перегудова Н.Н.

Россия, ФБГУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, pe-nat@mail.ru

Соединения на основе дисульфида хрома-меди ($CuCrS_2$) представляют интерес для целей материаловедения, поскольку физическими свойствами соответствующих материалов возможно управлять путем катионного замещения атомов хрома. При этом проявляются многочисленные физические эффекты, имеющие потенциальное применение в современной электронике: изменение ионной проводимости, переход-металл-диэлектрик, проявление колоссального магнетосопротивления.

В данной работе исследуются соединения состава $CuCr_{1-x}V_xS_2$ (x=0÷0,4) различной модификации: поликристаллический порошок, керамика, монокристалл. Синтез порошковых образцов осуществлен сульфидированием продуктами термолиза роданида аммония рассчитанных исходных смесей оксидов Cu_2O, Cr_2O_3,V_2O_3 в стеклоуглеродных контейнерах в проточном кварцевом реакторе с газом-носителем-высокочистым аргоном в интервале температур 800-1000 °С с неоднократной гомогенизацией. Время сульфидирования при максимальных температурах обусловлено результатами рентгенофазового анализа, постоянством параметров решетки и весовым контролем за полнотой сульфидирования. Синтезированные порошки различного состава использовались для получения керамики и кристаллов. Керамические образцы приготовлены при температуре 750-800 °С и давлении прессования до 250 МПа с использованием установки рекристаллизационного вакуумного прессования. Кристаллы выращены в стеклоуглеродных контейнерах под давлением паров серы кристаллизацией из расплава составов с применением высокочастотного нагрева путем регулируемого снижения мощности на индукторе. Поскольку исследования таких кристаллов методами Оже-спектроскопии и СЭМ показали регулярное выделение слоев меди с размерами периодичности порядка100 мкм, то с целью снижения температур выращивания кристаллов для получения совершенных кристаллов был использован метод химических транспортных реакций с переносчиком йодом.

Для характеризации структурных особенностей и исследования поверхности полученных образцов использовались методы РФА, СЭМ, Оже-спектроскопии. Результаты ренгеноструктурного анализа порошковых образцов и монокристаллов, полученных методом ХТР, показывают, что в целом эти образцы представляют собой твердые растворы с кристаллической структурой типичной для $CuCrS_2$ (ромбоэдрическая структура, пространственная группа R3m). Кристаллы, выращенные из расплава, могут иметь в своем составе примесные фазы меди, Cu_2S, Cr_3S_4. Оже-спектры поверхности и рентгеновский микрозондовый анализ подтвердили наличие микроразмерных включений меди в составе всех исследуемых образцов, выращенных из расплавов. В этой связи было проведено более детальное исследование состава данных включений.

Для интерпретации физических свойств $CuCr_{1-x}V_xS_2$ важное значение имеет изучение их электронного строения. В процессе замещения атомов хрома атомами ванадия возможно возникновение двух форм зарядового распределения между атомами металлов: $Cu^+Cr^{3+}S_2^{4-}$ и $Cu^{2+}Cr^{2+}S_2^{4-}$[1]. В связи с большой атомной характеристичностью наиболее удобными методами для исследования зарядовых состояний являются рентгеновская (РЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РФЭС). Были изучены характеры изменения энергетического положения остовных рентгеновских Cu-, Cr-, V-, S(Kα)-линий, а также энергетическое положение $2p_{3/2}$- рентгеновских фотоэлектронных линий соответствующих элементов в зависимости от концентрации ванадия. Сравнение характера данных зависимостей позволяет судить о различии/соответствии зарядового состоянии элементов, находящихся в объеме вещества и на поверхности, что для подобного рода систем может играть значительную роль.

Дополнительно были исследованы магнитные свойства дисульфида хрома-меди в зависимости от концентрации заместителя и сопоставлены с результатами РЭС и РФЭС исследований.

[1] Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротынов Д.А. и др.//Письма в ЖЭТФ.-2006.-83, №3. – с.148

Автор благодарит руководителя - Л.Н. Мазалова, а также Е.В. Коротаева, В.В. Соколова, и всех, оказавших помощь в проведении исследований.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ, БОР-НИТРИДНЫХ И КАРБИД-КРЕМНИЕВЫХ НАНОТРУБОК: ЭФФЕКТ ИОНИЗАЦИИ

Петрушенко И.К.

Россия, Иркутский государственный технический университет, igor.petrushenko@istu.edu

Однослойные нанотрубки (НТ) – наноструктуры с идеальной структурой, проявляющие уникальные физические, химические и механические свойства. Одним из основных их применений является использование в качестве армирующего компонента в новых композиционных материалах. Наибольший интерес представляют собой однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ), которые широко применяются в качестве добавок в нанокомпозиты. В свою очередь, синтезированные в 1995 году бор-нитридные (БННТ), а также полученные в 2001 году карбид-кремниевые нанотрубки (ККНТ) получили менее широкое применение.

Однако малоизученным все еще остается вопрос влияния ионизации на структурные и механические свойства нанотрубок. С целью его детального изучения нами в рамках теории функционала плотности были проведены квантовохимические расчеты модельных ОУНТ, БННТ и ККНТ: были получены их оптимизированные геометрии, а также рассчитаны модули упругости и коэффициент Пуассона.

В данном исследовании моделями ОУНТ служили структуры $C_{60}H_{20}$, моделями БННТ – $B_{30}N_{30}H_{20}$, моделями ККНТ - $Si_{30}C_{30}H_{20}$. Геометрии всех структур были оптимизированы в программе Orca 2.9.1. Используемый функционал – GGA PBE, базисный набор - SVP. Под ионизированной НТ понимается модель нанотрубки с удаленным электроном, т.е. фактически ее катион-радикал.

Методика расчета модулей Юнга была следующей: рассчитывалась энергия в основном состоянии модельной структуры, затем ее длину увеличивали на три процента и фиксировали, далее снова проводилась оптимизация геометрии. Полученные значения энергии использовались для расчета модулей Юнга исследуемых структур. В таблице приведены значения величин модулей Юнга (Y), всестороннего сжатия (K), сдвига (G) и коэффициента Пуассона (ν) как для нейтральных, так и ионизированных моделей (Табл.). Для подтверждения надежности полученных данных, мы сравнили исследуемые параметры для нейтральных НТ с литературными величинами. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальным и теоретическим данными.

Далее нами были получены значения упругих параметров модельных ионизированных структур (Табл.).

Таблица

Модули Юнга (Y), всестороннего сжатия (K), сдвига (G) и коэффициента Пуассона (ν) для нейтральных и ионизированных моделей ОУНТ, БННТ и ККНТ.

	ОУНТ	ОУНТ $^{+}$	БННТ	БННТ $^{+}$	ККНТ	ККНТ $^{+}$
Y, ТПа	1.02	0.92	1.29	0.79	0.48	0.47
ν	0.11	0.09	0.22	0.15	0.27	0.29
K, ТПа	0.43	0.37	0.76	0.37	0.35	0.37
G, ТПа	0.46	0.42	0.53	0.35	0.19	0.18

Для всех исследуемых моделей можно наблюдать уменьшение модуля Юнга при ионизации. Представленные данные показывают, что наибольшее влияние ионизация оказывает на БННТ, упругие параметры как ОУНТ, так и ККНТ изменяются гораздо слабее. Ионизированные ОУНТ обладают наибольшими значениями модуля Юнга среди всех исследуемых ионизированных НТ. В свою очередь ККНТ практически не изменяют свои свойства при ионизации. Это говорит о большей жесткости их идеального каркаса.

Расчетные данные демонстрируют, что коэффициент Пуассона для всех исследуемых моделей также изменяется при ионизации, причем это касается как абсолютных величин, так и его поведения.

Модули всестороннего сжатия (K) и сдвига (G) также претерпевают изменения при ионизации. Самые серьезные изменения происходят с БННТ, значение модуля K для которых падает при ионизации на 50 процентов, а модуля G – на 35.

Незначительное увеличение параметров ν и K для ККНТ при ионизации, наиболее вероятно можно связать с отличием пространственного распределения высшей занятой молекулярной орбитали, с которой удаляется электрон, для данного типа НТ относительно ОУНТ и БННТ. При ионизации «усиливаются» поперечные связи, перпендикулярные оси НТ. Это приводит к тому, что при

растяжении ионизированной ККНТ, ее поперечные размеры изменяются меньше, чем у нейтральной модели.

В целом, можно с уверенностью утверждать, что необходим тщательный подбор упрочняющего компонента композиционного материала, если предполагается его использование в средах с возможным воздействием ионизирующего излучения.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31231 мол_а.

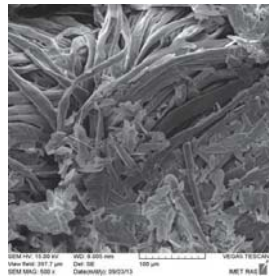
Автор благодарит директора Физико-технического института ИрГТУ, к.ф.-м.н., Иванова Н.А., а также заведующего лабораторией лазерной физики и нанотехнологий, к.ф.-м.н., Богдановича Д.В. за помощь в проведении исследования.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Полупуднова Е.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, pepelniza1@gmail.com

Современная медицина направлена на улучшение качества жизни людей. Применение новых медицинских технологий требует разработки и создания новых материалов. Условно материалы можно разделить на объемные, или трехмерные (матриксы), пленки, или мембраны, используемые в стоматологии и остеопластической хирургии, керамические или композиционные материалы с биополимерами, кальцийфосфатные цементы. Получены композиционные покрытия крахмал – фосфат кальция (ФК) на хлопчатобумажной ткани, плёнки из крахмала и композитов крахмал – ФК, брушитовый костный цемент для остеопластической хирургии. Методами РФА, ИК спектроскопии, СЭМ, ПЭМ изучены свойства полученных материалов. На основании проведённых исследований установлено следующее. В зависимости от условий синтеза могут быть получены ФК с различным соотношением Ca/P – от 1 до 1,67, характеризующиеся различной морфологией ФК. Благодаря полимерной природе крахмал обволакивает волокна ткани, фиксируя на ткани ФК (рис.1).



а



б

Рис.1. Микрофотографии бязи, покрытой фосфатом кальция с соотношением Ca/P = 1, полученным в растворе крахмала при увеличении : а - x500; б – x2500

Для пленок, полученных из 4% крахмала, модули упругости E (МПа), рассчитанные при различных скоростях нагружения, близки – 983 и 952 МПа. Деформация разрыва 4,6% (рис.2).

Для пленок, полученных из 2% крахмала, установлено, что при быстрой скорости нагружения прочность практически вдвое ниже (около 10 МПа) по сравнению с медленной скоростью нагружения (около 18,5 МПа) (рис.3).

Модули упругости, рассчитанные из данных, полученных при быстрой (5%/мин) и медленной скорости нагружения (100%/мин) различаются в 7 раз – 215 МПа и 1440 МПа.

Разработан состав цемента на основе β-ТКФ и определены его характеристики: время схватывания – 6 мин, pH ~ 5, прочность ~ 9-10 МПа. Микроструктура цемента приведена на рис.4: структура цемента пористая, при большем увеличении видны вытянутые пластинчатые кристаллы дикальцийфосфата дигидрата.

По своим физико-химическим характеристикам все полученные материалы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к медицинским материалам и могут быть рекомендованы для практического использования после проведения биологических испытаний *in vitro* и *in vivo*.

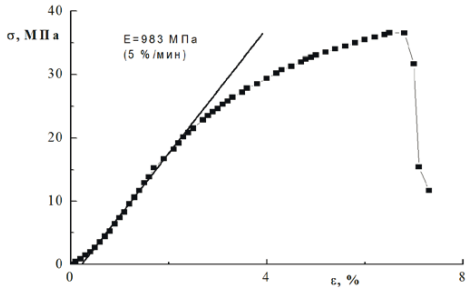


Рис.2. Кривая зависимости степени деформации от нагрузки, толщина пленки 148 мкм, скорость деформации 5 %/мин)

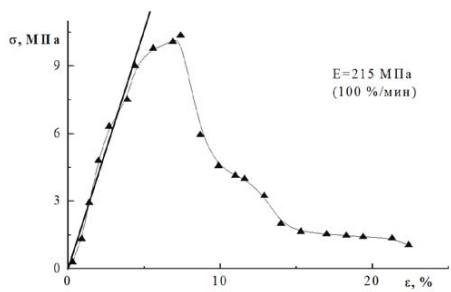
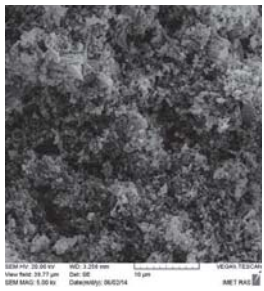
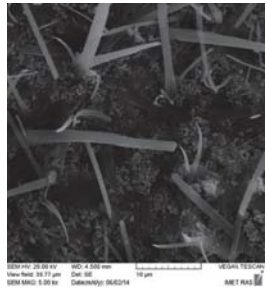


Рис.3. Кривая зависимости степени деформации от нагрузки, толщина пленки 197 мкм, скорость деформации 100 %/мин)



а



б

Рис.4. Микроструктура цемента, полученного на основе β-трикальцийфосфата: а – увеличение х500; б – увеличение х5000

Автор выражает благодарность своим научным руководителям д.т.н., проф. Левинскому Ю.В. и в.н.с. ИМЕТ РАН, к.х.н. Фадеевой И.В. за помощь в работе.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИДРОКСИАПАТИТА И ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА

Пушкин Д.И.
Россия, ИМЕТ РАН, pudmiv@ya.ru

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 1%, 5% и 10% замещением групп OH^- ионами фтора (ФГА). Для сравнения механических свойств, микроструктуры и резорбируемости материала так же была приготовлена керамика на основе чистого ГА.

По результатам дилатометрических исследований были установлены оптимальные режимы спекания. Получена керамика с пористостью 10-20%, прочностью 30-50МПа и размерами зерна 5-10мкм.

Для определения устойчивости материалов проводили испытания в среде имитирующей внеклеточную жидкость организма (Simulated Body Fluid - 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 ºС. 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.

По результатам ИК спектроскопии можно сказать что во всех материалах прошло В-замещение. По результатам химического анализа практическое содержание ионов F отличаются от расчетных менее чем на 3%.

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..

НАНОКЛАСТЕРЫ НИКЕЛЯ КАК ЯЧЕЙКИ ПАМЯТИ ПРИ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ ТИПА «ПОРЯДОК-БЕСПОРЯДОК»

Редель Л.В.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, lredel@khsu.ru

Возникновение многих нанотехнологий явилось естественным ответом на достаточно ограниченную возможность решения некоторых сложных технических проблем методами и подходами, типичными для микроэлектроники. Поэтому нет ничего удивительного в том, что почти все полученные в нанофизике результаты тестируются на предмет перспективности их использования в компьютерной технике, средствах связи и других электронных устройствах различного уровня. Одной из таких типичных проблем является проблема развития технических характеристик запоминающих устройств. Мы остановимся только на одном из способов записи, а именно методике записи информации с применением систем изменяющих фазовое состояние носителя.

Наиболее удобный для этого фазовый переход представляет собой переход из кристаллического состояния в аморфное. Принцип записи состоит в том, что некий носитель находится в кристаллическом состоянии, при записи информации лазерный луч кратковременным импульсом нагревает небольшой участок носителя до температуры выше его температуры плавления. После прекращения действия лазера температура разогретого участка с типичным сейчас размером около 100 нм начинает резко падать со скоростью отвода тепла более 10^9 К/с. При такой сверхвысокой скорости охлаждения участок кристаллизируется в аморфную фазу, обладающую иными по сравнению с кристаллическим участком оптическими, электрическими и некоторыми другими свойствами. Таким способом происходит запись одного бита информации. Для стирания этого бита необходимо вновь расплавить данный участок носителя до более низкой температуры рекристаллизации и дождаться полного перехода аморфной фазы в кристаллическую.

В настоящее время для этих целей используется тройной сплав GeSbTe для которого все основные процессы записи или уничтожения информации составляют порядка 10 нс., при достигаемой плотности записи ≈ 100 МБ/см^2. Дальнейшая эволюция данной методики создания энергонезависимых массивов информации требует иных технических решений, в частности, уменьшения области предназначенной для хранения одного бита до нескольких нанометров и сокращения времени доступа. Однако для этого необходимо детальное исследование процессов, происходящих при записи информации в таком малом объёме и временном интервале. На основе всего вышесказанного, основной целью представляемой работы было подробное изучение возможности использования кластеров никеля в качестве единичных битов информации в устройствах долговременной памяти, построенных на принципе изменения фазового состояния носителя.

Внутреннее строение кластеров играет решающую роль в понимании технологии создания новейших источников информации с изменением фазового состояния носителя, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями [1]. Из-за практически полного отсутствия достоверных экспериментальных данных по определению структуры единичных металлических кластеров малого размера (единицы нанометров) многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации [2]. Исходя из этого, нами было

проведено компьютерное моделирование процессов структурообразования кластеров никеля при условии сверхбыстрой закалки с целью определения имеющихся базисных закономерностей.

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany и основанная на методе молекулярной динамики. Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [3] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [4] с шагом по времени $h = 2$ фс. Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался по линии постоянной энергии E (микроканонический ансамбль) с помощью термостата Андерсена [5], что позволяет имитировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

С целью изучения влияния кинетических факторов на формирование структуры кластеров никеля проводилось моделирование процесса плавления наночастиц различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. На первом этапе для полного разрушения дальнего порядка кластеры были плавно нагреты до температур порядка 1500 К, что существенно превышало их температуры плавления. На втором этапе имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния металлических кластеров к комнатной температуре с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения. Моделируемая скорость охлаждения соответствовала или несколько превышала ту скорость отвода тепловой энергии, что технически уже существует сейчас в устройствах памяти с изменением фазового состояния носителя.

Анализ полученных нами данных показал, что для кластеров никеля, диаметр которых не превышал 2,8 нм при времени охлаждения $t = 0{,}2$ нс. в полученных структурах превалировала икосаэдрическая фаза (Ih). С увеличением времени охлаждения до $t = 2{,}0$ нс. доля кластеров с икосаэдрическим построением атомов довольно равномерно уменьшалась. Что касается конкуренции ГЦК (ГПУ) и декаэдрических (Dh) фаз с уменьшением скорости охлаждения, то проведенные исследования свидетельствуют о влиянии здесь не только скорости охлаждения, но и размерных эффектов. Так частота появления ГЦК (ГПУ) структур плавно увеличивалась с ростом размера кластера (при соответствующем уменьшении доли Ih конфигурации). И если для кластеров диаметром 1,6 нм при времени протекания кристаллизации $t = 2{,}0$ нс. формирование ГЦК(ГПУ) структур не наблюдалось, то для наночастиц размером 2,5 нм процент образования ГЦК(ГПУ) фазы достигал порядка 40%. Вероятность появления Ih модификации при соответствующих размерах нанокластеров снижалась более чем в два раза (с 90 до 40%), так как для больших частиц оптимальной становится структура с плотной упаковкой (ГЦК или ГПУ).

При большой скорости охлаждении ($t = 0{,}2$ нс.) для кластеров никеля с $D < 2{,}8$ нм только в 10 % проведенных экспериментов формировалась ГЦК структура или смесь из ГЦК и ГПУ фаз. Здесь в основном происходит перестройка структуры кластеров в направлении икосаэдрической фазы. Наблюдаемая ситуация объясняется тем, что времени протекания процесса явно недостаточно для структурирования кластеров с ГЦК (ГПУ) решеткой. Появление ГПУ конфигурации было зафиксировано единожды при охлаждении нанокластера диаметром 2,5 нм при времени охлаждения $t = 2{,}0$ нс. Отметим, что вероятность появления декаэдрической фазы, которую фактически можно рассматривать как промежуточную между ГЦК(ГПУ) и Ih, для моделируемых нами кластеров при любой скорости охлаждения составляла 20 – 40%, постепенно увеличиваясь с ростом размера кластера.

Полученная тенденция нарушалась для кластеров с диаметром более 2,8 нм. Кластеры такого размера, при большой скорости кристаллизации, соответствующей времени охлаждения от $T = 1500$ К до $T = 300$ К всего 0,2 нс часто не успевают правильно реорганизовать атомное окружение для достижения состояния с минимально возможной энергией из-за чего в значительной мере начинает проявляться аморфная фаза. Так при $D = 3{,}6$ нм в условиях плавного охлаждения аморфная модификация наблюдалась в 30%, а икосаэдрическая – только в 10% проведенных опытов. Однако уже при времени протекания процесса $t = 0{,}5$ нс. аморфная фаза фиксировалась только в 10%, с ростом вероятности формирования 5-ти частичной (икосаэдрической) симметрией в три раза. При наиболее медленно протекающей кристаллизации (время охлаждения $t = 2{,}0$ нс.) аморфная структура уже не реализовывалась, а икосаэдрическая встречалась в 40% моделирований. Необходимо отметить, что многие наблюдаемые аморфноподобные структуры осуществляли попытку перехода к Ih модификации.

Проведенные в последнее время МД моделирования нанокластеров Ni указывают на то, что до размера порядка 1000 атомов превалирующей структурой должна быть икосаэдрическая. Однако, как показано в результате наших исследований, представленных в данной работе, ситуация оказывается не столь однозначной. При формировании реальной кластерной структуры никеля необходимо учитывать и термодинамические аспекты построения кластера, и кинетику процесса. Кроме этого существенное влияние оказывает размер синтезированных частиц.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Гафнеру Ю.Я.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 13-02-98006-р_сибирь_а.

Список литературы:

[1] Cleveland Ch.L., Landman U., Schaaff Th.G., Shafigullin M.N., Stephens P.W., and Whetten R.L.// Phys. Rev. Lett. 1997. V.79. P.1873.

[2] Frenkel A.I., Nemzer S., Pister I., Soussan L., Harris T., Sun Y. and Rafailovich M.H. // J.Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 184701.

[3] Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev.B 1993. V.48. P.22.

[4] Tao Pang An introduction to computational physics. Cambridge: University Press, 2006. 385 p.

[5] Andersen H.C. // J. Phys. Chem. 1980. V.72. P.2384.

МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Рубина М.С.

Россия, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, margorubina@yandex.ru

На сегодняшний день материалы на основе хитозана становятся всё более распространенными в медицинской практике. Свойства данного полимера позволяют использовать его как основу для ранозаживляющих повязок, гелей, порошков и т.д. Введение в полимер наночастиц (НЧ) металлов, обладающих антимикробным действием (Au, Ag, Fe и т.д.) позволит расширить область использования данного материала.

В данной работе впервые методом металло-парового синтеза получены металлсодержащие (Au, Ag и Fe) нанокомпозитные материалы на основе природного полимера хитозана и коллаген-хитозановой губки (коллахит) – губки медицинского назначения.

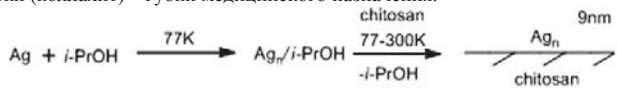


Рис.1. Схема получения металлсодержащего композита на основе хитозана

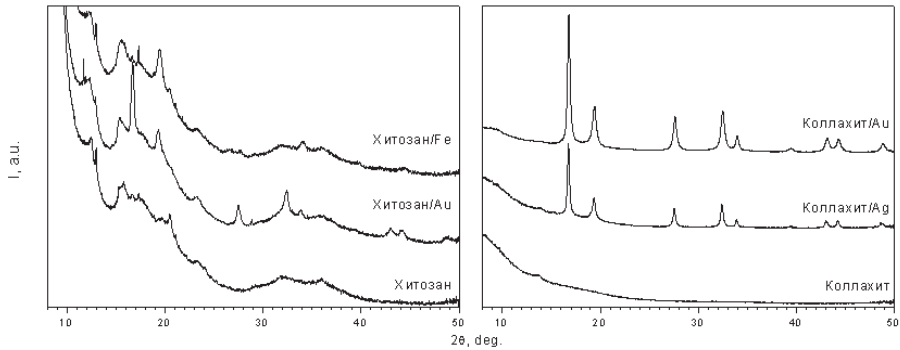


Рис. 2. Синхротронные дифрактограммы композитов на основе хитозана (λ=0.68886 Å).

Структура и состав полученных нанокомпозитов, а также размер частиц металлов или их оксидов, исследованы методами электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской диагностики с использованием синхротронного излучения. По уширению дифракционных пиков был оценен размер металлических наночастиц: в композитах коллахит/Ag размер частиц 9-12 нм, коллахит/Au 7-8 нм, хитозан/Au 6 нм. В композите хитозан/Fe наночастицы

железа частично окислены и, возможно, образуют частицы типа «ядро-оболочка». Размер металлического ядра Fe(0) – 5-6 нм.

Мессбауэровская спектроскопия для железосодержащих композитов на основе хитозана показала наличие в образцах двух состояний металла: металлической фазы (~30%) и кластеров суперпарамагнитного гамма-оксида железа (~70%). Размер нанокластеров гамма-оксида железа в образцах может быть оценён как ~6-8 нм.

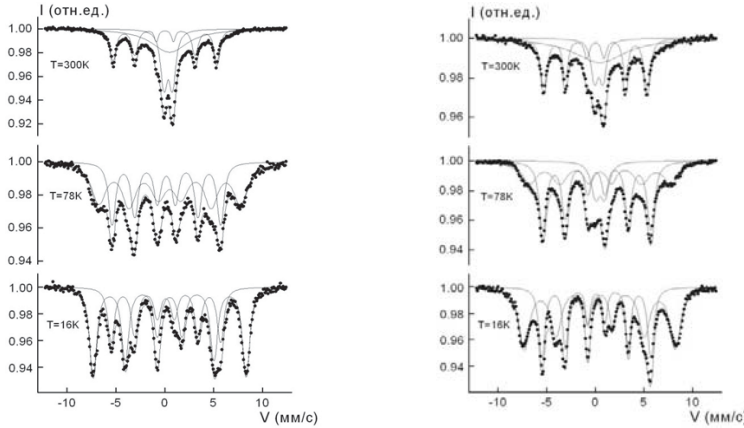


Рис.3. Мессбауэровские спектры систем хитозан/^{57}Fe (слева) и коллахит/ ^{57}Fe (справа)

Выражаю благодарность Василькову А.Ю., Зубавичусу Я.В., Наумкину А.В., Максимову Ю.В. за помощь в проведении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-01074) и программ ОХНМ №4 и №6.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

Скворцов П.А.

Россия, Университет машиностроения, SkvortsovAA2009@yandex.ru

Пористая керамика в настоящее время пористые материалы приобретают все большее значение в различных областях техники и технологии. Их применение осуществляется в двух главных направлениях: теплоизоляция и адсорбирующие свойства, связанные с развитой пористой структурой материала. Одним из таких материалов является пенодиатомитовая керамика. Основу этого материала составляет диатомит, который представляет сбой **осадочную горную породу, состоящая преимущественно из раковинок диатомовых водорослей.** Небольшие размеры отдельных створок диатомей (до 0,2 мм в диаметре), микро и нанопоры в них формируют структуру материала [1-4]. Такой материал обладает большой пористостью, способностью к адсорбции, слабой тепло- и звукопроводностью, тугоплавкостью и кислотостойкостьючто активно используется для получения теплоизоляционных изделий [4-6]. Пенодиатомитовая керамика является новым перспективным экологически чистым материалом (рис.1.), однако, несмотря на применение в различных производствах тепловые свойства этого материала изучены не достаточно.

В качестве объектов исследования нами использовались образцы пенодиатомитовой керамики размером 25×30×120 мм^3, на которых измерялись масса и плотность. Далее на подготовленных образцах проводилось измерение динамических модулей упругости с последующим отжигом на воздухе в диапазоне температур 800-1000 ^{0}C в течение 1-3 часов.

Динамический модуль упругости образцов определялся резонансным методом на изгибных колебаниях [7]. Для отжига образцов использовалась стандартная резистивная печь (СНОЛ 1,6) с вертикальной загрузкой с максимальной температурой отжига до 1250 ^{0}C [8-10]. После установления рабочей температуры образец в специальном контейнере помещался в нагретую печь в

изотермическую область, включался секундомер, и отсчитывалось заданное время. Время нагрева-охлаждения образцов составляло 5-7 минут, и было значительно меньше времени изотермического отжига (1 - 3 часа). Отжиг производился при температуре 800 ^{0}C, 900^{0}C, 950^{0}C и 1000^{0}C, в течение 2 часов. После отжига проводилось измерение механических свойств отожженных образцов и образцов-свидетелей. Результаты исследования приведены в таблице.

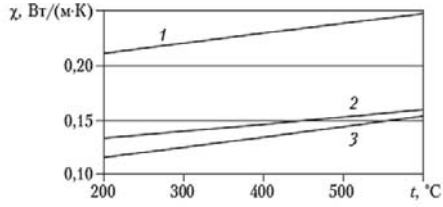


Рис.1. Теплопроводность χ образцов теплоизоляционных изделий: 1 – ультралегковесный шамот ($\rho_{каж}$=460 кг/м^3); 2 – вермикулитовых ($\rho_{каж}$=390 кг/м^3) 3 – диатомитовых ($\rho_{каж}$=470 кг/м^3) [1].

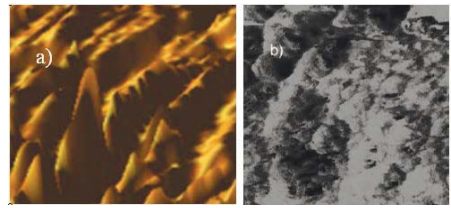


Рис.2. Скан поверхности образца, полученный с помощью АСМ (2×2 μm): a) – используемые нами образцы; b) – по данным работы S. Nenadovic, M. Nenadovic, R. Kovacevic, Lj.Matovic, B. Matovic1a, Z. Jovanovic, J. Grbovic Novakovic Influence of Diatomite Microstructure on its Adsorption Capacity for Pb(II) // Science of Sintering, 41 (2009) 309-317

Наблюдаемое увеличение модуля упругости образцов вследствие отжига объясняется не только спеканием и уменьшением пористости. Под воздействием температуры в образце происходят фазовые изменения, которые регистрировались в дифрактометре ДРОН 4–07. Наблюдаемое увеличение модуля упругости образцов вследствие отжига объясняется не только спеканием и уменьшением пористости. Под воздействием температуры в образце происходят фазовые изменения, которые регистрировались в дифрактометре ДРОН 4–07 (напряжение 30 кВ, анодный ток 20 мА, Cu-излучение).

Таблица 2

Влияние отжига на тепловые и механические характеристики керамики

T отжига, ^{0}C	Δm/m, %	Δ l/l, %	ρ, кг/м^3	χ, Вт/(мК)	E, ГПа	V, м/ с
До отжига	0	0	447	0,12	0,32	846
800	2	1	456	0,14	0,33	850
900	3	2	477	0,16	0,41	923
950	3	6	535	0,19	0,53	992
1000	3	10	577	0,25	0,61	1031

По дифрактограммам определялся фазовый состав образцов до и после трёхчасового отжига при температуре 1000 ^{0}C. Результаты исследований показали, что до отжига основу материала составлял SiO_2 в виде альфа-кварца (представляет собой модификацию SiO_2 с тригональной сингонией) с сильно искаженной кристаллической решеткой, а после отжига проявляется SiO_2 в виде бета-кристабаллита (это модификация SiO_2 с кубической сингонией [11]).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-07-0086914-а. Автор выражает признательность проф. Каленкову С.Г. за интерес и стимулирующие дискуссии по данной тематике.

Литература

1. Hossam Elden Galal Morsy Mohamed Bakr. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. //Asian Journal of Materials Science. 2 (3). 121-136. 2010.

2. Скалкин М. Н. Применение пенодиатомитового кирпича в черной и цветной металлургии. // Новые огнеупоры. №7 2006. с. 19 – 23.

3.Xuebin Zhang, Xingqin Liu, Guangyao MengSintering.Sintering Kinetics of Porous Ceramics from Natural Diatomite. //Journal of the American Ceramic Society. Vol. 88, Issue 7. P. 1826–1830. July 2005.

4. Kae-Long Lin, Jen-Chieh Chang, Je-Lung Shie, His-Jien Chen and Chih-Ming Ma. Characteristics of Porous Ceramics Produced from Waste Diatomite and Water Purification Sludge. //Enviromental engineering science. Volume 29, Number 6, 2012. P.436-446.

5. Farid Akhtar, Petr O. Vasiliev and Lennart Bergstrom. Hierarchically Porous Ceramics from Diatomite Powders by Pulsed Current Processing. //Journal of the American Ceramic Society. 92 [2]. P. 338–343. 2009.

6. Shuilin Zheng, Chunhua Bai and RuQin Gao. Preparation and Photocatalytic Property of TiO2/Diatomite-Based Porous Ceramics Composite Materials. //International Journal of Photoenergy. Volume 2012 (2012), Article ID 264186. P. 1-4.

7. И.Н. Ермолов, Н.П. Алешин. Акустические методы контроля. Москва «Высшая Школа». 1991. 355 с.

Pusit Pookmanee, Pilaiporn Thippraphan, Sukon Phanichphant. Manganese Chloride Modification of Natural Diatomite by Using Hydrothermal method. //Journal of the Microscopy Society of Thailand. 24 (2), 99-102. 2010.

8. P.V. Vasconcelos, J.A. Labrincha, J.M.F. Ferreira. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. //Journal of the European Ceramic Society. 20.2000. P. 201-207.

9.Kae-Long Lin and Jen-Chieh Chang. Feasibility of Recycling Waste Diatomite and Fly Ash Cosintered as Porous Ceramics, //Environmental Progress & Sustainable Energy. Vol.32, No.1. 2013. P.25-34.

10. Kae-Long Lin, Jen-Chieh Chang, Je-Lung Shie, His-Jien Chen and Chih-Ming Ma. Characteristics of Porous Ceramics Produced from Waste Diatomite and Water Purification Sludge. //Enviromental engineering science. Volume 29, Number 6. 2012. P.436-441.

11. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. с англ. т. 1, М.: 1982.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Смирнов С.В.

Россия, ИМЕТ РАН, serega_smirnov92@mail.ru

Одним из важнейших направлений современной медицины в области травматологии и ортопедии является создание и внедрение в клиническую практику имплантатов нового поколения. Исследования в указанном направлении обусловлены постоянным ужесточением требований, предъявляемых к медицинским материалам, из которых изготавливаются имплантаты. Имплантаты для восстановления опорно-двигательного аппарата, поврежденного вследствие травм и болезней, должны обладать комплексом свойств: материалы для них должны быть биосовместимыми, иметь низкую биорезорбцию и высокую прочность. Лидерами в настоящее время являются титановые или керамические биоинертные имплантаты, например, корундовые или диоксид циркониевые. Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония – широко применяемый материал для изготовления конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации значительное механическое воздействие. Высокие прочностные характеристики и вязкость разрушения, обеспеченные трансформационным упрочнением в ZrO_2 [1, 2], а также химическая инертность диоксида циркония позволяет эксплуатировать его в химически активных средах, включая биологическую среду организма человека.

В данной работе представлены результаты исследования получения новых высокопрочных материалов на основе диоксида циркония. Для достижения поставленной цели в работе решались задачи синтеза нанодисперсных высокоактивных к спеканию порошков. В результате применения термического старения и метода механоактивации была увеличена дисперсность порошков и повышена их активность к спеканию. В работе проводились исследования по изучению влияния стабилизирующих добавок на рост кристаллов и фазовый состав. Показано, что наиболее прочные образцы получали при температурах 1500-1550 °С при содержании стабилизирующей добавки 2 мол.%. Были проведены исследования по получению низкотемпературной керамики. Для этого применяли добавку на основе силиката натрия, что позволило значительно снизить температуру спекания на 350 – 400 °С и получить однородную структуру с размером кристаллов около 100 нм.

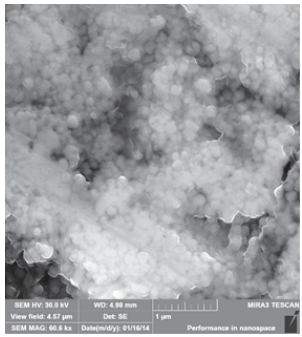


Рис.1 Микроструктура керамического образца, спеченного до плотного состояния при температуре 1150 °С. Размер кристаллов около 100 нм.

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 Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 14-08-00575а.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с., к.т.н. Гольдберг М.А., в.н.с., к.х.н. Шворневой Л.И., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы

1.1. Barry C.C., Grant N.M. Ceramic Materials: Science and Engineering. - Springer, 2007. – 716 p.

2.С.М. Баринов, В. Я. Шевченко. Техническая керамика. – М.: Наука, 1996. –187 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИКСОВ НА ОСНОВЕ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТДИГИДРАТА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Смирнов И.В.

Россия, ИМЕТ РАН

На сегодняшний день существует большое количество материалов для замещения костной ткани. Материалы на основе фосфатов кальция (ФК) – одни из наиболее перспективных, т.к. обладают химическим сходством с естественной костной тканью, биосовместимы, не токсичны. Данная работа посвящена созданию керамики на основе дикальцийфосфатдигидрата (ДКФД).

ДКФД обладает уникальные преимущества над другими фк материалами, одним из которых является способность резорбироваться при физиологических условиях, а также он является предшественником более стабильной фазы гидроксиапатита (ГА). Но ввиду метастабильности получение керамики на основе брушита затруднительно, т.к. при 60 С он переходит в дикальцийфосфатангидрид (ДКФА).

В работе были использованы гранулы из α-трикальцийфосфата (ТКФ), как основа для получения керамики. Гранулы были получены методом диспергирования суспензии, состоящей из ТКФ и желатина, в вязкую диспергирующую среду. При перемешивании и одновременном охлаждении жидким азотом получались гранулы сферической формы. В зависимости от скорости перемешивания могут быть получены гранулы различных размеров от нескольких десятков мкм до нескольких миллиметров. После промывки и сушки на воздухе гранулы обожгли при температуре 1300°С и были выделены фракции: 100-300, 300-500, 500-850 и 850-1200 мкм.

Для получения объемных керамических образцов был разработан метод химической сварки, который подразумевает перекристаллизацию α-ТКФ в ДКФД. Трансформация ТКФ начинается с поверхности и со временем проходит по всему объему. Благодаря тому, что трансформация начинается от поверхности происходит срастание за счет врастания кристаллов ДКФД в гранулы.

В качестве раствора использовался 1,5М раствор ацетата натрия с фосфорной кислоты, которая повышает концентрацию фосфатных ионов, а также дает возможность варьировать pH раствора.

Для склейки использовался раствор с pH=5.5. Именно при этом pH происходит наиболее интенсивный рост кристаллов ДКФД. Гранулы были засыпаны в цилиндрические формы и пропитаны раствором. После того как произошла склейка гранулы были оставлены для последующего перевода в ДКФД. Для полного перевода использовался тот же самый раствор с pH=5.5. Полный перевод происходит при выдержке керамических цилиндров в растворе в течении 7 суток при постоянном перемешивании в шейкере и постоянной температуре 36,6°С.

В данном исследовании разработан метод химической сварки керамических гранул. Была изучена степень перехода гранул из α-ТКФ в ДКФД в зависимости от различных технических условий, а также было произведено исследование изменения прочности.

Целью работы было изучить степень перехода гранул из α-ТКФ в ДКФД в течении недели, в зависимости от размера гранул, а также было исследовано изменение прочности в зависимости от степени перекристаллизации.

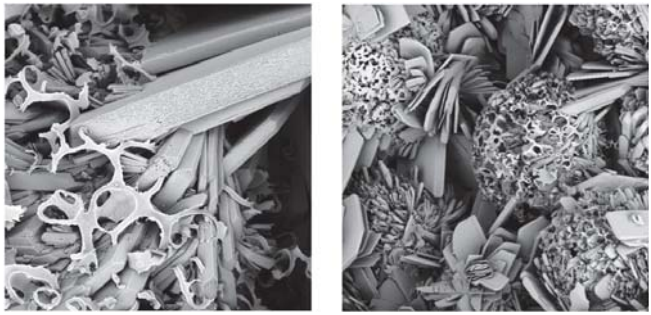


Рис. 1 Микроструктура керамических матриксов ТКФ-ДКФД.

На рис. 1 показана микроструктура образца после химической сварки. Гранулы ТКФ растворяются и перекристализовываются в ДКФД. Рост кристаллов ДКФД приводит к склеиванию гранул, и в результате получается объемный керамический образец.

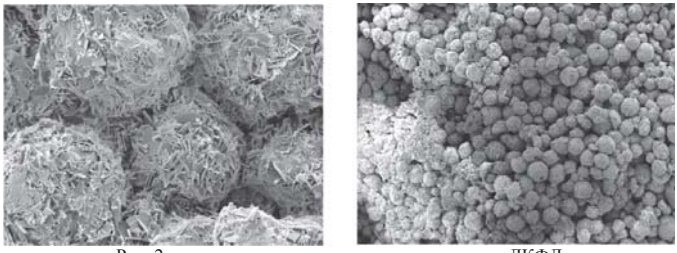


Рис. 2 микроструктура керамических матриксов ДКФД

На рис. 2 представлена микроструктура керамического матрикса выдержанного в растворе в течении 7 суток. В результате гранулы склеиваются и полностью перекритализуются в ДКФД.

Автор выражает глубокую благодарность руководителю лаборатории номер № 20 чл.-корр. РАН Баринову С.М.; за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; 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.т.н. Егорову А.А. и всем остальным сотрудникам, участвовавшим в работе, за проведение исследований материалов: к.х.н. Сиротинкину В.П..

Работа поддержана грантом РФФИ ОФИ_м № 13-03-12021

ВЛИЯНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ГАЗА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА

Соколов А.А.

Россия, ФГОУ ВПО «Госуниверситет УНПК», ispleener@gmail.com

Электрические заряды на поверхности частиц порошка, возникшие после хемосорбции молекул газа, являются причиной поляризации приповерхностной области каждой частицы. Это может влиять на диэлектрические свойства порошкообразных материалов. Цель работы состояла в проверке этого предположения. При этом впервые обнаружена самопроизвольная поляризация неупорядоченного центросимметричного диэлектрика, обусловленная хемосорбцией молекул водорода. (Состояние поляризации нецентросимметричных монокристаллов возникает при изменении температуры, под влиянием электрического поля или механических напряжений).

В опытах использовали мелкодисперсные соединения $CsNO_3$, $KMnO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ с размерами частиц $d \approx 10$ мкм. Слой порошка, толщиной $h \approx 0.2$ мм и площадью $S \approx 50$ мм^2, находящийся между двумя параллельными одинаковыми металлическими электродами, которые находились в контакте со слоем частиц, помещали в вакуумную камеру, в которую после ее откачки напускали водород с давлением до $3 \cdot 10^4$ Па. Измеряли постоянное электрическое напряжение между электродами, самопроизвольно возникающее после изменения температуры образца $23 < T < 220$°C. В отдельных

опытах измеряли зависимость квазистатической диэлектрической проницаемости слоя порошка и площади петель гистерезиса от температуры и от частоты переменного напряжения. В других опытах на электроды подавали постоянное напряжение до 10 В разной полярности с целью определения электропроводности слоя порошка и его поляризации под действием электрического поля.

Обнаружено: при температуре, превышающей 150°С, в слое помещенного в атмосферу водорода мелкодисперсного перманганата калия, состоящего из хаотически ориентированных частиц, самопроизвольно возникает состояние поляризации и появляется электрическое поле 1 В/мм в этом слое. При этом полярность поляризационных зарядов может самопроизвольно изменяться. Вследствие фазового перехода при температуре 200°С происходит увеличение в 10^6 квазистатической диэлектрической проницаемости слоя порошка. Петли гистерезиса сужаются с ростом частоты переменного напряжения. Электропроводность слоя порошка увеличивается при увеличении температуры. Внешнее электрическое поле влияет на состояние поляризации. Уменьшение давления водорода до 30 Па приводит к исчезновению состояния спонтанной поляризации.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-02-97500).

Соавтор работы – Сергеев В.О.

Выражаем благодарность научному руководителю Харламову Владимиру Федоровичу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Сорочкина Е.А

Украина, Государственное высшее учебное заведение «Государственный химико-технологический университет», kate_3110@mail.ru

Гидратированные оксиды металлов *p* и *d*-группы, таких как титан, цирконий, алюминий и другие широко применяются в различных технологических процессах в качестве сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов. Эффективность работы сорбентов и катализаторов во многом определяется размерами поверхности и индивидуальными свойствами исходных веществ. С ростом удельной поверхности и, соответственно, с уменьшением среднего размера пор поглотительная способность, сорбентов растет, поэтому при синтезе пористых материалов стремятся к увеличению удельной поверхности путем химической или термической обработки, контролируемым синтезом, введением темплат и т.д. Одним из эффективных способов получения наноструктурных материалов является использование золь-гель метода. Данный метод позволяет получать высокогомогенизированных смеси гидратированных оксидов металлов путем гидролиза исходных солей в присутствии карбамида, и в тоже время не только регулировать процесс образования зародышей твердой фазы, но и в целом процесс формирования развитой пористой структуры.

С целью изучения пористой структуры сорбентов и влияния их состава на поверхностные свойства были взяты сферогранулированные материалы на основе гидратированных оксидов циркония (ГДЦ) и алюминия (ГОА), полученные золь-гель методом в результате гидролиза карбамида (k) в мольном соотношении к ионом металлов (Me) $n_{Me}:n_k$=1,75:1 и 3:1 при температуре T≈100ºC. Изменение $n_{Me}:n_k$ позволяет менять скорость реакции гидролиза солей металлов и, как следствие, изменять макрохарактеристики частиц (размер частиц, плотность гель-слоя на поверхности частиц). В качестве исходных растворов были взяты молярные растворы оксихлорида циркония и хлорида алюминия с мольной долей ионов Al^{3+} в смеси 0,35, 50, 75 и 100%. Изменение $n_{Zr}:n_{Al}$ влияет на микроструктуру частиц (пористость: размер и форму пор).

Удельную поверхность изучаемых образцов вычисляли методом БЭТ по приращению массы образца после насыщении парами воды. На основе полученных данных, используя изотермы капиллярной конденсации паров воды, рассчитали удельный объем пор и построили интегральные и дифференциальные кривые распределения объёма пор по радиусам. По полученным кривым определили преобладающий радиус и средний радиус пор для каждого синтезированного образца.

Кривые зависимости удельной поверхности образцов сорбентов от их состава для двух мольных соотношений $n_{Me}:n_k$ представлены на рис. 1. Зависимость времени гелеобразования изучаемых образцов от их состава для двух мольных соотношений $n_{Me}:n_k$ представлены на рис. 2.

Было выяснено, что добавление к соли циркония соли алюминия и увеличение времени их гидролиза приводит к росту удельной поверхности сорбентов. Увеличение длительности гидролиза в 1,7 раза приводит к увеличению удельной поверхности примерно в 1,3 раза, что, по всей видимости, связано с образованием менее рыхлого гель-слоя и дальнейшему формированию большего количества

открытых пор. С другой стороны увеличение величины $S_{уд}$ при введении второго компонента может быть вызвано так называемым «защитным эффектом», т.е. уменьшением свободной энергии решетки ГДЦ или ГОА при введении второго компонента. В то же время дополнительное влияние может оказывать адсорбция ионов алюминия на поверхности уже сформированных центров кристаллизации ГДЦ, которые замедляют тем самым процесс золеобразования и выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации. В результате воздействия вышеперечисленных факторов образуется разветвленная цепочка связей – система становиться более высокодисперсной, при этом кривые распределения радиуса пор характеризуются единичными пиками в близи значений 5-10 Å, что свидетельствует о монодисперсности полученных образцов и изменении только количества открытых пор.

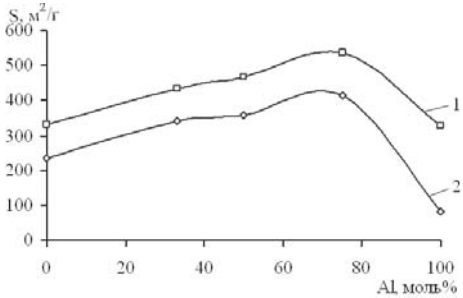


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности образцов на основе ГДЦ и ГОА при соотношении n_{Me}:n_k=1:1,75 (1) и n_{Me}:n_k=1:3 (2)

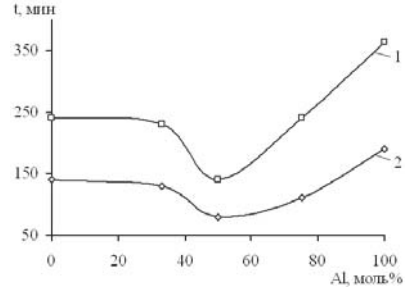


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования ОХЦ и ХА при соотношении n_{Me}:n_k=1:1,75 (1) и n_{Me}:n_k=1:3 (2)

Таким образом, по международной классификации, полученные пористые образцы на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия относятся к микропористым материалам с преобладанием щелевидных пор радиусом 5-10 Å и объемом пор 0,113-0,284 $см^3$/г.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности ведения направленного синтеза сферогранулированных сорбентов на основе гидратированных диоксида циркония и оксида алюминия с заданными поверхностными характеристиками путем изменения мольного состава исходных смесей и продолжительности процесса золеобразования с целью получения высокоэффективного целевого продукта.

Научный руководитель работы - к.т.н., доц. Смотраев Роман Васильевич.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА, ВЫРАЩЕННЫХ В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Сугатов Е.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», specproc@kemsu.ru

Получение материалов с заданными свойствами является одной из важных задач химии твердого тела и физико-химического материаловедения. Особо актуальной становится эта задача для решения вопросов управления стабильностью энергетических материалов, типичный представитель которых – азид серебра и является объектом настоящего исследования.

В данной работе представлены результаты исследования физико-химических свойств нитевидных кристаллов азида серебра со средними размерами 10×0,1×0,03 мм, выращенных в однородном магнитном поле напряженностью от $5 \cdot 10^{-5}$ до 0,1 Тл.

Следует отметить, что магнитное поле, по сравнению с другими физическими способами воздействия, обладает рядом преимуществ, например, малая энерго- и материалоемкость, селективность, простота реализации и безопасность применения.

Нитевидные кристаллы азида серебра получали методом медленного испарения насыщенного водно-аммиачного раствора мелкокристаллического порошка азида серебра. Процесс кристаллизации проводили в специально сконструированных ячейках, исключающих влияние любых внешних посторонних факторов, а именно конструкции, состоящие из кристаллизатора и магнитов, помещали в тонкостенный металлический ящик, изготовленный из меди толщиной 0,8 мм, который заземляли.

Индукцию магнитного поля измеряли с помощью миллитесламетра. Также за процессом кристаллизации азида серебра в магнитном поле наблюдали в микроскоп «Биолам» с увеличением ×120, встроенный между полюсами электромагнита.

Установлены особенности роста микрокристаллов азида серебра в магнитном поле. С помощью дисперсионного анализа обнаружено, что формы полученных кристаллических структур в основном однотипны и однородны. Отмечено заметное влияние магнитного поля на оптическую прозрачность и размеры выращенных в магнитном поле кристаллов (размеры кристаллов уменьшаются с увеличением напряженности магнитного поля на 20-60 %).

Экспериментально показана возможность управления дефектной структурой кристаллов путем изменения напряженности магнитного поля при кристаллизации. В кристаллах, выращенных в поле, отмечено значительное уменьшение (не более чем на 30%) количественного содержания основных примесей (Ti^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Ca^{2+} , Si^{4+}) при сохранении их качественного состава, определяемых рентгенофлюоресцентным и эмиссионным спектральным методами анализа,. Уменьшение количества примеси согласуется с изменением размеров кристаллов, выращенных в магнитном поле.

Таким образом, кристаллизация в магнитном поле позволила получать химически чистые монодисперсные кристаллы азида серебра заданного размера с минимальным содержанием примеси.

Нитевидные кристаллы азида серебра, выращенные в поле, характеризуются слабой реакционной способностью, о чем свидетельствуют результаты исследования разложения, фиксируемого по выделению газа, который не обнаруживается.

Разработан и предложен способ выращивания кристаллов азида серебра с воспроизводимыми характеристиками, позволяющий получать кристаллы стабильные в течение определенного срока хранения (6 месяцев) к действию электрического поля в режиме монополярной инжекции дырок и УФ-облучения в области собственного поглощения. По истечении указанного времени, кристаллы подвергаются интенсивному разложению в анионной подрешетке (фиксируется по выделению газообразных продуктов) под действием магнитных полей напряженностью более 0,3 Тл, УФ-облучения, а также в контактном электрическом поле (3 кВ/см), то есть проявляют свойства кристаллов, выращенных обычным способом.

Учитывая тот факт, что реакционная способность азида серебра определяется, прежде всего, их дефектной структурой, то появилась возможность решения вопросов управления долговременной стабильностью энергетических материалов при хранении и транспортировке.

Экспериментально установлено, что минимальная напряженность магнитного поля, при которой вырастают кристаллы с особыми свойствами, составляет 0,01 Тл.

Автор считает своим приятным долгом выразить признательность и глубокую благодарность за помощь в постановке отдельных экспериментов и полезные обсуждения результатов научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Кузьминой Ларисе Владимировне.

ВЛИЯНИЕ ПИРОГЕННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Сыч Е.Е.

Украина, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, lena_sych@ukr.net

Наиболее распространённым материалом, который применяют в ортопедии и травматологии для замещения дефектов костной ткани, образованной в результате травм, инфекционных и онкологических заболеваний, является гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ как аналог и основная минеральная составляющая природной кости. Недостатком «чистого» гидроксиапатита является его низкие резорбционные свойства, поэтому одним из методов улучшения биоактивных свойств такой керамики является введение в её состав диоксида кремния, который является одним из важнейших элементом человеческого организма, принимая активное участие в формировании костной ткани.

Поэтому цель данной работы было изучение влияния пирогенного диоксида кремния на структуру и свойства биокерамики на основе гидроксиапатита.

В качестве исходных материалов был использован биогенный гидроксиапатит, полученный из костей крупного рогатого скота, и наноразмерный пирогенный диоксид кремния Aerosil® 200, введённый в состав керамики в количестве 2 и 5 мас. % в пересчёте на кремний. Образцы были получены методом двухстороннего прессования при 50 МПа с последующей термообработкой в муфельной печи на воздухе при температуре 600 °С.

Полученные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа (Ultima IV, Rigaku, Японія), сканирующей электронной микроскопии (РЭМ-106И, Selmi, Украина), инфракрасной спектроскопии (фуръе спектрометр ФСМ 1202), энергодисперсионного рентгенфлуорисцентного элементного анализа (Expert 3L, ИНАМ, Украина). Кроме того, для полученных материалов были определены потеря массы и усадка при спекании, пористость и прочность на сжатие, изучена растворимость в физиологическом растворе при температуре 36-37 °С в течении.

Исследования фазового анализа показали для всех составов наличие фазы гидроксиапатита ($Ca_5(PO_4)_3OH$, Card # 9-432), однако диоксид кремния из-за достаточной высокой дисперсности на дебаэграмме не фиксируется. Его содержание было подтверждено результатами химического анализа и инфракрасной спектроскопии.

Установлено, что введение в состав гидроксиапатитной керамики диоксида кремния до 5 мас. % увеличивает усадку образцов при спекании от 0,56 % до 0,93 % и потерю массы от 1,05 до 1,65 %. На основе структурных исследований показано, что при введении диоксида кремния в состав гидроксиапатитной керамики приводит к формированию более мелкодисперсной и пористой структутры. Пористость образцов возрастает от 43 до 48,5 %, оставаясь преимущественно открытой. Прочность на сжатие, корелируя с пористостью, уменьшается от 27 до 11 МПа, оставаясь в пределах прочности природной губчатой кости.

Эксперименты in vitro показали, что растворимость гидроксиапатитной керамики немного возрастает с введение диоксида кремния от 0,18 до 0,23 % мас./сутки. Благодаря достаточно высокой удельной поверхности (180-190 $м^2/г$), такие материалы могут быть перспективными в качестве носителей лекарственных препаратов для улучшения процессов регенерации при последующей имплантации в область дефекта костной ткани.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Уваровой И.В.

ПОДАВЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ, ВЫЗВАННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ БАРИЯ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ-РЕЛАКСОРОВ

Таланов МВ

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, mvtalanov@sfedu.ru

Материалы на основе твердых растворов (ТР) сегнетоэлектриков-релаксоров (СЭР) $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN) и классического сегнетоэлектрика $PbTiO_3$ (PT) представляют значительный интерес для практических применений в различных устройствах: актюаторах, сенсорах и преобразователях [1]. Однако, синтез ТР СЭР (в частности, PZN) по обычной керамической технологии сопровождается появлением паразитной пирохлорной фазы типа $PbNb_2O_7$, что приводит к существенному снижению пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик материалов. Для уменьшения содержания пирохлорной фазы и стабилизации структуры перовскита в систему вводят ионы Ba^{2+} [2]. Кроме того, введение Ba^{2+} приводит к изменению зеренного строения, размытию максимума $\varepsilon/\varepsilon_0$ (T) и усилению релаксорных свойств материалов [3]. Целью данной работы явилось установление влияния модифицирования Ba^{2+} на стабильность сегнетоэлектрического состояния в керамиках системы PMN-PZN-PNN-PT.

Объектами исследования выступили высокоплотные керамики состава $Pb_{(1-z)}Ba_z(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_m(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_y(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_nTi_xO_3$ (x=0 – 0.15, m = 0.4541, y = 0.0982, n = 0.1477, z=0.3), полученные твердофазным синтезом с привлечением колумбитного метода [3]. Спекание проводилось по обычной керамической технологии при температуре спекания 1180-1200 °С (в зависимости от состава). Зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от температуры были получены с помощью измерительного стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A на частотах измерительного электрического поля 1 кГц, в интервале температур 25-600°С. Петли диэлектрического гистерезиса (P-E) были получены с использованием модифицированной схемы Сойера-Тауэра при частоте переменного электрического поля 50Гц.

На рисунке (а) приведены зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$(T) изучаемых керамик полученные на частоте переменного электрического поля 1 кГц. Обнаружено, что с увеличением содержания Ba^{2+} (x) происходит значительное снижение температуры максимума $\varepsilon/\varepsilon_0(T_m)$. T_m смещается от 131°С при $x = 0$ до комнатной температуры при $x = 0.125$ (при $x = 0.15$ T_m – ниже комнатной температуры). Это может быть объяснено уменьшением степени ковалентности химических A-O связей при введении ионов

Ba^{2+} в А-подрешетку. Также при увеличении x наблюдается снижение максимальных значений $\varepsilon/\varepsilon_0$ с 18700 при $x = 0$ до 11500 при $x = 0.125$. На рисунке (б) приведены петли диэлектрического гистерезиса изучаемых керамик с различным содержанием x, полученные при комнатной температуре. При x =0 наблюдаются типичные для нормальных сегнетоэлектриков насыщенные петли гистерезиса. Увеличение x до 0.025 приводит к резкому снижению максимальной и остаточной поляризации, что может быть связано с неполным замещением ионов Pb^{2+} на Ba^{2+} и, как следствие, возрастанием эффекта пиннинга доменных стенок на дефектах кристаллической структуры. При x =0.075 наблюдается возрастание величины поляризации, которое, вероятно, вызвано структурными перестройками. При дальнейшем увеличении x наблюдаются наклонные ненасыщенные петли диэлектрического гистерезиса, характерные для линейного диэлектрика с потерями.

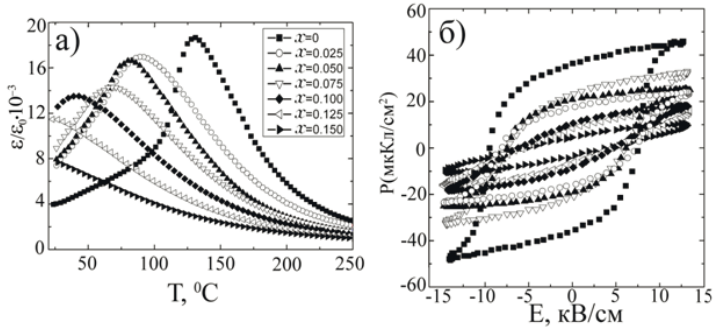


Рис. $\varepsilon/\varepsilon_0$(T)-зависимости (а) и петли диэлектрического гистерезиса (б) изучаемых керамик при различном содержании x.

Таким образом, введение Ba^{2+} в изучаемые керамики приводит к подавлению сегнетоэлектрического порядка и переходу в параэлектрическое состояние.

Научный руководитель работы - д.ф.-м.н., проф., Резниченко Лариса Андреевна.

Литература

1. Zhang S. and Li. F. 2012 J. Appl. Phys. 111 031301.
2. Halliyal A. et al 1987 J. Am. Ceram. Soc. 70 119.
3. Swarz S.L. and Shrout T.R. 1982 Mat. Res. Bull. 17 1245.

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ БИОПОЛИМЕР – ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ, АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ ГРАНУЛАМИ

Тетерина А.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, a.y.teterina@gmail.com

Для заполнения дефектов костной ткани, возникающих в результате хирургических операций, патологических заболеваний или травм, используют кальцийфосфатные цементы (КФЦ). Для КФЦ характерна относительно низкая прочность и высокая хрупкость, неадекватность требованиям, предъявляемым к технологичности при манипулировании в клинических условиях. Для преодоления указанных недостатков проводятся исследования по созданию цементных полимер - кальцийфосфатных композитов, в которых полимерная составляющая формирует каркас, придающий цементу необходимую деформируемость (эластичность) при сохранении биосовместимости и биоактивности за счет наличия кальцийфосфатной фазы. Одним из наиболее перспективных биополимеров для этих целей может являться хитозан – природный полисахарид, продукт дезацетилирования хитина, обладающий многими полезными биологическими свойствами.

Разработаны композиционные цементы на основе аморфного фосфата кальция, тетракальциевого фосфата и раствора хитозана в ортофосфорной кислоте. Для армирования КФЦ использовали керамические гранулы трикальцийфосфата - для придания материалу биологической активности и упрочнения биополимерного каркаса, и гранулы альгината натрия – для формирования пористости, необходимой для биологических потоков в цементном имплантате.

Изучены особенности формирования микроструктуры композиционных цементов и их механические свойства в зависимости от природы армирующего компонента и его количества (Рис.1).

Установлено, что зависимость прочности цементных композиционных материалов от содержания упрочняющей дисперсной фазы зависит от вида и дисперсности армирующей фазы, а также от времени твердения. Для цементов с гранулами трикальцийфосфата (ТКФ) более эффективным является армирование тонкими частицами 100-200 мкм, а для материалов армированных гранулами альгината - крупными частицами при малом их содержании. Выявлено, что введение 20 масс. % гранул ТКФ в композиционный цемент приводит к увеличению прочности материала при сжатии в 1,5 раза (до 15 МПа). Выявлены кинетические особенности растворения разработанных материалов.

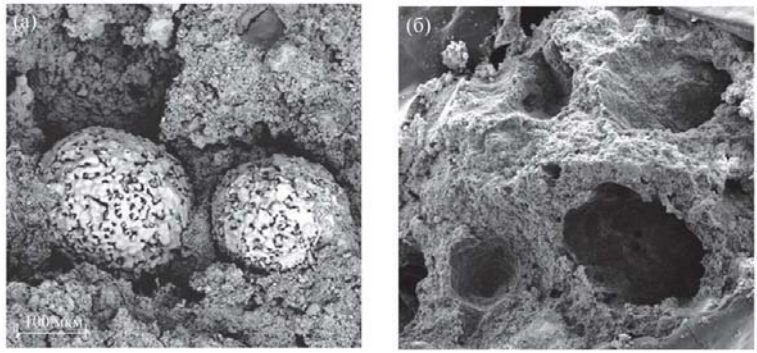


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности разрушения композиционных материалов, армированных гранулами ТКФ (а) и гранулами альгината натрия после выдержки в изотоническом растворе (б).

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны физико-химические основы технологии армирования композиционных хитозан - кальцийфосфатных цементов гранулами ТКФ и альгината. Введение гранул ТКФ приводит к упрочнению цемента. Гранулы полисахарида формируют пористость, необходимую для биологических потоков в цементном имплантате, в условиях, моделирующих физиологическую среду организма. В данной работе получены цементы, по своим деформационным характеристикам (деформация при сжатии достигает 35-40 %), превосходящим зарубежные аналоги. Такие материалы имеют хорошие перспективы для применения в инженерии костной ткани.

Автор выражает благодарность за руководство работой д.т.н. Комлеву В.С., чл.-корр., РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Федотову А.Ю., к.т.н. Егорову А.А.; за проведение исследований материалов: академику Иевлеву В.М., к.х.н. Сиротинкину В.П., к.т.н. Ашмарину А.А. и к.ф.-м.н. Шворневой Л.И.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00079-а.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Тимофеева А. А.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, timofeeva_anastasia@mail.ru

Одним из новых углеродных материалов, широко используемых в промышленности, является терморасширенный графит (ТРГ). ТРГ представляет собой низкоплотный углеродный материал, насыпная плотность которого достигает значений до 0,001–0,15 г/мл, удельная поверхность достигает величины до 300 $м^2/г$ с преимущественным наличием макро- и мезопор. Он обладает целым рядом свойств, которые выгодно отличают его от других материалов и позволяют использовать в химической, нефтехимической промышленности, в автомобилестроении и электронике. Главные свойства ТРГ – химическая стойкость, анизотропная электропроводность и теплопроводность, термостойкость, способность прессоваться без связующего [1].

Синтез ТРГ является немаловажным процессом, так как от него напрямую зависят свойства продукта. Данная работа посвящена установлению оптимальных параметров синтеза терморасширенного графита из оксида графита.

Прекурсором терморасширенного графита в данной работе служил оксид графита – материал, полученный воздействием сильных окислителей на графит (метод Хаммерса). Терморасширенный графит получали из двух различных образцов: образца №1т – более окисленного образца оксида

графита и №2т – менее окисленного образца оксида графита. Размеры частиц образцов составляли менее 250 мкм. ТРГ был получен из оксида графита методом термического расширения. В процессе синтеза варьировались три параметра: скорость нагрева (°С/мин), максимальная температура нагрева (°С) и время изотермической выдержки при максимальной температуре нагрева (мин). Температурный режим состоял из динамического нагрева образца от комнатной температуры до температуры выдержки, самой изотермической выдержки и охлаждения непосредственно в отключенной печи. Полученные образцы ТРГ исследовались с помощью энергодисперсионной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии. ТРГ тестировался в качестве электродного материала в суперконденсаторах с помощью циклической вольтамперометрии.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии определили температуры расширения образцов оксида графита. Температура начала расширения материалов варьировалась в интервале от 90 до 130 ºС в зависимости от степени окисленности прекурсора – оксида графита.

Для исследования влияния параметров синтеза терморасширенного графита на его характеристики была поставлена задача математического планирования эксперимента [2]. Планирование включает в себя факторы, параметры оптимизации и расчет коэффициентов регрессии.

Ниже приведены параметры оптимизации используемые в работе:

- Выход;
- Соотношение O/C;
- Насыпная плотность;
- Удельная емкость в суперконденсаторах;
- Удельная поверхность.

В результате проведения серии экспериментов, были получены данные трех параметров оптимизации. По ним были рассчитаны коэффициенты регрессии и составлены уравнения зависимости выходных характеристик от параметров синтеза.

По данным энергодисперсионной спектроскопии определили, что соотношение кислорода к углероду в образцах варьируется в диапазоне 0,155 – 0,450. Насыпная плотность и выход образцов варьировались в диапазонах 0,04 – 0,40 г/см^3 и 53 - 83 %, соответственно.

Микрофотографии показали высокую пористость и не структурированность образцов (рис. 1). Кроме того, в образцах содержалось малое количество диоксида марганца, который присутствовал в оксиде графита. Частицы данного соединения играют положительную роль при использовании ТРГ в суперконденсаторах.

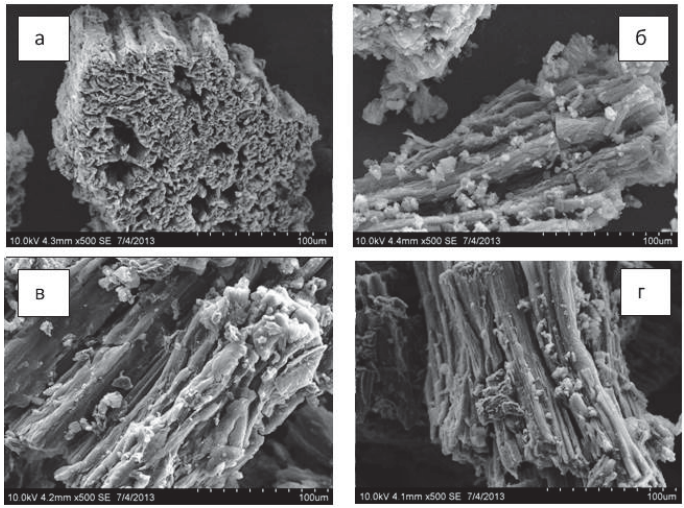


Рис. 1. Образцы: а, б - №1т; в, г – №2т.

В результате проделанной работы были получены данные по планированию эксперимента. Они использовались для анализа параметров при синтезе терморасширенного графита и показали, в какую

сторону изменять каждый фактор для достижения максимального значения той или иной требуемой характеристики.

Установлено, что высокая степень терморасширения дает низкую удельную емкость ТРГ в суперконденсаторах. Слишком низкая степень терморасширения также дает низкую удельную емкость. Только при определенном соотношении диоксида марганца и терморасширенного графита можно получить достаточно высокие показатели удельной емкости, причем для различных образцов эти показатели отличаются.

Были достигнуты некоторые оптимальные показатели характеристик образцов:

- Наибольший выход терморасширенного графита составил 82.5%;
- Наибольшая удельная емкость – 129 Ф/г;
- Наименьшая насыпная плотность - 0,04125 г/см^3;
- Наибольшая удельная поверхность составила около 300 м^2/г.

Для увеличения выхода материала необходимо проводить синтез при следующих параметрах:

- минимальная температура терморасширения 250 – 300 ºС;
- высокие скорости нагрева – от 15 К/мин и выше;
- минимальное время выдержки – 5 мин (зависит от прогреваемости тигля).

Результаты исследования позволят улучшить качество изготавливаемых изделий из терморасширенного графита, повысят их производственные характеристики, сделают его производство более энергоэффективным, а также, за счет улучшения отдельных характеристик позволят применять ТРГ в качестве носителя катализатора и в суперконденсаторах.

Список используемой литературы:

1. Keiko F. Thermophysical properties and reaction rate of composite reactant of calcium chloride and expanded graphite/ F. Keiko, S. Hiroshi // Nature Chemistry. – 2010. – Т. 1. – № 11. – С. 1015-1024.

2. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. - М.: Наука, 1976. - 278 с.

Благодарности: Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Баннову А.Г., к.х.н. Юсину С.И. и асп. Дюковой К.Д. за помощь в проведении исследований.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА КИСЛОРОДА ЧЕРЕЗ КОМПОЗИТНЫЕ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫЕ МЕМБРАНЫ ZnO – Bi_2O_3 С ЖИДКОКАНАЛЬНОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ

Федоров С.В.

РФ, ИМЕТ РАН, fedserv@rambler.ru

Одним из перспективных направлений мембранного материаловединия является разработка ионно-транспортных мембран (ИТМ) с высокой смешанной ионно-электронной проводимостью. Интерес к изучению таких мембран обусловлен, прежде всего, их потенциальным применением в топливных элементах (энергетика), керамических мембранных реакторах конверсии метана в синтез-газ (химическая промышленность), сепараторах особо чистого кислорода (нано- и микроэлектронная промышленность) и других электрохимических устройствах.

В некоторых материалах (перовскиты, BIMEVOX и керметы “твердый электролит/благородный металл”) уже достигнут высокий уровень смешанной ионно-электронной проводимости, однако эти материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение. В частности, высокая хрупкость, недостаточная термодинамическая и/или механическая устойчивость, высокая стоимость и др., поэтому создание альтернативных мембранных материалов является важной задачей научного материаловедения. Альтернативой традиционным керамическим мембранным материалам могут стать композиты с жидкоканальной зернограничной структурой (ЖЗГС). Композиты с ЖЗГС состоят из твердых зерен и химически совместимого расплава, образующего непрерывную сеть межзеренных жидких каналов. Наличие межзеренных жидких каналов обеспечивает композиту с ЖЗГС высокую ионную проводимость и механическую пластичность. Так были предложены композиты ZnO – 15, 20, 25, 30 масс.% Bi_2O_3 с ЖЗГС для ИТМ, обладающие высокой смешанной проводимостью и селективной проницаемостью по кислороду. Однако недостаточно изучен механизм переноса кислорода через эти мембраны. Поэтому данная работа направлена на установление кинетических закономерностей процесса переноса кислорода в композитах ZnO – 15, 20, 25, 30 масс.% Bi_2O_3 с ЖЗГС. Были получены зависимости проницаемости по кислороду от толщины исследуемых композитов, определены объемные и

поверхностные кинетические коэффициенты переноса кислорода и характеристические мембранные толщины.

Автор выражает благодарность зав. лаб. №31 д.ф.-м.н. Белоусову В.В.

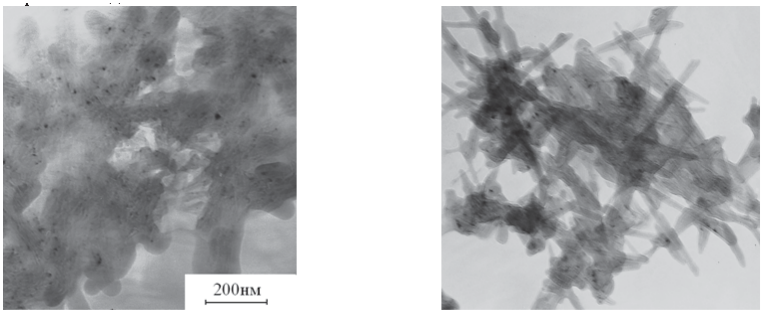
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №12-08-00748.

СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ХИТОЗАНА

Федотов А.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, fedotov_ayu@mail.ru

Создание материалов нового поколения для медицины является одной из важнейших и актуальных задач материаловедения. Материалы на основе фосфатов кальция, аналогов минеральной составляющей костной ткани, используют для изготовления матриксов для новых клеточных технологий восстановления поврежденных костных тканей. Твёрдые ткани живых организмов (костная ткань, а также ракушки моллюсков, кораллы) представляют собой сложный композиционный материал, который состоит из минеральной компоненты, обогащенной соединениями кальция (кальцит, гидроксиапатит) и биологических полимеров (хитин, коллаген). В ходе процессов биоминерализации, рост неорганических кристаллов определяется многими факторами, в частности, органической подложкой, присутствием аминокислот. Формирование структур на основе композиционного материала: полимер – соединения кальция, подобно происходящему в организме, возможно реализовать с использованием синтезов in situ неорганических частиц на поверхности высокомолекулярных соединений.



а) б)

Рис.1. ПЭМ-изображения минеральной составляющей хитозан-ФК матрикса, синтезированного в растворе полимера: а) исходный ДКФД, б) трансформированный в ОКФ.

Было проведено исследование гибридных композиционных структур в системе хитозан – фосфаты кальция (ФК) при различных условиях синтеза. Установлены зависимости фазового состава, дисперсности, морфологии частиц соединений кальция от условий синтеза. Были развиты основы химической модификации гибридных композиционных материалов, содержащих наночастицы дикальцийфосфата дигидрата в прекурсор образования биологического апатита – октакальциевый фосфат (ОКФ). Получены данные о фазовом составе, формировании микроструктуры и механических свойствах гибридных композиционных материалов.

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.т.н. Егорову А.А.; за проведение исследований материалов: Академику Иевлеву В.М., к.т.н. Куцеву С.В., к.х.н. Сиротинкину В.П., к.т.н. Ашмарину А.А. и к.ф.-м.н. Шворневой Л.И.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФАЗ ЖЕЛЕЗА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР

Фолманис Ю. Г.
Россия, ИМЕТ РАН, folm@imet.ac.ru

Введение. Наноразмерные фазы железа получены низкотемпературным водородным восстановлением наноразмерного гидроксида железа [1]. Многолетними исследованиями установлено, что биологической активностью обладают не только наноразмерные порошки железа, но частично восстановленный наноразмерный материал, содержащий различные оксиды железа. Мессбауэровский спектр такого материала приведен на рис. 1.

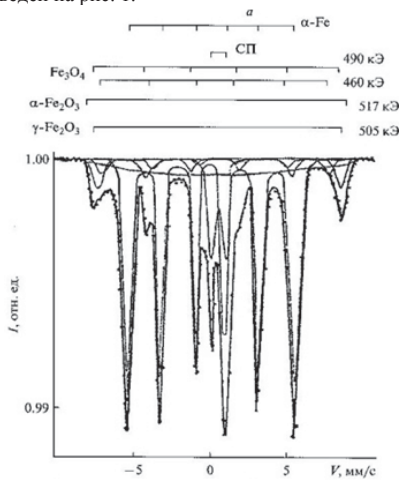


Рис. 1. Мессбауэровский спектр наночастиц биологически активного материала.

В настоящее время изучена токсичность наноразмерных фаз железа, определен механизм действия, дозирования и способы применения на практике таких материалов. Токсикологическими исследованиями по ГОСТ 12.1.007-76 установлено, что биологически активный материал, полученный низкотемпературным водородным восстановлением, относится к 4 классу токсичности - малоопасное вещество с $ДЛ_{50}$ более 10 000 мг/кг, т.е. является безвредным препаратом и может применяться без ограничений [2].

Методика исследований. Исследовалось влияние наноразмерных фаз железа на прорастание семян овощных культур *in vitro.* Семена обрабатывали раствором в концентрациях 0,1 мг/л; 1,0 мг/л и 10 мг/л. Предварительно растворы обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. В качестве контроля использовали дистиллированную воду. Обработанные семена раскладывали на фильтровальную бумагу в чашку Петри по 20 шт. Определяли процент всхожести семян, длину стебля и корня проростка (Бабьева и др,. 1989). Повторность опыта – десятикратная. Рассчитывали среднее арифметическое и ошибку среднего (Лакин, 1980).

В опытах использовались следующие семена: лук репчатый «Каратальский» (*Allium cepa)*; свёкла столовая «Бордо 237» (*Beta vulgaris*); репа «Петровская» (*Brassica rapa*); огурец «Черномор F1» (*Cucumis sativus*); тыква мускатная (*Cucurbita moshata*); кабачок «Грибовские 37» (*Cucurbita pepo*); морковь столовая «Московская зимняя» (*Daucus corolla*); горох сахарный «Орегон» (*Pisum sativum*); редис «Софит» (*Raphanus sativus*) и томат «Земляк» (*Solanum lycopersicum*).

Выводы. Результаты исследований, приведенные в табл. 1., позволяют сделать следующие выводы:

1. предпосевная обработка семян овощных культур наноразмерными фазами железа повышает их всхожесть и благоприятно влияет на рост побегов и корней растений;

2. оптимальная доза обработки семян наноразмерными фазами железа составляет порядка 1,0 мг/л.

Таблица 1

Влияние наноразмерных фаз железа на прорастание семян овощных культур.

Вид	контроль			Fe 0,1 мг/л			Fe 1,0 мг/л			Fe 10,0 мг/л		
	Всхожесть, %	Длина корня, мм	Длина побега, мм	Всхожесть, %	Длина корня, мм	Длина побега, мм	Всхожесть, %	Длина корня, мм	Длина побега, мм	Всхожесть, %	Длина корня, мм	Длина побега, мм
Allium cepa	11,0±0,3	0	1,2±0,09	12,0±0,3	0	1,4±0,09	13,75±0,4	1,4±0,09	1,4±0,09	12,4±0,4	1,3±0,09	1,3±0,09
Beta vulgaris	70,0±2,8	10,8±0,15	18±0,2	75,0±3,8	10,4±0,2	17,8±0,2	89,0±3,5	11,4±0,2	20,1±0,4	85,0±3,0	10,9±0,3	20,2±0,8
Brassica rapa	90,0±2,1	34,4±1,5	16,6±0,5	92,0±2,1	32,4±1,8	17,8±0,5	90,0±3,5	33,0±2,5	16,8±0,5	92,0±3,1	30,4±1,8	15,6±0,8
Cucumis sativus	85,0±1,5	59,4±2,3	29,2±1,5	84,0±1,5	60,4±2,3	29,1±1,5	90,0±2,5	65,4±2,3	37,1±1,8	89,0±2,4	62,4±2,2	30,1±1,4
Cucurbita moshata	79,0±2,1	49,2±1,5	14,0±0,06	80,0±2,1	48,9±1,6	15,0±0,06	92,0±2,8	47,2±1,5	15,0±0,06	90,0±2,7	45,0±1,5	15,0±0,09
Cucurbita pepo	100,0±3,9	35,7±1,9	24,2±1,2	100,0±4,9	35,8±1,7	24,0±1,2	100,0±3,9	35,9±1,6	24,8±1,4	92,0±3,9	30,7±1,7	20,2±1,0
Daucus corolla	52,0±2,3	5,1±0,09	3,2±0,07	53,0±2,3	4,9±0,08	3,3±0,06	76,0±2,5	5,5±0,1	4,8±0,08	69,0±2,5	5,3±0,1	45±0,08
Pisum sativum	79,0±3,6	28,3±0,7	5,4±0,06	76,9±3,4	28,5±0,07	5,8±0,07	87,0±3,2	26,3±0,9	6,7±0,09	89,0±3,2	28,6±0,1	6,5±0,09
Raphanus sativus	100,0±4,1	37±1,9	24,6±0,9	100,0±3,9	36±1,8	24,0±0,5	100,0±4,2	39±1,7	28,6±0,5	92,0±4,3	33±1,5	23,8±0,1
Solanum lycopersicum	89,0±3,8	4,1±0,05	3,9±0,05	89,0±3,7	3,9±0,1	3,8±0,05	95,0±3,5	3,5±0,1	4,9±0,05	96,0±3,7	3,4±0,1	4,7±0,1

Автор выражает искреннюю признательность проф. Коваленко Л.В. за руководство исследованиями.

Литература

1. Коваленко Л.В., Фолманис Ю.Г. Высокодисперсное железо – микроэлемент нового поколения. Academic Publishing, Saarbrücken, 2012, с. 76. ISBN 978-3-8473-9471-7.

2. Н.В. Картамышева, В.В. Коровина. Биопрепараты нового поколения с использованием наножелеза. // Материалы конференции «Проблемы сельскохозяйственного производства на современном этапе и пути их решения». Пятнадцатая международная научно - производственная конференция, Белгород, 2011, издательство Белгородской ГСХА, с. 74.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХИТОЗАНА И ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДИГИДРАТА В ПРИСУТСТВИИ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Фомин А.С.

Россия, ИМЕТ РАН, alex_f81@mail.ru

В области создания материалов для замещения костных дефектов и восстановления костной ткани в последние годы заслуживает внимания подход, основанный на принципе максимального подобия: материал имплантата должен максимально воспроизводить химический состав и структуру естественной костной ткани человека [1]. Костная ткань на 60% состоит из коллагена, на 30% - из фосфата кальция (преимущественно, карбонат-замещённый гидроксиапатит), и на 10% из воды, белков и т.п. [2]. Однако, коллаген не является идеальным полимером для создания имплантатов, из-за его животного происхождения. Поэтому в настоящее время ведутся работы по созданию материалов на основе других природных и синтетических биополимеров, таких как полилактид, полилактогликолиды, желатин, хитозан [3,4]. Последний получают в промышленных объёмах деацетилированием хитина – природного полимера, добываемого из панцирей ракообразных. Хитозан является биосовместимым полимером. Скорость его резорбции можно регулировать за счёт химической и термической сшивки. За счёт технологии сублимационной сушки получают хитозановые матриксы регулируемой пористости, с макропорами, оптимальными для адгезии клеток и пролиферации костной ткани *de novo*. Таким образом, хитозан является перспективным материалом для создания минерал-полимерных композиционных имплантатов для восстановления костной ткани и замещения костных дефектов [5].

Существует несколько подходов к получению минерал-полимерных композитов: пропитывают керамику раствором биополимеров с целью повышения её механических свойств и модификации её поверхности; фосфаты кальция вводят в качестве наполнителей в хитозановую матрицу в форме нанопорошков или керамических гранул; известен также подход, основанный на биоминерализации: полимерную матрицу помещают в раствор, пересыщенный относительно заданного фосфата кальция – происходит процесс, подобный естественной биоминерализации полимера в организме человека [6-8].

Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия хитозана и фосфата кальция – дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$) в присутствии аминокислоты. Для этого

проводили синтез ДКФД *in situ* в растворе хитозана в присутствии аспарагиновой кислоты. Заданное массовое соотношение хитозан+аспарагиновая кислота/ДКФД = 60/40, что примерно соответствует соотношению минеральной и полимерной компоненты костной ткани человека. Образцы готовили следующим образом: к хитозану добавляли воду и аспарагиновую кислоту, перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения хитозана. К полученному раствору добавляли рассчитанное количество 1М раствора нитрата кальция, а затем – 1М раствора фосфата аммония. Полученные образцы высушивались сублимационной сушкой, измельчались и исследовались методами рентгеновского фазового анализа (РФА, дифрактометр Shimadzu 6000), инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии (Nikolet Avatar 330), твёрдотельной спектроскопии ^{13}C ядерного магнитного резонанса ВМУ с переносом поляризации (^{13}C ЯМР ВМУ, ЯМР-спектрометр Bruker AVANCE-II NMR 400), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan Vega).

В результате исследований показано, что хитозановая матрица существенно влияет на морфологию частиц фосфатов кальция: форма частиц – иглы или стержни (в то время как для осаждённого ДКФД характерна пластинчатая форма частиц), при этом их размер порядка 100 нм (размер пластин осаждённого ДКФД – от 1 мкм и выше). По результатам ИК-спектроскопии и спектроскопии ^{13}C ЯМР ВМУ отмечены изменения, происходящие в хитозановой матрице при введении аминокислоты и последующего формирования фосфатов кальция *in situ*.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН П24.

Автор работы выражает глубокую благодарность руководителю – члену-корреспонденту РАН, профессору, заслуженному деятелю науки Российской Федерации Сергею Мироновичу Баринову, а также в.н.с., к.х.н. Фадеевой И.В., м.н.с. к.т.н. Гольдберг М.А. и всем сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН, а также сотрудникам химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за помощь в проведении исследований.

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И. Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2013. – Т. 4, № 1. – С. 24-47.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М. : Наука, 2005.
3. Hench L.L., Polak J.M. Third-generation biomedical materials //Science. – 2002. – Т. 295. – №. 5557. – С. 1014-1017.
4. Mistry A.S., Mikos A.G. Tissue engineering strategies for bone regeneration //Regenerative medicine II. – Springer Berlin Heidelberg, 2005. – С. 1-22.
5. Kean T., Thanou M. Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan //Advanced Drug Delivery Reviews. – 2010. – Т. 62. – №. 1. – С. 3-11.
6. Komlev V.S., Barinov S.M., Rustichelli F. Strength enhancement of porous hydroxyapatite ceramics by polymer impregnation //Journal of materials science letters. – 2003. – Т. 22. – №. 17. – С. 1215-1217.
7. Федотов А.Ю., Смирнов В.В., Фомин А.С. и др. Пористые хитозановые матриксы, армированные биоактивными соединениями кальция //Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 423. – №. 6. – С. 771-773.
8. Liu Y.T. et al. Biomimetic fabrication and biocompatibility of hydroxyapatite/chitosan nanohybrid coatings on porous carbon fiber felts //Materials Letters. – 2014. – Т. 128. – С. 31-34.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $BiFeO_3$/Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Хасбулатов С.В.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, said_vahaevich@mail.ru

Мультиферроики, представляющие собой обширный класс материалов, сочетающих в себе сегнетоэлектрические, ферромагнитные и сегнетоэластические свойства, в настоящее время подробно изучаются в связи с потенциальной возможностью их применения в новых устройствах, основанных на взаимном контроле магнитного и электрического полей [1]. Феррит висмута $BiFeO_3$ и его твердые растворы (ТР) являются удобными объектами для создания магнитоэлектрических материалов благодаря высоким значениям температур электрического (температура Кюри, $T_c \sim 1083$ K) и магнитного (температура Нееля, $T_N \sim 643$ K) упорядочений [2]. С фундаментальной точки зрения эти соединения привлекательны ввиду того, что в них наблюдается сильная взаимосвязь структуры с магнитными и электрическими свойствами [3]. Было показано, что эта взаимосвязь возможна лишь при условии подавления пространственно-модулированной магнитной структуры, чего, в свою очередь, можно добиться путем деформации кристаллической решетки за счет замещения Bi редкоземельными элементами (РЗЭ) [4]. Такой подход позволяет извлекать информацию о магнитоэлектрическом взаимодействии в объектах, основываясь на изучении корреляционных связей между их электрофизическими свойствами в области протекания магнитных и сегнетоэлектрических

фазовых переходов (ФП). Указанные деформации решетки, помимо влияния на макроскопические свойства объектов, могут найти отражение и на их мезоскопическом, зеренном строении. Кроме того, как известно, в области ФП наблюдаются аномалии теплофизических свойств, что может достаточно точно указать на происходящие здесь структурные изменения. В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение природы и особенностей формирования термодинамических (теплофизических) и электрических свойств керамических образцов ТР феррита висмута, замещенного малоразмерными РЗЭ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) различной концентрации.

Объектами исследования явились ТР бинарных систем вида $Bi_{1-x}РЗЭ_xFeO_3$, где РЗЭ = Tb (0.89), Dy (0.88), Ho (0.86), Er (0.85), Tm (0.85), Yb (0.81), Lu (0.80) (в скобках даны значения ионных радиусов РЗЭ, R_i, в Å по [5]), x = 0.05–0.20, Δx = 0.05. Образцы получены по обычной керамической технологии, включающей двухстадийный синтез с последующим спеканием без приложения давления.

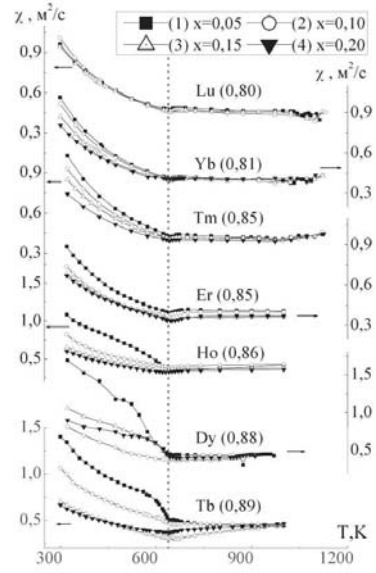


Рис. 1. Зависимости χ образцов керамики $Bi_{1-x}РЗЭ_xFeO_3$ от температуры. В скобках указан R_i РЗЭ.

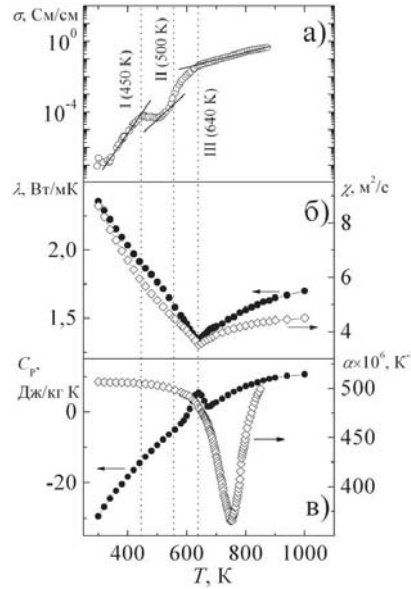


Рис. 2. Зависимости σ (а), λ, χ (б), C_p и α (в) керамики $Bi_{0.90}Dy_{0.10}FeO_3$ от температуры.

Теплопроводность (λ) измерялась компенсационным методом [6], температуропроводность (χ) – на установке LFA-457 "MicroFlash" немецкой фирмы NEZSCH, теплоемкость (C_p) – с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 немецкой фирмы NEZSCH, коэффициент теплового расширения КТР (α) – с помощью емкостного дилатометра, разработанного в ИФ ДНЦ РАН [7]. Удельная электропроводность (σ) исследовалась на специальном стенде с использованием прецизионного LCR-метра Agilent E4980A.

На рис. 1 представлены температурные зависимости χ всех исследованных ТР, а на рис. 2. – температурные зависимости σ, λ, χ, C_p и α керамики $Bi_{0.90}Dy_{0.10}FeO_3$.

Хорошо видно, что "поведение" всех характеристик экстремально в интервале 640–740 К (минимумы λ, χ, α и максимум Ср), охватывающем область антиферромагнитного перехода. Анализ рис. 1 позволяет сделать вывод о том, что T_N не испытывает значительного смещения в независимости от РЗЭ, замещающих Bi, и их концентраций.

Подробные исследования ТР с Dy выявили изменения наклона зависимости $\sigma(T)$ в области температур 450 К, 500 К и 640 К (рис. 2а), отмеченные на рисунке пунктирными линиями. В первой и второй температурных областях обращает на себя внимание излом кривых зависимостей $\lambda(T)$, $\chi(T)$ и $C_p(T)$. Во окрестностях третьей температурной области наблюдаются минимумы λ, χ, α и максимум Cр. Ниже 640К λ изменяется как $\lambda \sim T^{-0.84}$, что несколько отличается от известной для идеальных полупроводников и диэлектриков формулы $\lambda \sim T^{-1}$. Такое несоответствие обусловлено появлением

дополнительного рассеяния фононов, связанного с изменением массы и упругих параметров реальных объектов. Этими же факторами объясняется и уменьшение λ при комнатной температуре этой модифицированной керамики по сравнению с чистым $BiFeO_3$ со значения 3,5 Вт/м*К ($BiFeO_3$) до ~2,4 Вт/м*К ($Bi_{0.90}Dy_{0.10}FeO_3$). Еще одной причиной снижения λ может быть появление дополнительного рассеяния на парамагнитных заряженных ионах диспрозия. Теплоемкость $Bi_{0.90}Dy_{0.10}FeO_3$ с температурой растет и до 600 К экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассчитанными по формуле Меера-Келли: $C_P(T)=a+bT-cT^{-2}$, где a, b и c – постоянные, которые определяются из температурной зависимости теплоемкости при температурах 290–320 К. В области температур (610-640) К наблюдается интенсивный рост C_p, после чего при переходе в более упорядоченное состояние характер его изменений свойственен именно таким системам. Особый интерес представляет исследование температурной зависимости КТР. С температурой КТР уменьшается монотонно от $8*10^{-6}$ K^{-1} до нуля при 620 К, далее интенсивно принимает отрицательные значения до $-30*10^{-6}$ K^{-1} при 750 К (глубокий минимум). В дальнейшем рост до 0 при 800 К и положительный рост до $13*10^{-6}$ K^{-1} при 900 К. Такое свойство КТР с изменением знака на температурной зависимости нами обнаружено впервые.

Автор выражает благодарность сотрудникам НИИ физики ЮФУ: научному руководителю – д.ф.-м.н., проф. Резниченко Л.А. и сотрудникам Института физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН – за помощь в организации эксперимента и обсуждении полученных результатов.

Список источников

1. Звездин К., Пятаков А. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. С. 465.

2. Смоленский Г.А., Чупис И.Е. Сегнетомагнетики // Успехи физических наук. 1982. Т. 137. № 3. С. 415–448.

3. Звездин А.К., Звездин К.А. Суперпарамагнетизм сегодня: магниты-карлики на пути в мир квантов // Природа. Т. 9. С. 9. (2001).

4. Залесский А.В., Фролов А.А., Химич Т.А., Буш А.А. Концентрационный переход спин-модулированной структуры в однородное антиферромагнитное состояние в системе $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ по данным ЯМР на ядрах 57Fe // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 1. С. 134.

5. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию // М.: Изд-во МГУ. 1971. – 400 с.

6. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов // ТВТ. 1990. Т. 28. С. 185-186.

7. Магомедов М.-Р.М., Камилов И.К., Омаров З.М. и др. Автоматизированная установка для измерения коэффициента теплового расширения твердых тел // Приборы и техника эксперимента. 2007. №. 4. С. 165.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ЕЁ ПЛОТНОСТЬ, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Холдеев К.И.

Беларусь, ГО «НПЦ НАНБ по материаловедению», HKI1990@tut.by

Введение. Карбид кремния относится к тугоплавким соединениям, который обладает высокими характеристиками: высокая ширина запрещенной зоны; высокая допустимая напряженность поля электрического пробоя; высокая теплопроводность, что упрощает проблему теплоотвода. Благодаря таким свойствам на его основе, возможно, изготавливать следующие электронные компоненты: приборы силовой электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями напряжений; приборы высокочастотной электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями показателя «мощность-частота»; светоизлучающие низковольтные (2–3 В) ресурсосберегающие светотехнические системы [1].

Обычными режимами спекания и горячего прессования трудно получать изделия на основе карбида кремния без активаторов спекания. В настоящее время наиболее перспективными являются высокоэнергетические методы консолидации порошковых материалов. Спекание при высоких давлениях является одним из эффективных методов формирования высокоплотной мелкодисперсной структуры керамики на основе тугоплавких соединений.

Отличие спекания при высоких давлениях от обычного горячего прессования состоит в большей величине давления. При спекании под высоким давлением, как правило, сначала осуществляется сжатие, а затем нагрев образца до необходимой температуры. Наличие сдвиговых компонентов напряжения при сжатии материала в камере твердофазного аппарата высокого давления

обуславливают дополнительную активацию спекания. Преимуществом метода является возможность получения керамики на основе тугоплавких соединений без использования добавок, а также уменьшение времени спекания [2].

Целью работы является исследование возможности получения высокоплотной керамики на основе карбида кремния спеканием при высоком давлении и использование её в приборах электронной техники.

В качестве исходного порошка использовали микропорошок карбида кремния α - модификации, с размерами частиц 5-7 мкм (рис.1). Спекание образцов осуществляли в устройстве высокого давления типа «наковальни с углублениями» с контейнером из литографского камня по методике, описанной в [3]. Режим получения образцов карбида кремния: давление 4 ГПа, температура от 1150 до 2000 ºС и время 60 с.

Как видно из рис.2а основное уплотнение карбида кремния происходит в интервале температур спекания 1150-1600 ºС, при более высоких температурах плотность спеченных образцов не изменяется и составляет 3,15 г/см^3, при этом пористость спеченных образцов составляет менее 2%.

Как видно из рис.2б микротвердость образцов карбида кремния от температуры спекания возрастает с её увеличением, при этом максимальное значение микротвердости достигается при температуре 2000 ºС.

Зависимость теплопроводности полученных образцов от температуры спекания представлена на рис.2в. Увеличение теплопроводности до 102 Вт/м·К с увеличением температуры спекания может быть связано с уменьшением дефектности спеченных образцов.

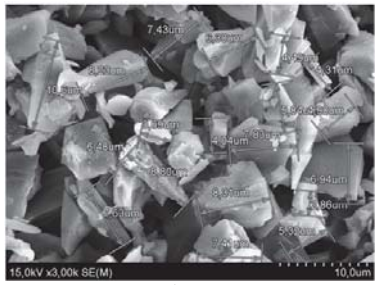
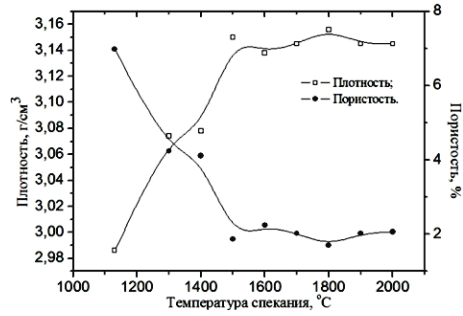
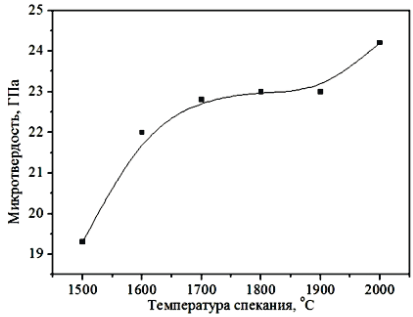


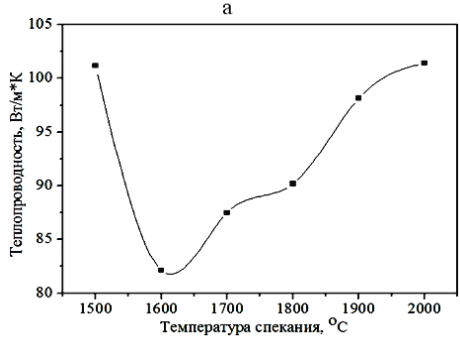
Рис. 1. Морфология частиц порошка карбида кремния α-SiC (d~ 5 -7 мкм)



а



б



в

Рис. 2. Зависимость плотности (а), микротвердости (б) и теплопроводности (в) от температуры спекания

Таким образом, методом спекания микропорошка SiC под высоким давлением, без активирующих добавок, получена высокоплотная керамика с плотностью 3,15 г/см^3, микротвердостью 24,3 ГПа и теплопроводностью 102 Вт/м·К.

Автор выражает глубокую благодарность за помощь в изготовлении образцов и обсуждении результатов В.С. Урбановичу, Н.В. Шипило, Е.О. Лавыш, (ГО «НПЦ НАНБ по материаловеденью», лаборатория тугоплавкой керамики и наноматериалов).

Список использованной литературы

1. Агеев, О.А. Карбид кремния: технология, свойства, применение/ О.А. Агеева, А.Е. Беляева, Болтовец Н.С., Киселева В.С. и др.– НАН Украины, 2010, с.279

2. Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 10-й Международной научно-технической конференции/ В. С. Урбанович [и др.] ; Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Институт порошковой металлургии, 2012, 222-225 с.

3. Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение/ Нац.акад.наук Беларуси, Науч.-практ. Центр НАН Беларуси по материаловедению; редкол.: П.А Витязь, В.А. Лабунов, В.С. Урбанович. – Минск: Беларусь. Навука, 2009, 371 с.

ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СМЕСИ $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/MgO-Al_2O_3

Хрущёва А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, anastasiya.xr@gmail.com

Развитие рынка отечественных разработок материалов медицинского назначения является одним из наиболее перспективных направлений современной промышленности. Разработка лабораторного метода получения мелкозернистой керамики для керамических пар трения для эндопротезирования тазобедренного сустава является актуальной задачей. Ранее мы сообщали о получении модифицированным золь-гель методом нанопорошковых смесей $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/MgO-Al_2O_3 (20/80, вес.%) и последующем их компактировании и спекании в дилатометре[1, 2]. Целью данной работы является разработка оптимального графика компактирования и спекания нанопорошковой смеси состава 20 вес.% $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/0,4 вес.% MgO – 79,6 вес.% Al_2O_3. Порошковую смесь получали модифицированным золь-гель методом с использованием моноэтаноламина (МЭА) в качестве стабилизатора золя. Источниками металлов служили нитраты алюминия, магния, циркония и церия. Мольное отношение МЭА/ΣMe (Me=Al, Mg, Zr, Ce) = 2,0. Золи прокаливали в муфельной печи при 500-900°С в течение 1 ч. В качестве методов консолидации нанопорошковой смеси применили: магнитно-импульсное прессование с последующим спеканием (1) и горячее прессование (2). Магнитно-импульсное прессование проводили при давлении до 1,6 ГПа с длительностью импульса 300-500 мкс. Полученные диски диаметром 15 мм и толщиной 2-4 мм спекали при 1550°С в течение 1 ч. Горячее прессование проводили при температурах 1400-1550°С и давлении до 30 МПа. Температуру изменяли линейно со скоростью около 10°С/мин. Исследование керамических образцов проводили методом СЭМ с ЭДС-анализом на микроскопе VEGA TESCAN.

Нанопорошковая смесь состава: 20 вес.% $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$/0,4 вес.% MgO – 79,6 вес.% Al_2O_3, согласно данным рентгеновской дифракции (ДРОН-3М с монохроматизированным CuKα излучением), имела фазовый состав: 20,6 вес.% $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$ (tP6)/ 37,4 вес.% $MgAl_6O_{10}$ (cF16) - 42 вес.% γAl_2O_3 (cF56), размер кристаллитов 3 – 10 нм, согласно расчету по методу Ритвельда. Средний размер частиц, согласно данным диффузионной аэрозольной спектрометроскопии (ДАС-2702), составлял 45 нм.

На первом этапе спрессовали серию дисков. Образцы исследовали с помощью СЭМ с ЭДС-анализом, а также определяли их плотность гидростатическим взвешиванием (ГОСТ 2409-95). Наиболее плотный образец имел гидростатическую плотность 3,83 г/см^3. Размер зерна керамических образцов, полученных по 1 методу, не превышал 3 микрон, при относительной плотности 91%. Полученная плотность недостаточна для получения керамики высокой прочности и трещиностойкости. На втором этапе работы проводили серию экспериментов по компактированию и спеканию нанопорошковой смеси того же состава методом горячего прессования в печи Thermal technology inc. high temperature experts модели HP20-3560-20. В ходе эксперимента проводили оптимизацию графиков изменения температуры и давления (Рис. 1).

На Рис. 2 представлены микрофотографии СЭМ керамических образцов, полученных при трех различных графиках изменения давления и температуры. Плотность керамических образцов при оптимизации графика изменения температуры и давления (Рис. 1 *а-в*) возросла с 3,5 до 4,14 г/см^3, по данным измерений методом гидростатического взвешивания (относительная плотность керамики - 98,7%). Полученные керамические образцы состава: 20 вес.% $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$ / 0,4 вес.% MgO, 79,6 вес.% Al_2O_3 имели размер зерна до 10 мкм. С помощью метода СЭМ, было установлено, что при оптимизации графиков повышения температуры и давления открытые поры, наблюдаемые на рис. 2*а*, отсутствуют, как показано на рис. 2*в*. ЭДС-анализ образца, полученного согласно первому графику

(Рис. 2*а*) показал, что на его поверхности присутствуют равномерно распределенные плотные включения твердого раствора $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2$ и Al_2O_3.

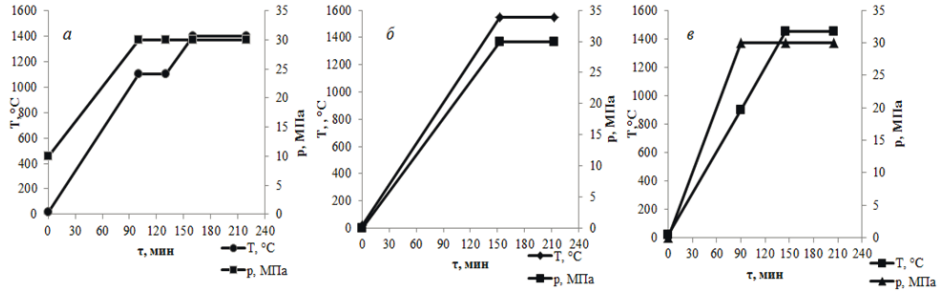


Рис.1. Графики изменения температуры и давления при горячем прессовании нанопорошковой смеси состава: $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgO\text{-}Al_2O_3$ (20/80, вес.%)

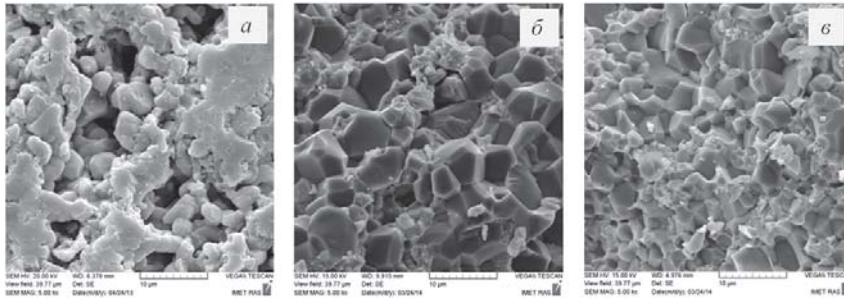


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов керамики, полученных горячим прессованием при трех различных режимах изменения температуры и давления, показанных на Рис 1.

Таким образом, разработана лабораторная технология получения плотной керамики на основе многокомпонентной нанопорошковой смеси следующего состава $Ce_{0,09}Zr_{0,91}O_2/MgO\text{-}Al_2O_3$ (20/80, вес.%). Получены образцы мелкозернистой керамики высокой плотности для последующего исследования их прочностных характеристик.

Автор выражает благодарность научному руководителю Трусовой Е.А. и Вохминцеву К.В. за помощь в обсуждении результатов, а также Каргину Ю.Ф., Лысенкову А.С., Шелехову Е.В., Кайгородову А.С. и Гольдберг М.А. за помощь в проведении эксперимента и характеризацию синтезированных объектов. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00350-а.

[1] E.A. Trusova, A.A. Khrushcheva, K.V. Vokhmintcev. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics. Journal of European Ceramic Society; Elsevier, 2012, № 32, 1977-1981

[2] E.A. Trusova, A.A. Khrushcheva, K.V. Vokhmintcev, D.D. Titov. Dilatometric sintering study of fine-grained ceramics from ultradispersed admixture composed of $Ce_{0.09}Zr_{0.91}O_2$ and $MgO\text{-}Al_2O_3$. Journal of European Ceramic Society; Elsevier; 2013, №33, 2327-2333

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ НА ХЛАДОЕМКОСТЬ ГАДОЛИНИЯ

Чжан В.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, lemuriform@gmail.com

Магнитное охлаждение, основанное на магнитокалорическом эффекте (МКЭ), давно и успешно применяется для сверхнизких температур. Однако, возможность применения этого эффекта на практике в магнитных рефрижераторах, работающих вблизи комнатной температуры, является относительно новой технологией. В большинстве прототипов магнитных рефрижераторов в качестве хладагента (рабочего тела) используется гадолиний [1], прежде всего, благодаря превосходным магнитокалорическим свойствам. Основными параметрами, характеризующими магнитокалорические

свойства материала, являются величина МКЭ, выражаемая адиабатическим изменением температуры ΔT_{ad} или изотермическим изменением магнитной части энтропии $\Delta S_м$ при изменении внешнего магнитного поля, а также температура, при которой он наблюдается.

Для применения в качестве рабочего тела, магнитный материал должен удовлетворять следующим требованиям: температура перехода (T_C) находится в непосредственной близости от рабочей температуры рефрижератора; материал имеет высокое значение ΔT_{ad} ($\Delta S_м$); в материале отсутствует магнитный гистерезис и имеет место большое значение электросопротивления, уменьшающее потери на вихревые токи; материал имеет высокое значение хладоемкости, обеспечивающее высокое значение ΔTad (ΔSм) в широком интервале температур цикла. Хладоемкость показывает сколько тепла может быть перенесено от горячего тела рефрижератора к холодному телу, тем самым, описывая термодинамический цикл.

Целью данной работы является исследование влияния структурного состояния гадолиния на величину его хладоемкости.

В качестве объектов исследования был выбран монокристаллический гадолиний (получен методом Чохральского), гадолиний технической чистоты (марки Гд-1), гадолиний высокой степени чистоты (получен в результате дистилляции), а также дистиллированный гадолиний, подвергнутый интенсивной пластической деформации (на наковальнях Бриджмана, 5 и 10 оборотов).

Для определения значения хладоемкости Gd был измерен МКЭ прямым методом на установке MagEq MMS 901. Все образцы были вырезаны в форме пластинок 8 мм х 4 мм х 1мм измерены в одинаковых условиях с шагом по температуре в 2 К и скоростью введения магнитного поля 1 Тл/с. В данном металле имеет место фазовый переход второго рода при переходе из магнитоупорядоченного в неупорядоченное состояние, который характеризуется отсутствием магнитного гистерезиса (температурного и полевого). Наибольшая величина МКЭ наблюдалась для монокристаллического образца и составляла ΔT_{ad}=4.9 К при изменении магнитного поля от 0 до 1.8 Тл.

Расчет хладоемкости (RCP) материала проводился методом, описанным в работе [2], который использует параметр δT, определяемый как полная ширина при половине максимума пика ΔT_{ad} и вычисляется по формуле:

$$RCP = \delta T \times |\Delta T_{ad}|^{max}$$

Установлено, что дистиллированные образцы, обладающие неоднородной структурой, сочетающей моно- и нанокристаллические области, демонстрируют увеличение хладоемкости по сравнению с монокристаллическим образцом на 15%. Обнаружено, что применение интенсивной пластической деформации к таким образцам значительно снижает эту величину, что связано, главным образом, с резким падением величины ΔT_{ad}.

Автор выражают благодарность д.ф.-м.н. Терёшиной И.С. за полезные дискуссии, а также чл.-корр. РАН Бурханову Г.С. за содействие в работе.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-03-00744

[1] K. A. Gschneidner Jr. and V. K. Pecharsky, Int. J. Ref., 2008, **31**, 945.

[2] A M. Tishin and Y.I. Spickin 2003 The magnetocaloric Effect and its Applications (Bristol: Institute of Physics Publishing)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВА Pd-In-Ru В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Чистова Т.В.

Россия, ИМЕТ РАН tatyana_chistova@list.ru

Задача получения дешевого высокочистого водорода в промышленном масштабе в первую очередь требует разработки высокопроизводительных мембран из сплавов палладия, которые должны обладать целым комплексом свойств – высокой удельной водородопроницаемостью, низкой склонностью к дилатации при насыщении водородом, коррозионной стойкостью в агрессивных газах, высокими пластичностью и прочностью при эксплуатации в диапазоне температур 300-700 °С.

Разработанный в ИМЕТ сплав Pd – 6масс.%In - 0,5 масс.% Ru обладает оптимальным сочетанием прочности, пластичности, водородопроницаемости и коррозионной стойкостью. Сплав выдерживает длительную работу в атмосфере водорода без изменения состава поверхности, стоек к термоциклированию и агрессивным газам. Сплав хорошо себя зарекомендовал при извлечении высокочистого водорода из продуктов конверсии углеводородных топлив и природного газа.

С использованием мембран из этого сплава были разработаны и созданы экспериментальные мембранные элементы и модули разной производительности [1-2].

На данный момент увеличение в потребности использования высокочистого водорода остро поставило вопрос о создании эффективных и надежных промышленных модулей для его получения и очистки. Это связано также с оптимизацией процесса извлечения водорода из каждой конкретной смеси для чего необходимо исследование каталитической активности мембран при работе в конкретных газовых смесях.

Цель моей работы было исследование работоспособности мембраны из сплава Pd – 6масс.%In - 0,5 масс.% Ru в газовой смеси содержащей H_2 + CO + CO_2 + H_2O, а именно исследование её каталитической активности при работе в данной среде.

Для этого была разработана и изготовлена лабораторная установка для исследования кинетики каталитических процессов и реакций на поверхности мембранных сплавов (рис.1).

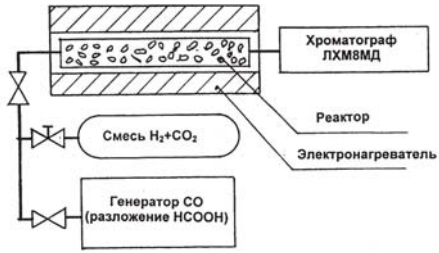


Рис. 1. Схема установки для исследования кинетики каталитических процессов на мембранных сплавах

С использованием этой установки изучены механизмы и скорости каталитических реакций компонентов смесей газов на поверхности мембраны Pd – 6масс.%In - 0,5 масс.% Ru, а именно реакции диспропорционирования окиси углерода $2CO \rightarrow CO_2 + C$ и прямой и обратной реакции водяного пара $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$. Все эти реакции инициируются многоцентровой диссоциативной адсорбцией молекул CO на поверхностных центрах при температуре ~300ºC. Было показано, что атомы углерода, образующегося на поверхности мембраны, рекомбинируются в молекулы от C_2 до C_8 (сажа) с выделением большой энергии, десорбируются в газовую фазу и уносятся с газовым потоком.

В смеси CO + H_2 диссоциативная адсорбция обеих молекул по-видимому происходит на одних и тех же центрах, что приводит к их конкуренции и уменьшению скорости реакции диспропорционирования CO. Экспериментально было показано, что прямая реакция $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ так же инициируется многоцентровой диссоциативной адсорбцией молекул H_2, продолжается в результате последующей адсорбции CO_2 на поверхностных центрах, занятых атомами водорода и завершается десорбцией в газовую фазу молекул CO и H_2O. Сразу же инициируется обратная реакция $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ адсорбцией молекул H_2O из газовой фазы на тех же активных центрах, что и водород и продолжается последующей адсорбцией молекул CO, конкурируя с адсорбцией водорода. Прямая и обратная реакции идут на одних и тех же центрах. Увеличение концентрации паров воды (не более 5%) (скорость адсорбции молекул воды в 10-20 раз выше, скорости адсорбции молекул водорода) сдвигает реакцию в сторону образования $CO_2 + H_2$, увеличивая работоспособность мембраны в газе данного состава.

Таким образом, мембраны из сплава Pd – 6масс.%In - 0,5 масс.% Ru могут эффективно и надежно работать в углеводородной газовой смеси H_2 + CO + CO_2 + H_2O при температуре не ниже 300-350ºC и концентрации H_2O чуть больше (на 1-2%) концентрации CO на входе и выходе.

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

Литература

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р., Сплавы палладия для водородной энергетики, Рос. Хим. Ж (Ж. Росс. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, L, №4, сс. 36-40

2. G. S. Burkhanov, N. B. Gorina, N. B. Kolchugina, N. R. Roshan, D. I. Slovetskii, and E. M. Chistov, Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High-Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures, Platinum Metals Rev., 2011, 55,(1), 3-12

ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Шашкеев К.А.

Россия, ИМЕТ РАН, shashkon@yandex.ru

Материалы для защиты от электромагнитного излучения востребованы на сегодняшний день как в гражданской, так и в военной областях. Источники электромагнитных излучений, к которым относятся воздушные линии электропередачи высокого и сверхвысокого напряжения, технические средства радиовещания, телевидения, радиорелейной и спутниковой связи, радиолокационные и навигационные системы, лазерные маяки, бытовые приборы – Wi-Fi, СВЧ-печи и др., существенно повлияли на естественный электромагнитный фон [1]. С другой стороны существует проблема снижения заметности боевых машин в радиолокационном, инфракрасном и других областях спектра, в том числе с помощью специальных радиопоглощающих материалов и покрытий.

Одними из перспективных материалов такого двойного назначения представляются композиционные материалы, имеющие структуру ядро-оболочка, например металл-оксид металла [2,3]. Частично или полностью окисленные железные заготовки (например, войлок) могут быть введены в матрицу с целью получения материала, способного отражать или поглощать электромагнитные волны (ЭМВ) определенного частотного диапазона. Частично окисленные железные заготовки представляют интерес в отношении поглощения ЭМВ, поскольку представляют собой композицию, состоящую из электропроводящего и ферромагнитного железа, на поверхности которого располагаются оксидные парамагнитные (гематит), ферромагнитные (магнетит) и антиферромагнитные (вюстит) слои.

В данной работе были изучены морфология и фазовый состав композитов, полученных при окислении на воздухе массивных железных преформ с применением подхода Окислительного Конструирования. На рис. 1 представлены результаты послойного рентгенофазового анализа (РФА) полученного композита.

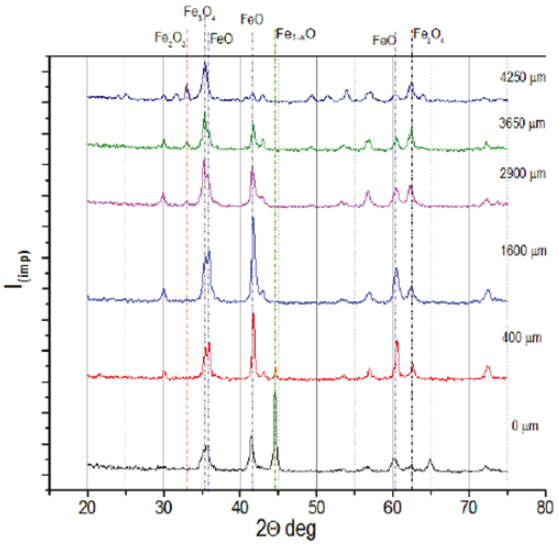


Рис.1. Послойный рентгенофазовый анализ плотного оксидного слоя керамики, полученной при окислении на воздухе железной заготовки при Т=800 °С. За ноль принята поверхность неокисленной металлической заготовки

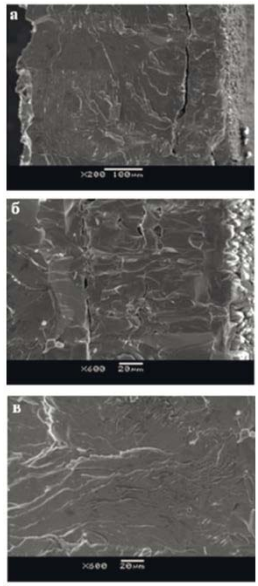


Рис.2. Микрофотографии оксидного керамического слоя, а – общий план, б – вблизи границы керамика/воздух, в – центральная часть

Образующаяся керамики имеет сложный гетерогенный состав и представляет собою последовательно расположенные слои: твердые растворы кислорода в железе – FeO – Fe_3O_4 – Fe_2O_3.

Доминирующей кристаллографической фазой оксидного слоя керамики является вюстит с недостатком по железу $Fe_{1-x}O$. На границе керамика/воздух ведущими фазами являются гематит (α-Fe_2O_3) и магнетит (Fe_3O_4).

Также была исследована морфология полученного композита. На рис.2 представлены фотографии со СЭМ.

Полученные данные свидетельствует о преимущественном кристаллографическом ориентировании оксида вдоль оси роста. Наличие пор перпендикулярно оси роста указывает на цикличность рассматриваемого процесса. Мелкозернистый характер вблизи поверхности металл-оксид позволяет сделать вывод о высокой скорости зародышеобразования при окислении металла с поверхности в рамках указанной системы.

В дальнейшем планируется провести ряд экспериментов по определению электромагнитных свойств полученных композитов с целью выявления возможности использования из в радиозащитных и радиопоглощающих материалах.

Благодарность: автор выражает благодарность научному руководителю академику К.А. Солнцеву.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 13-03-12263 офи_м.

Литература.

1. http://airestech.ru/media/em-smog

2. Г.Ю.Юрков, А.С.Фионов, Ю.А.Кокшаров, В.В. Колесов, С.П.Губин. Электрофизические и магнитные свойства наноматериалов, содержащих наночастицы железа и кобальта. // Неорганические материалы. 2007. Т.43. №8. С.936-947.

3. А.С.Фионов, Г.Ю.Юрков, В.В.Колесов, Н.А.Таратанов, Н.Г.Петрова. Поглотители электромагнитных волн на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц. // Перспективные материалы. 2008. №6 (1). С.192-196.

МИКРОСТРУКТУРА ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1300° С

Шевцов С.В.

Россия, ИМЕТ РАН, shevtsov_sv@mail.ru

Исходным материалом был выбран титана марки ВТ1-0 в виде пластины. Окисление проводили в воздушной газовой атмосфере при температуре 1300° С и времени процесса 5 минут. В качестве оборудования для синтеза была выбрана конструкция, применяемая для получения нитридной керамики на основе тугоплавких металлов. Характеристики использованного реактора и его особенности описаны в [1].

По окончании процесса окисления образец приобрел цвет характерный для диоксида титана(светло желтый). Охлаждение образца проводили в реакторе до комнатной температуры в течение необходимого промежутка времени.

Фазовый состав, полученного образа оксида, исследовали методом рентгенофозового анализа с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (в качестве катода использовалась трубка Cu_K □□□□ Результаты исследования с поверхности материала (граница контакта с окислительной атмосферой) и порошкообразной пробы представлены на Рис. 1. Фазовый состав соответствует рутилу (TiO_2) в тетрагональной модификации по данным банка стандартов JCPDS (card 21-1276).

С помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1420 фирмы Zeiss были получены микрофотографии со скола оксида титана, представленные на Рис. 2.

На изображении поверхности поперечного скола керамики наблюдается характерная картина межкристаллитного разрушения. Микроструктура по всему образцу однородна. Размер зерна кристаллитов, составляющих материал достигает 50 мкм. Присутствует наноразмерная пористость с размерами 100-400 нм, преимущественно ориентированная по границам зерна.

Для сравнения был предоставлен образец рутила, полученный окислением заготовки титана марки ВТ1-0 в печи резистивного нагрева при температуре 875 °С (Рис. 3).

Микроструктура оксида неоднородна по толщине и представлена двумя областями: более пористой внешней и плотной внутренней. Поры значительно крупнее 1-3 мкм, характер расположения их в материале достаточно однороден. Помимо этого, в слое оксида, расположенном над исходной поверхностью титана, просматривается слоистость структуры вдоль оси роста рутила.

Таким образом, следует отметить, что при повышении температуры окисления титана от 875 до 1300° С изменения фазового состава не происходит. Отличия в микроструктуре материала также не

связаны с повышением температуры, а могут являться следствием использования принципа окисления, основанного на нагревания образца электрическим током.

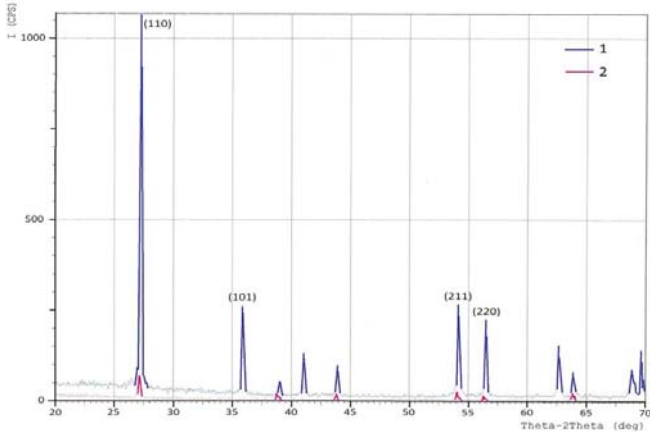


Рис. 1 Дифрактограммы оксида титана, полученные: 1- с порошкообразной пробы и 2- с поверхности материала

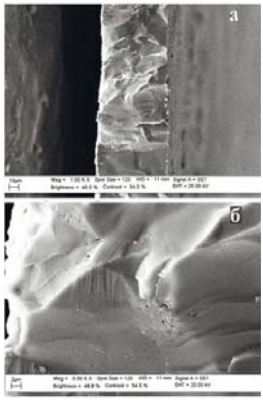


Рис.2 Микрофотографии поперечного скола рутила : а - увеличение ×1000, б - увеличение ×5000

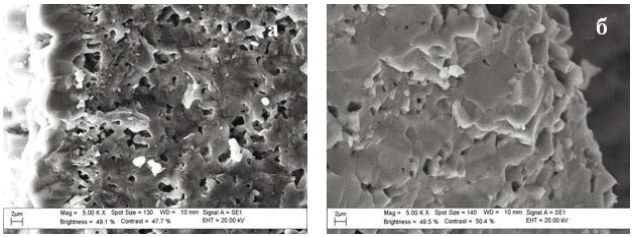


Рис.3 Микрофотографии рутила, полученного при окислении титана в печи резистивного нагрева (а, б – внешний и внутренний слои соответственно, увеличение ×5000)

Литература:

[1] Пат. 2337058 Российская Федерация, МПК: C 01 B 21 076. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение/ Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А.С.; заявитель и патентообладатель: Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН). – № 2006142758/15; заявл. 04.12.06; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 30 – 6 с.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., сотрудникам лаборатории №27 Кузнецову К.Б., Шворневой Л.И., Аладьеву Н.А.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДЕЛЬНОГО НИТРИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Шорников Д.П.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

В настоящее время особое внимание уделяется исследованию свойств нитридного ядерного топлива, которое рассматривается в качестве перспективного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Для достижения максимально эффекта в качестве топлива рассматривается использование смешанного уран-плутониевого топлива, дополнительно рассматривается возможность добавки в уран-плутониевое нитридное топливо малых добавок актиноидов (америций, кюрий). За счет чрезвычайно жесткого спектра появляется возможность «дожигать» высокоактивные актиноиды. При

этом одной из проблем указанного топлива является низкая термохимическая стабильность, которая проявляется в диссоциации нитридов на металл и азот и испарение плутония и других актиноидов, которое может доходить до 15 % массовой доли. Ситуация может усугубляться за счет накопления продуктов деления. В этой связи, актуальным направлением исследований является поиск легирующих добавок, позволяющих повысить термохимическую стабильность нитридного ядерного топлива. С учетом того, что плутоний и другие актиноиды являются чрезвычайно редкими и токсичными материалами, работа с ними может проводиться только в условиях тяжелых боксов, что связано с рядом технологических и методических трудностей. В тоже время исследование некоторых свойства топливной композиции можно провести на материалах - суррогатах, в которых частично имитирована структура и состав облученной нитридной топливной композиции. В частности, такой способ исследования широко применяется для исследования оксидного топлива, например известна замена оксида плутония оксидом церия. Использование подобного приема не всегда обосновано, однако, в качестве положительного аспекта можно отметить отказ от использования радиоактивных и токсичных материалов.

При этом, главным вопросом остается адекватная замена актиноидов: плутония, америция, кюрия и т.п. Подбор имитаторов плутония и других актиноидов велся из следующих соображений: близкие значения давления упругости паров (т.е. упругость паров плутония и имитатора должна быть равна или близка), способность образовывать с нитридом урана непрерывные ряды твердых растворов, температура плавления. Согласно ряду литературных данных, в качестве такой замены могут рассматриваться лантаноиды.

Одним из параметров, определяющих многие свойства соединения, является тип и параметр кристаллической решетки. Все нитриды редкоземельных металлов, включая скандий и иттрий, кристаллизуются в кубической гранецентрированной решетке типа NaCl и отвечают составу *MeN*. Фазы других составов в системе редкоземельных металлов с азотом не обнаружены.

Также отметим, что практически все нитриды лантаноидов и актиноидов образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов, что подтверждается общим правилом Юм-Розери. Растворение нитридов лантаноидов в нитриде урана будет приводить к возрастанию параметра решетки, таким образом, наиболее близким аналогом будет материал, который вызывает возрастание параметра решетки нитрида урана близкое по значению к нитриду плутония. Анализ экспериментальных зависимостей показывает, что растворение нитридов лантаноидов приводит к более сильному возрастанию параметру решетки, чем растворение нитрида плутония. В тоже время, видно, что при небольших концентрациях нитрида плутония (до 20 мол. %), наиболее близким материалом аналогом может рассматриваться нитриды церия и иттрия. В дополнение к этому отметим, что по данным работы растворение нитрида иттрия в нитриде урана практически не приводит к увеличению параметра решетки, последнего, что связано с близостью значений параметров решетки YN и нитрида урана. В этом отношении нитрид иттрия может рассматриваться весьма близкой заменой нитрида плутония. Также рассмотрены величины парциального давления металлической фазы и азота для нитридов актиноидов и лантаноидов. Анализ зависимостей показывает, что в диапазоне рабочих температур (температура в центре твэла) 1700-2000 К парциальное давление азота и металла в нитриде плутония довольно близко к давлению нитрида иттрия, эрбия, церия. Указанные факты, позволяют предложить нитриды иттрия и церия в качестве материалов – имитаторов нитрида плутония.

На втором этапе работы разработана лабораторная технология изготовления модельного нитридного ядерного топлива, содержащего имитаторы плутония в количестве 10 и 20 % массовой доли. Одним из основных способов лабораторного приготовления нитридов редкоземельных металлов является непосредственное азотирование металлов или их гидридов.

В настоящей работе получение нитридов урана проводили из гидрида урана по реакции:

$$U + H_2 \xrightarrow{250^\circ C} UH_3 \xrightarrow[800^\circ C]{N_2} U_2N_3 \xrightarrow[\text{в вакууме}]{1300^\circ C} UN \qquad (1)$$

Металлический уран сначала гидрируют при температуре 250–270 °С для получения активного порошка с большой удельной поверхностью, который реагирует с азотом с большей скоростью, чем компактный металл. Затем проводят дегидрирование гидрида урана при температуре 430–450 °С, повторение «гидрирования – дегидрирования» несколько раз приводит к уменьшению удельной поверхности порошка, опытным путем установлено, что 3 циклов «гидрирования – дегидрирования» достаточно для получения порошка крупностью около 20 мкм, дальнейшее уменьшение размера порошинок нецелесообразно. Реакцию гидрида урана и порошка урана с азотом проводят в

температурном интервале 500−800 °С, продолжительность процесса составляет около 2 ч. Полученный U_2N_3 разлагают в вакууме при температуре порядка 1100 °С.

После получения мононитрида урана он подвергается измельчению в агатовой ступке, крупность порошка составляет около 50 мкм. Далее посредством нитрования проводили получение нитридов имитаторов плутония. Образование гидрида протекает в интервале температур 150–350 °С. После получения гидрида РЗЭ проводили его нагрев при 900 °С в токе чистого азота, в результате чего получали порошок нитридов РЗЭ.

Затем порошки нитридов урана и лантаноидов смешивали в агатовой ступке или вихревом смесителе, засыпали в пресс-форму и прессовали с усилием 2 т/см^2, в инертной атмосфере бокса, и затем спекали в таблетку в печи сопротивления СНВЭ при температуре 1600 °С в течении 5 ч до достижения плотности 75 % от теоретической.

Далее проводили исследование полученных образцов, при это акцент делался на равномерное растворение имитаторов в нитриде урана и отсутствовие в образцах оксидной фазы. Исследование микроструктуры модельного нитрида проводили посредством сканирующего электронного микроскопа JEOL 6610 LV, определение равномерности распределения имитаторов плутония определяли с помощью приставки микрорентгеноспектрального анализа EDX.

На рис. 1 представлены микроструктуры таблеток мононитрида урана с добавками 10 и 20 мас. % церия. На рис. 1 (б) хорошо видны крупные поры, в которых находились частицы нитрида церия, которые в процессе спекания растворялись в нитриде урана.

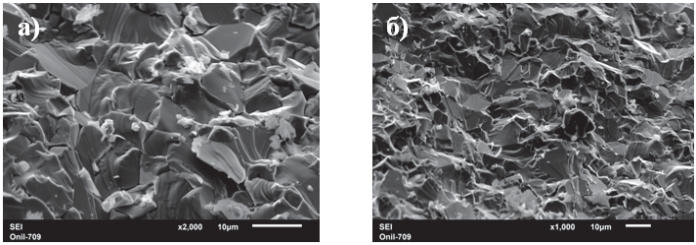


Рис. 1. Микроструктура таблетки UN-10 мас.%CeN(*а*), микроструктура спеченной таблетки UN-20 мас.%CeN(*б*)

Был проведен микрорентгеноспектральный анализ и картирование по различным элементам, в большинстве образцов отмечено отсутствие оксидной фазы. В рамках данной работы проведен рентгеновский фазовый анализ порошков модельного ядерного топлива, по результатам анализа отмечено образование твердого раствора, параметры решетки для нитрида урана с 10 и 20 мас. % церия хорошо согласуется с литературными данными.

По результатам проведенной работы можно сделать предварительные выводы:

1. На основании оценки термодинамических свойств найдены ближайшие аналоги актиноидов. Аналогами плутония являются церий и иттрий;

2. Методом гидрирования-дегидрирования-нитрования получены порошки нитрида урана, церия, иттрия, проведено их смешение, прессование и спекание, получены образцы модельного нитридного ядерного топлива;

3. По результатам структурных исследований показано, что все образцы представляют собой твердый раствор нитридов РЗЭ в нитриде урана, определены параметры кристаллической ячейки.

Выражение благодарностей. Автор сердечно благодарит сотрудников лаборатории инженера Тарасова Б.А. и аспиранта Никитина С.Н., принимавших непосредственное участие в выполнении настоящей работы.

О ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК ОТ РАЗМЕРА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

Шуба А.В.

Россия, Воронежский государственный технический университет, shandvit@rambler.ru

Традиционно одним из наиболее распространенных способов описания структурных фазовых переходов второго рода является феноменологическая теория Ландау. Зависимость

термодинамического потенциала Ф от параметра порядка η в однородном случае аппроксимируется многочленом; в неоднородном случае в разложение добавляются низшие производные от параметра порядка (учет флуктуаций параметра порядка η) [1]. В настоящей работе, на основе флуктуационной теории Ландау, исследуются особенности структурного фазового перехода в малом образце.

Термодинамический потенциал частицы представим суммой трёх слагаемых [2,3], где первое слагаемое связано с фазовым переходом объемной части области, второе – с вкладом её поверхностных атомов и третье слагаемое определяет часть термодинамического потенциала, не зависящую от фазового перехода:

$$\Phi = \int_V \left\{ -\frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{2}\kappa(\nabla\eta)^2 \right\} dV + \int_S \frac{1}{2}\alpha_S \eta^2 dS + \Phi_0, \qquad (1)$$

Где $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$, β – коэффициенты в разложении Ландау объёмной части термодинамического потенциала, T_C – температура Кюри неограниченного химически однородного образца, κ – корреляционная постоянная, V и S – соответственно объём и площадь поверхности наноразмерной области, α_s – коэффициент при квадратичном слагаемом разложения термодинамического потенциала в ряд по параметру порядка.

Все особенности фазовых переходов в частицах можно объяснить, определяя соотношение между тремя параметрами, имеющими размерность длины: характерный геометрический размер l частицы, корреляционная длина ξ, экстраполяционная длина δ. Следует отметить, что последний параметр не имеет ясного и прямого физического смысла: если δ велико, то влияние поверхности мало, и наоборот. Поэтому более удобен параметр толщины l_s неоднородного слоя, прилегающего к поверхности, содержащий длину экстраполяции:

$$l_s = \frac{1}{\zeta}\frac{\xi^2}{\delta},$$

где $\zeta = V/(Sl_s)$ – численный коэффициент, учитывающий форму частицы. В результате фазовый переход в частице возможен, если

$$l > \max\left(\xi_{\min}, l_s^{\min}\right),$$

а его температура T_C^* будет определяться наименьшим корнем уравнений

$$l = \xi; \quad l = l_s.$$

В случае достаточно крупных образцов смещение $\Delta T_C = T_C - T_C^*$ температуры T_C^* фазового перехода будет изменяться обратно пропорционально квадрату размера l частицы: $\Delta T_C \propto l^{-2}$, в случае образцов малого размера – $\Delta T_C \propto l^{-1}$. При уменьшении размера l частицы возможен переход от первой зависимости ко второй при температуре

$$T^* = T_C - \frac{1}{\zeta^2}\frac{2\alpha_s^2}{\kappa\alpha_0},$$

определяемой из равенства $\xi = l_s$. Реально это будет происходить, если точка пересечения кривых $l_s(T)$, $\xi(T)$ находится в физически допустимой области значений параметров материала. Смена функциональной зависимости $\Delta T_C(l)$ происходит при значении размера частицы

$$l^* = l(T^*) = \xi(T^*) = \zeta\delta^2,$$

который определяется только формой образца и константами материала.

Для конкретизации задачи рассмотрим сегнетоэлектрическую гранулу в форме вытянутого эллипсоида, ось вращения которого совпадает с полярной, с коэффициентом вытянутости формы $k=b/a$, где $a=l$ и b – малая и большая полуоси соответственно. Из варьирования функционала (1) вытекают уравнение равновесия

$$-\kappa\Delta\eta - \alpha\eta + \beta\eta^3 = 0 \qquad (2)$$

и граничное условие на параметр порядка

$$\kappa\frac{d\eta}{dn} + \alpha_s\eta\Big|_\Gamma = 0, \qquad (3)$$

где Γ – граница образца, при этом считая, что коэффициент α_s в разложении поверхностной части термодинамического потенциала имеет вид

$$\alpha_s = \alpha_0 (T_C - T) l_s .$$

Решая численно методом конечных элементов нелинейное уравнение (2) с граничным условием (3), находим температуру фазового перехода в зависимости от размеров частицы, ее формы, параметра δ. Для сравнения с теоретическими представлениями результаты численного расчета представим, используя координаты $\Delta T_C = \Delta T_C \left(l^{-2} \right)$. Для численных оценок использованы параметры кристалла ТГС: T_C = 322 К, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$, к~ c^2, где c – межатомное расстояние [4]. Длина экстраполяции нормировалась: $\delta' = \delta / \left(\xi \sqrt{2\tau} \right)$, где $\tau = (T_C - T)/T_C$ – относительное переохлаждение ниже температуры Кюри T_C объёмного кристалла (рис. 1).

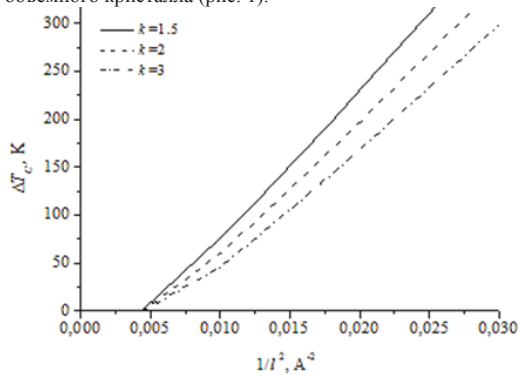


Рис. 1. Зависимость смещения ΔT_C температуры фазового перехода от квадрата обратного размера l^{-2} образца при разных коэффициентах вытянутости формы $k=b/a$ и нормированной длине экстраполяции δ'=0,5

Из рис. 1 видно, что смещение ΔT_C температуры фазового перехода хорошо описывается законом $\Delta T_C = \Delta T_C \left(l^{-2} \right)$, что согласуется с выше приведенными соображениями. Размер частицы l^*, при котором изменяется характер зависимости для кристалла ТГС, не достижим в силу его малости: l^*~3 Å.

Результаты численных расчётов удовлетворительно согласуются с приведёнными оценками. В дальнейшем планируется развить теоретические представления для случая, когда фазовый переход сопровождается возникновением дальнодействующих электрических или упругих полей с целью выяснения особенностей фазовых переходов в композитных материалах сегнетоэлектрик-диэлектрик.

Автор выражает благодарность научному консультанту д.ф.-м.н., профессору Нечаеву В.Н. за консультации и ценные рекомендации по теме работы.

Список литературы

[1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т.5: Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.

[2] А.Л. Пирозерский, Е.В. Чарная, Tien Cheng. ФТТ 49, 327 (2007).

[3] V.N. Nechaev and A.V. Shuba. Ferroelectrics 359, 35 (2007).

[4] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.

СЕКЦИЯ 4 «РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИБОРИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Антонова Е.В.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, antonova@corp.nstu.ru

Диборид титана обладает комплексом уникальных физико-механических свойств. Это, прежде всего, высокая температура плавления, высокая твердость, низкое электрическое сопротивление, высокая теплопроводность, стойкость к абразивному износу и воздействию агрессивных сред. В связи с этим диборид титана используется в современной технике в составе износостойких и эрозионностойких материалов, при изготовлении деталей химической аппаратуры, в составе керметов TiB_2– Ti для ядерной энергетики [1, 2].

Наиболее часто диборид титана получают карбидоборным методом, где в качестве источника углерода используется ламповая сажа с удельной поверхностью 14-18 $м^2/г$. Используемый карбид бора (ГОСТ 5744) имеет дисперсность от 3 до 200 мкм и может содержать значительное количество примесей. Синтез проводится при температуре 1900°С в течение 1 часа [3].

Целью данной работы являлось исследование процесса синтеза диборида титана с использованием нановолокнистого углерода (НВУ) в качестве восстановителя и анализ его характеристик.

Исходная шихта состояла из порошков диоксида титана, НВУ и карбида бора в соответствии со стехиометрией для приведенной выше реакции. Нановолокнистый углерод, полученный каталитическим разложением метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 550°С, представляет собой гранулы размером 4-8 мм, образованные плотно переплетенными волокнами диаметром 10-100 нм. Содержание в гранулах примесей, представляющих собой остатки исходного катализатора (90 % Ni/10 % Al2O3), не превышает 1 %. [4, 5]. Гранулы сравнительно легко растираются в порошок. Величина удельной поверхности НВУ находится в пределах 140-160 $м^2/г$.

Используемый в экспериментах карбид бора был получен синтезом из элементов с использованием нановолокнистого углерода при температуре 1900°С [6]. Содержание примесей в нем находится на уровне 1,5 % масс., средний размер частиц не превышает 1 мкм.

Расчетным путем с использованием данных по изобарно-изотермическим потенциалам образования соединений [1] была определена температура начала восстановления для вышеуказанной реакции при давлении СО 0,1 МПа, которая составила 1250 К (~ 1000°С). С учетом возможного протекания реакции через образование низших оксидов титана реальная температура процесса должна быть значительно выше и в то же время не превышать температуру плавления диборида титана (3225°С) [4], поскольку целью данной работы является получение этого соединения в порошкообразном состоянии.

Процесс синтеза проводился в индукционной печи тигельного типа в среде аргона при температурах 1800°С, 1600°С, 1400°С в течение 30 мин.

Защитная среда из инертного газа выбрана для предотвращения азотирования карбида бора при высоких температурах [1, 4]. Экспериментальная убыль массы составляла 45,3 %, 43,3 % и 40,48 % масс. соответственно. Расчетная убыль массы в предположении полного протекания реакции боридообразования 44, 4 % масс. Это свидетельствует о том, что температура 1400°С недостаточна для завершения процесса. Таким образом, процесс целесообразно проводить при температурах 1600-1800°С.

Рентгенофазовым анализом установлено, что полученные при температурах 1600 и 1800 °С материалы состоят из одной фазы – диборида титана. Дифрактограммы образцов практически идентичны и приведены на рис. 1.

Сканирующей электронной микроскопией (рис.2) установлено, что материалы состоят из частиц длиной 3-5 мкм и диаметром 2 мкм. По результатам энергодисперсионного анализа образцы содержат титан, бор и незначительные количества кислорода и углерода; наличие азота не обнаружено.

Использование более дисперсных реагентов позволило снизить параметры синтеза, а применение карбида бора с небольшим содержанием примесей получить наряду с этим более чистый диборид титана. Полученный материал вследствие высокой чистоты и дисперсности может быть использован для изготовления керамики.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту Ю.Л. Крутскому и к.т.н. А.Г. Баннову.

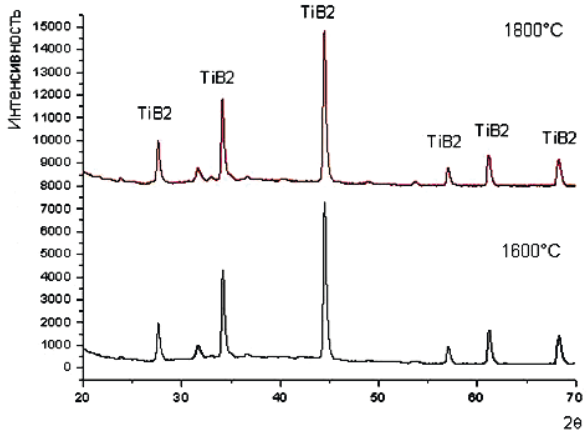


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, синтезированных при температурах 1600°C и 1800°C.

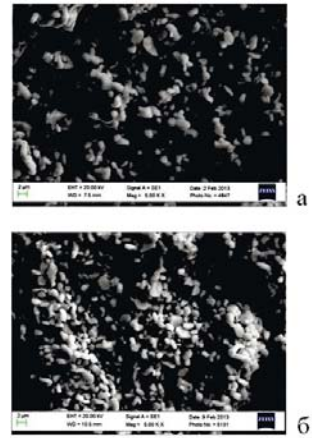


Рис. 2. Снимок РЭМ образцов, синтезированных при температурах 1600°C (а) и 1800°C (б).

Список литературы

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.

2. Mroz C. Titanium Diboride // American Ceramic Society Bulletin. – 1995. – V.74, N 6. – p. 158-159.

3. Карасев А.И. Получение порошков технических боридов титана, циркония, хрома и вольфрама борокарбидным методом/ А.И. Карасев // Порошковая металлургия. – 1973. - № 10. - с.1-5.

4. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu.Yermakov, M.A. Yermakova, A.N. Salanov, N.A. Rudina // Carbon. – 1999. - 37. - P.1239-1246.

5. Соловьев Е.А. Получение водорода и нановолокнистого углерода селективным каталитическим пиролизом легких углеводородов. Автореферат дисс. канд. техн. наук. –Москва, 2008. - 22 с.

7. Synthesis of Highly Dispersed Boron Carbide from Nanofibrous Carbon / Yi.L. Krutskii, A.G. Bannov, V.V. Sokolov a. o. // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – V. 8, N 3-4. – p. 191-198.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СЛОЯ ОСАЖДЕННОГО НАНОПОРОШКА ПО ВЫСОТЕ РЕАКТОРА ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Асташов А. Г.

Россия, г. Москва, 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 проведение исследований распределения таких свойств порошка, осаждаемого на стенки плазмохимического реактора, как толщина и плотность.

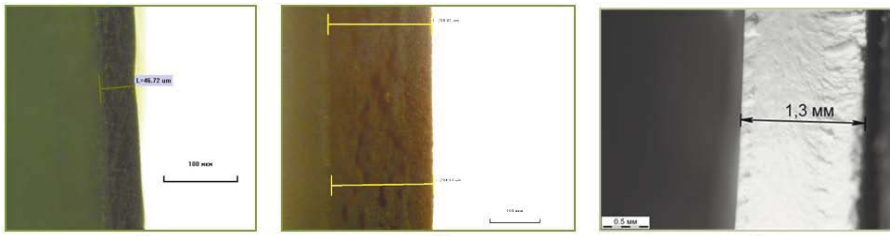
Методика. Синтез нанопорошков осуществлялся в потоке термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт.

В лаборатории плазменных процессов ИМЕТ РАН 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.

В каждую секцию были устновлены зонды, на водоохлаждаемую поверхность которых происходило осаждение получаемого порошка. По окончании эксперимента зонды извлекались без повреждения осажденного слоя, толщина которого определялась с помощью оптического микроскопа и программного обеспечения Infinity Analize (рис. 1).



а б в

Рис. 1. Фотографии «срезов» слоев полученных нанопорошков. а – медь, б – вольфрам, в – оксид алюминия.

Для аттестации полученных порошков проводился анализ их дисперсного состава методом лазерной дифракции, измерение удельной поверхности методом физической сорбции газов, рентгенофазовый анализ и измерение общего содержания углерода.

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки оксида алюминия, меди и вольфрама.

Исследования проводились в следующем диапазоне изменения параметров процесса:

плазмообразующий газ	азот, воздух, азот-водородная смесь;
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	1,7–7,0 г/мин;
продолжительность синтеза	5–80 мин.

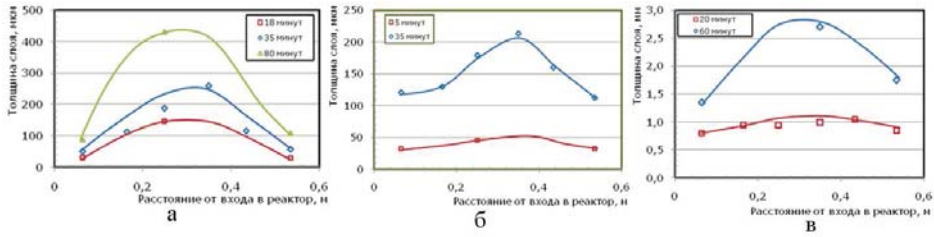


Рис. 2. Распределение толщины слоя по высоте реактора для различных объектов в зависимости от продолжительности синтеза. а – медь, б – вольфрам, в – оксид алюминия.

Результаты и выводы. Установлено, что распределение толщины слоя осажденного порошка по высоте реактора имеет экстремальный характер с максимумом в центральной области реактора. Так же стоит отметить, что распределение плотности массовых потоков к стенке реактора в процессе синтеза имеет схожий характер с максимумом в центральной области реактора.

Так же в результате из соотношения полученной толщины слоя, площади осаждения каждой секции и массы порошка, собранной с этой области, была рассчитана средняя плотность слоя. Установлено, что для всех полученных объектов плотность составляет от 2% до 9% от теоретической плотности материала получаемых нанопорошков.

Распределение плотности слоя по высоте реактора для таких объектов как медь и оксид алюминия имеет экстремальный характер с экстремумом в центральной области реактора. Однако, в случае легкоплавкого металла (меди) плотность слоя в центральной части имеет минимум (2% против 5-6% в начальной и конечной секциях). Плотность слоя тугоплавкого соединения (оксид алюминия) в центральной части реактора имеет максимум (9% против 6-7% в начальной и конечной секциях). Распределение плотности слоя нанопорошка вольфрама имеет монотонный характер и остается на уровне 2–3% для всех секций реактора.

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.

СВС-ЭКСТРУЗИИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti-Al-C

Бажин П.М.

Россия, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, olimp@ism.ac.ru

Соединения системы Ti-Al-C относятся к так называемым материалам на основе MAX-фазы и занимают промежуточное положение между металлами и керамикой. Среди множества MAX-фаз, синтезированных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют MAX-фазы на основе титана: Ti_2AlC, Ti_2AlN, Ti_3AlC2, Ti_3SiC_2. Эти материалы обладают весьма специфическими свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики, которые делают эти соединения многообещающими материалами для их применения в высокотемпературных средах.

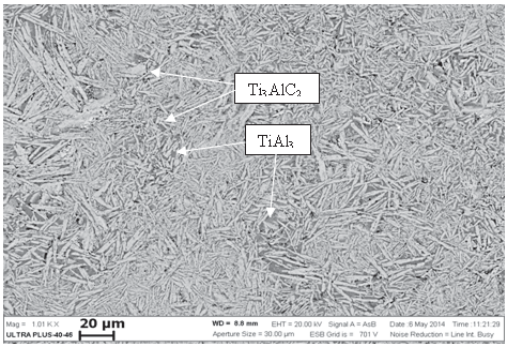


Рис.1. Характерный вид микроструктуры полученного образца системы Ti-Al-C.

В работе показана возможность получения длинномерных стержней методом СВС-экструзии из материалов на основе Ti-Al-C. В связи с этим изучается вопрос формуемости и структурообразования этого материала в условиях процессов горения и сдвигового деформирования горячих продуктов синтеза. Характерный температурный диапазон формования материала в процессе СВС-экструзии весьма широк: от температуры горения (1700-2000ºС) до температуры кристаллизации материала, при этом большие скорости нагрева (до 2 град/с) и кратковременность процесса формования изделия (1-10 с). Эти особенности процесса приводят к тому, что, варьируя исходным составом смеси, изменяя реологические характеристики шихтовой заготовки и технологические параметры СВС-экструзии, удается получить длинномерные стержни с минимальной пористостью (до 5%), с равномерным распределением фаз по объему образца и отсутствием дефектов.

Важным направлением исследования, было получение материала без содержания карбида титана, который при высокотемпературных циклических нагрузках разрушается. Учитывая результаты динамической рентгенографии синтеза материала, было установлено, что фазообразование начинается до сдвигового деформирования, продолжается в ходе деформации и заканчивается при дальнейшем остывании синтезированного материала. Показано, что теплоизоляция материала после сдвигового деформирования, приводит к получению материала без содержания карбида титана. На

рис.1 показана характерная микроструктура полученных изделий системы Ti-Al-C. В материале заметно преобладание пластинчатых зерен Ti_3AlC_2 между которыми расположен алюминид титана (более темные области).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-4078.2014.8.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭДС ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ ТИТАН-УГЛЕРОД

Баринов В.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, vilas1984@mail.ru

Отсутствие безинерционных методов затрудняет изучение быстро протекающих процессов экзотермического взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах. С этой точки зрения значительный интерес представляют данные об ЭДС, возникающей при горении гетерогенных конденсированных систем. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию возникновения ЭДС при горении смесей титан-сажа и титан-алмаз.

Эксперименты проводили в реакционной пресс-форме, снабженной системой инициирования реакции, в условиях квазистатического сжатия. Скорость горения гетерогенных систем определяли по изменению электрического сигнала, возникающего в ходе горения. Для измерения ЭДС на торцах образца на расстоянии 15 мм друг от друга устанавливались электроды из фольги никеля толщиной 100 мкм. Возникающий при горении электрический сигнал усиливали и записывали в памяти компьютера. Контрольные измерения скорости горения осуществляли с помощью кварцевых световодов диаметром 100 мкм. Один из концов световода устанавливали в образце рядом с электродом, а другой с фотодиодом. Возникающее во фронте горения световое излучение по световодом передавалось на светочувствительный элемент фотодиода.

На рис. 1 представлены временные зависимости изменения ЭДС, полученные при горении смесей с мольным отношением C/Ti 0,4 (а) и 3,5 (б).

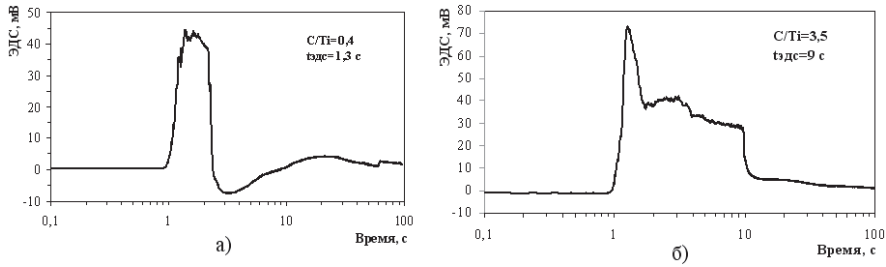


Рис. 1. Временные зависимости ЭДС, полученные при горении смеси с мольным содержанием сажи 0,4 и 3,5, полученные под давлением 8 МПа.

Видно, что независимо от содержания сажи в ходе горения возникает ЭДС с положительной полярностью. Длительность электрического сигнала соответствует времени горения, измеренного с помощью фотодиодной методики. Положительная полярность и длительность электрического сигнала обусловлены формированием градиента температуры в гетерогенной смеси, обладающей высокой электропроводностью. В результате перераспределения плотности свободных электронов в проводнике в горячей (сгоревшей) части образца формируется положительный электрический заряд, а в холодной (исходной) части образца – отрицательный.

Качественно похожая временная зависимость изменения ЭДС получена при горении гетерогенных смесей, содержащих титан и алмаз при мольном соотношении $C_{(алмаз)}/Ti<2$. ЭДС имеет положительную полярность, а продолжительность электрического сигнала соответствует времени горения.

Увеличение содержания алмаза в гетерогенной смеси приводит к качественному изменению характеристик возникновения ЭДС. На рис. 2(а) и 2 (б) представлены временные зависимости изменения ЭДС, возникающей при горении смеси $Ti+3C_{(сажа)}$ ($P_{сж}$=8 МПа) и $Ti+3C_{(алмаз)}$ ($P_{сж}$=1 МПа).

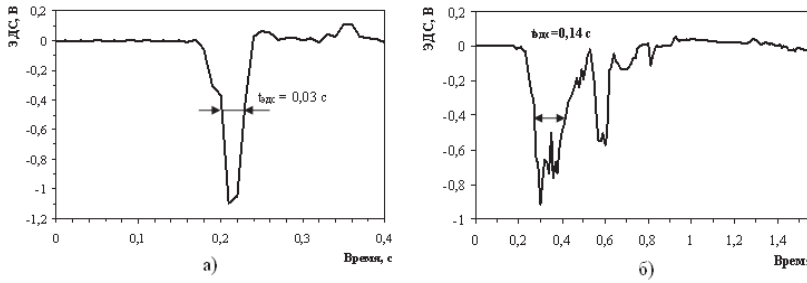


Рис. 2. Временные зависимости ЭДС, полученные при горении смесей Ti+3 $C_{(алмаз)}$ при $P_{сж}$ = 1 МПа (а) и Ti+3$C_{(сажа)}$ при $P_{сж}$ = 8 МПа (б).

В отличие от рассмотренного выше случая при горении гетерогенной смеси с низкой электропроводностью (с высоким содержанием алмаза), ЭДС возникает, когда фронт горения приближается ко второму электроду. Продолжительность импульса (0,14 с) в несколько раз меньше времени горения (1,5 с).

По мере распространения волны несгоревшая доля образца исходного состава с высоким электрическим сопротивлением уменьшается и одновременно увеличивается сгоревшая доля образца с низким электрическим сопротивлением. При достижении фронтом горения второго электрода длина несгоревшей части образца становится соизмеримой с шириной фронта горения. Нагрев гетерогенной смеси во фронте горения приводит к превращению алмаза в графит, которое сопровождается значительным увеличением электропроводности образца. Поэтому ЭДС появляется в тот момент, когда фронт горения находится вблизи второго электрода.

Другой особенностью горения гетерогенной смеси с высоким содержанием алмаза является возникновение ЭДС отрицательной полярности с амплитудой – 1 В. Согласно литературным данным, частицы детонационного алмаза имеют на своей поверхности отрицательный заряд. В волне горения в результате фазового превращения алмаза в графит происходит резкое увеличение электропроводности реакционной смеси. В результате статический заряд, находящийся на поверхности частиц алмаза, стекает с образца, что фиксируется в виде электрического тока. Перераспределение плотности зарядов приводит к формированию положительного заряда во фронте горения и отрицательного заряда в конечном продукте за фронтом горения.

В ходе горения смеси Ti+3$C_{(алмаз)}$ при низком давлении сжатия были зарегистрированы колебания электрического сигнала, которые проявляется в виде пиков на временной зависимости ЭДС (см. рис. 2б). Эти колебания ЭДС связаны с проявлением гетерогенного режима горения, в котором экзотермическое взаимодействие титана и углерода протекает в отдельных очагах. Резкое увеличение температуры в очагах реагирования приводит к колебаниям ЭДС. С ростом давления сжатия увеличивается теплопроводность гетерогенной смеси, что приводит к более однородному нагреву образца. Проведенные эксперименты показали, что при давлении сжатия 8 МПа колебания ЭДС, возникающей при горении смеси Ti+3$C_{(алмаз)}$, не происходит (см. рис. 2а).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. В.А. Щербакову за помощь в работе и полезные обсуждения.

Работы выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 14-03-31536 мол_а.

РАЗРАБОТКА НА ОСНОВЕ МЕТОДА СВЕТЛОГО ПОЛЯ В ОТРАЖЁННОМ СВЕТЕ АЛГОРИТМОВ АДАПТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЕКАНИЕМ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Быков Р.П.

Республика Беларусь, Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии», dethroner@tut.by

Получение из металлических, керамических и полимерных порошков материалов, имеющих открытую пористость и сложную пространственную геометрию поверхности, является актуальной задачей для порошковой металлургии. Данная задача может быть решена с помощью селективного

лазерного спекания (СЛС) порошков, основанного на принципе послойного построения физической модели или послойного лазерного синтеза [1-3], в результате которого трехмерный объект заменяется совокупностью плоских слоев, физически связанных между собой.

Применяемые в настоящее время технологии СЛС порошков, ориентированы, в основном, на реализацию процессов, связанных с полным расплавлением частиц порошка, не могут обеспечить получения изделий пористых материалов [3]. Проведенные исследования показали, что технология СЛС, обеспечивая минимальную усадку слоев при отсутствии конгломерации частиц, позволила бы получить заданную пористость изделий при сохранении структуры и фазового состава исходного материала [4]. Однако для этого необходимо разработать и реализовать алгоритмы адаптивного управления (ААУ), обеспечивающие попадание лазерного излучения в просвет между частицами порошковой насыпки. Решить эту задачу можно за счет использования метода светлого поля в отражённом свете, обеспечивающего получение изображения поверхности порошкового слоя, а также выявления зон наибольшего и наименьшего поглощения световых потоков [5]. При этом следует учитывать, что зонами наибольшего поглощения являются просветы между частицами порошка. Попадание лазерного излучения в такой просвет обеспечивает ему наиболее полный переход в тепловую энергию, вызывающую оплавление материала частиц порошка. Оптимальная величина и площадь формируемого потока лазерного излучения может также определяться на основе получаемых методом светлого поля в отражённом свете размеров просветов между частицами и их поглощающей способности. Обеспечить установку таких оптимальных величин позволяет адаптивная система управления (АСУ), включающая в себя следующие программируемые элементы:

- датчик контрастно-световой визуализации (ДКСВ);
- устройство координатного перемещения (УКП);
- устройство фокусировки и задания направления лазерного излучения (УФНЛ);
- регулируемый источник лазерного излучения (РИЛ);
- регулятор.

Регулятор АСУ обеспечивает корректировку траектории и скорости перемещения, мощности, фокусировки и направление лазерного излучения по результатам измерения ДКСВ и сравнения с заданными величинами. Оптимизацию величины и площади формируемого потока лазерного излучения в описанной АСУ могут обеспечить два варианта ААУ, использующие режим распознавании частиц и просветов между ними в реальном времени с помощью метода светлого поля в отражённом свете.

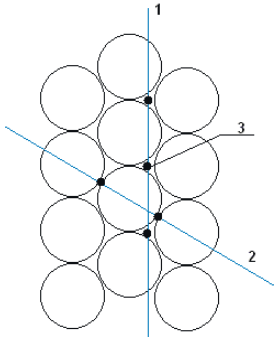
Первый вариант основывается на предварительном получении методом светлого поля в отражённом свете двухмерного распределения в монохромном цвете по поверхности порошкового слоя частиц и просветов между ними. Затем, в момент прохождения УФНЛ над просветом между частицам осуществляется запуск РИЛ. Для данной схемы реализации ААУ необходима возможность запуска РИЛ в режиме одиночных лазерных импульсов с внешним запуском, синхронизированным с алгоритмом распознавания. Данный метод так же требует построения эквидистантных траекторий перемещения УКП с шагом меньшим либо равным радиусу частицы. Результат моделирования процесса для данного варианта реализации ААУ представлен на рис.1.

Второй вариант отличается от первого смещением УФНЛ в просвет между частицами непосредственно перед лазерным импульсом. В данном случае построение эквидистантных траекторий перемещения УКП возможно с шагом равным максимально возможному смещению фокуса УФНЛ с учетом разрешающей способности ДКСВ. Результат моделирования процесса для данного варианта реализации ААУ представлен на рис.2.

Для повышения быстродействия АСУ в режиме реального времени необходимо использовать двухпоточную программную обработку данных, получаемых с ДКСВ и вычисления данных для регулятора, обеспечивающих управление режимами работы УКП, УФНЛ, РИЛ.

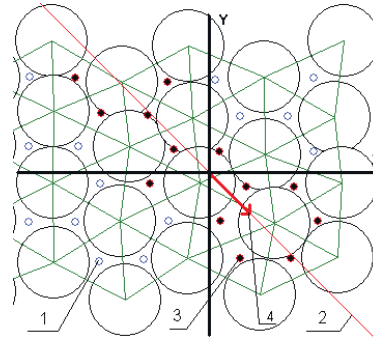
Предложенный ААУ (вариант 1) работы АСУ СЛС пористых материалов и покрытий использован в разработанной и изготовленной Институтом порошковой металлургии, совместно с Институтом физики НАН Беларуси установке УПЛСЛ-1. Результаты, отражающие метод светлого поля в отражённом свете и моделирование эквидистантных траекторий движения УФНЛ при СЛС пористых проницаемых материалов и покрытий, представлены на рис. 3–6.

Автор выражает благодарность за консультации научному сотруднику ГНУ ИПМ Кузнечику О.О. и за реализацию ААУ программисту ЕРАМ Затягину Д.А.



1-траектория №1, 2-траектория №2, 3-точка воздействия лазерного импульса

Рис. 1. Результат моделирования ААУ (Вариант 1)



1-точка возможного воздействия, 2-траектория, 3-точка воздействия лазерного импульса, 4-вектор движения

Рис. 2. Результат моделирования ААУ (Вариант 2)

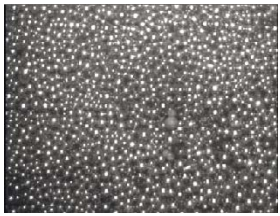


Рис. 3.Видеокадр порошковой насыпки полученный с ДКСВ

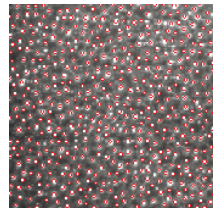


Рис. 4. Видеокадр после распознавания и идентификации частиц

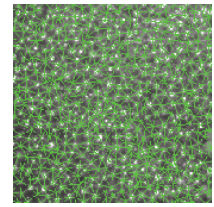


Рис. 5. Видеокадр после наложения конечно-элементной сетки

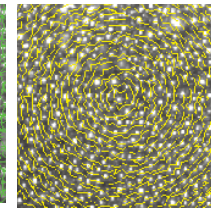


Рис. 6. Видеокадр после корректировки траекторий УКП

Список литературы:

1. Meteinick J. The technology of rapid prototyping [Text] // Innovation Summer. 1992. P. 30-32.

2. Шишковский И.В. Послойный синтез объемных изделий из никелида титана [Текст] / Шишковский И.В. // Перспективные материалы, №6, 2004, с. 13-17.

3. Затягин Д.А., Чивель Ю.А., Павленко В.К., Митьковец А.И., Белявин К.Е., Быков Р.П., Минько Д.В Исследование прямого лазерного спекания изделий из сферического порошка титана [Стенд] // VII международная научная конференция "Лазерная физика и оптические технологии", Минск, 17-19 июня 2008 г.

4. Быков Р.П. Белявин К.Е. Исследование процесса селективного лазерного спекания пористых материалов из порошков титана с частицами сферической формы // Журнал «Вестник БНТУ», №1, 2011, Минск, с. 21-24

5. Затягин Д.А. Лазерная микросварка порошковых частиц с адаптивным управлением лазерным сканатором / [сб. науч. тр.] под ред. Машкова В.В. [и др.]// Междунар. школа-конф. Молодых ученых и специалистов «Современные проблемы физики», 10-12 июня 2010 г., Минск, с. 231-234.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Ni-Cd

Вальнюкова А.С.

Россия, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», Nastya711@bk.ru

Создание новых наноразмерных и наноструктурированных полиметаллических систем (НПС) и поиск областей их применения является эффективно развивающимся направлением материаловедения; важнейшим при этом является разработка способов получения новых НПС и исследование особенностей их свойств, связанных с наноразмерностью систем.

Ранее в нашей лаборатории были установлены и проанализированы эти особенности для ряда НПС.

Среди остающихся неизученными важен вопрос о возможности и условиях формирования упорядоченных фаз (интерметаллидов) в таких НПС, макроразмерные аналоги которых эти фазы

имеют. В настоящей работе изучен процесс получения НПС Ni-Cd, относящейся к такому типу, и рассмотрены особенности фазового состояния в области составов богатых никелем (до 20 мол.% кадмия).

Получение проводилось восстановлением гидразингидратом в сильнощелочной среде при температуре 90 ^{0}C смесей водных растворов нитрата кадмия и хлорида никеля. Оптимизация условий синтеза варьированием концентрации реагентов, щелочности, времени восстановления и температуры позволила получить рентгенографически чистую (без промежуточных продуктов) НПС (рис. 1) и установить принципиальное отличие фазового состава её от фазовой диаграммы (ФД) массивной (макроразмерной) системы. В рассмотренной области составов макроразмерная система Ni-Cd является двухфазной (смесь Ni и интерметаллида NiCd). Полученная же нами система в области ≤ 12 мол% Cd однофазна; положения рефлексов на рентгенограммах не соответствуют стандартным для указанных фаз, а характер зависимости параметров решетки свидетельствует об образовании твердого раствора (рис. 2). При содержании 20 мол.% Cd формируется также интерметаллид Cd_5Ni (рис. 1), имеющийся на ФД равновесной системы, но в области богатой кадмием (≈ 20 мол.% Ni). Отмеченные особенности фазовых составов приводят к различиям магнитных характеристик НПС и массивных образцов системы Ni-Cd, также рассматриваемым в работе.

Таким образом, показана возможность получения химическим методом чистых (без промежуточных продуктов) порошков наноструктурированной системы никель-кадмий, установлены области образования неравновесного твердого раствора, формирование интерметаллида и отличие магнитных свойств НПС, что вцелом является спецификой наноструктурированного состояния системы.

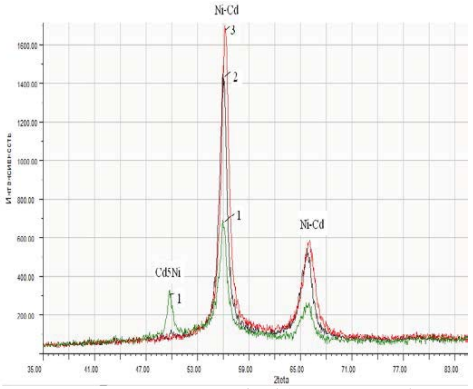


Рис.1. Рентгенограммы НПС Ni-Cd (1 - 20 мол.%Cd 2,3 – 10 и 5 мол.% Cd соответственно)

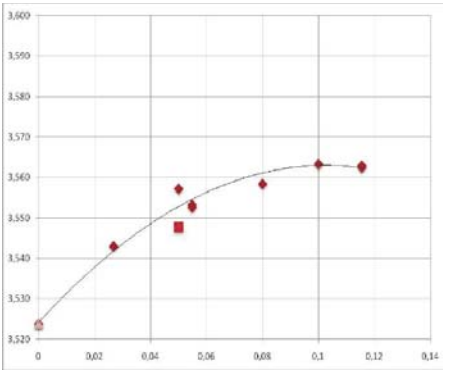


Рис. 2. Зависимость параметра ГЦК ячейки от мольной доли Cd

Выражаю благодарность научному руководителю – Захарову Ю.А., чл.-корр. РАН, д.х.н., профессору, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»; научному консультанту – Пугачеву В.М., канд. хим. наук, доценту, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СВЯЗУЮЩЕГО АЛЮМОИТТРИЕВОГО СОСТАВА

Варфоломеев М.С.

Россия, «МАТИ-РГТУ им. К.Э.Циолковского», varfolom2a@rambler.ru

Титан и сплавы на его основе являются важным конструкционным материалом. Большой спрос на титан и его сплавы объясняется специфическим комплексом их физико-химических свойств. Наряду с высокой удельной прочностью и малой плотностью они обладают хорошей коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред, в частности, в морской воде.

Получение таких литых деталей сопряжено с определенными технологическими трудностями, в частности, в расплавленном состоянии титан является химически весьма активным элементом и его

сплавы активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов керамических форм с образованием трудноудаляемого поверхностного слоя с повышенной твердостью.

Термохимическая инертность керамических форм - одно из основных условий получения качественных отливок из титановых сплавов. Применяемые в литейном производстве огнеупорные формовочные материалы активно взаимодействуют с титаном и его сплавами. Химически наименее прочным огнеупором для титана и его сплавов является диоксид кремния, а наиболее прочным - оксид иттрия. [1]

Применяемые в настоящее время в технологии литья по выплавляемым моделям керамические корундовые формы, содержат SiO_2 (свыше 3 мас. %), в связи с тем, что при их изготовлении используют связующие этилсиликат, коллоидальный кремнезем, жидкое стекло. Это единственные промышленно выпускаемые и широко применяемые связующие материалы в отечественном литейном производстве.

В ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» осуществлен синтез растворимых в органических растворителях иттрийсодержащих органоалюмоксанов. Спиртовые растворы иттрийсодержащих органоалюмоксанов были использованы в качестве связующего материала для изготовления образцов керамических форм для прецизионного литья деталей из титановых сплавов. Связующее представляет собой прозрачную жидкость от светло-желтого до оранжевого цвета. [2]

Алюмоиттриевое связующее является готовым связующим, не требующим какой-либо доработки в условиях литейного производства, в отличие от этилсиликата, использование которого требует проведения в литейных цехах сложной химической операции гидролиза.

Были проведены исследования кинематической вязкости алюмоиттриевого связующего с помощью вискозиметра ВПЖ-2. Результаты подтвердили высокую стабильность связующего по показателям кинематической вязкости (2-4 сст.) и сохранению свойств в герметично закрытой емкости при длительном хранении.

Термообработку керамических образцов проводили при различных температурах (900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1500). Установлено, что с повышением температуры прочность экспериментальных образцов значительно увеличивается.

Сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) совмещенной с энерго-дисперсионным анализатором (EDS) изучали морфологию поверхности и элементный состав термообработанных керамических образцов, полученных пиролизом при различных температурах и с различным мольным отношением Al:Y. Химический состав соответствовал основным элементам, присутствующим в используемых формовочных материалах: Al, Y, O.

Таким образом, были изготовлены опытные образцы высокотермостойких керамических форм алюмоиттриевого состава для высокоточного литья деталей из титановых сплавов.

Автор выражает особую благодарность в выполнении настоящей работы д.т.н., проф. Моисееву В.С. и в.н.с., д.х.н. Щербаковой Г.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №13-03-12014 и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части Государственного задания при проведении научно-исследовательских работ (код проекта 3087).

1. Производство фасонных отливок из титановых сплавов./Под ред. Глазунова С.Г., Неуструева А.А. - М.: Металлургия, 1998, с.

2. Пат. РФ 2451687. Способ получения иттрийсодержащих органоалюмоксанов / Г.И. Щербакова, П.А. Стороженко, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Воробьева М.И

Украина, Украинский государственный химико-технологический университет, Rita-Vorobyova@yandex.ru

Наноразмерные объекты, или, как их называют наночастицы, находят все больший спрос в таких быстро развивающихся видах человеческой деятельности, как микроэлектроника, катализ, биосенсоры и др [1]. Существует и постоянно расширяется спектр методов, которые используются для получения нано- и микрочастиц [2]. В первую очередь, следует назвать прямые методы механохимического дробления, конденсацию из газовой фазы, плазмохимические методы. Сюда же можно добавить процессы конденсации при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение. Способы,

использующие водную среду для синтеза (конденсационные методы), удобны, благодаря способности воды к солюбилизации различных ионов и стабилизирующих молекул. К ним относятся восстановление ионов металлов с помощью электромагнитного излучения, сонохимии или химических восстановителей. Анализ наработок отечественных и зарубежных ученых по данной проблеме свидетельствует, что на сегодняшний день, перспективным методом является радиационно-химическое восстановление (или окисления) ионов металлов в водных растворах, которое осуществляется ионными и радикальными частицами, генерируемых под действием ионизирующего излучения, плазмы [3]. Отдельные научные сообщества применяют последнюю преимущественно в газовой фазе, с этой целью применяют коронный, барьерный или искровой плазменные разряды.

Отдельное место среди плазмохимических разрядов занимает контактная неравновесная низкотемпературная плазма. Плазменный разряд (рис. 1) генерируется между электродом, находится в газовой фазе и поверхностью жидкости, в объеме которой находится второй электрод. Таким образом, химические превращения на границе раздела фаз обусловлены комплексным воздействием электрохимическим окислением-восстановлением; реакциями фотолиза, инициируемые, УФ-облучением; потоком заряженных частиц из газовой фазы на поверхность жидкой среды [4,5]. В результате действия КНП на водный раствор синтезируется значительное количество пероксидных и надпероксидных соединений, которые, как известно, обладают окислительными свойствами, и являются, необходимой составляющей конденсационного метода синтеза ноночастиц.

Учитывая выше сказанное, целью работы было разработка нового высокоэффективной плазмохимической технологии, направленной на получение наноразмерных неорганических соединений золота из водных растворов.

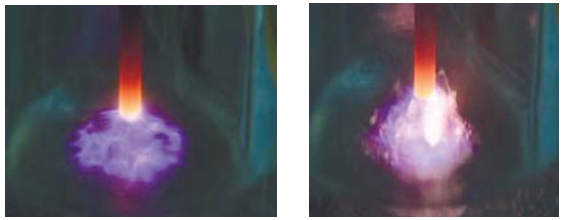


Рис.1. Действие контактной неравновесной плазмы на раствор во время «активации»

В работе экспериментально показана эффективность использования контактной неравновесной низкотемпературной плазмы как «инструмент» для синтеза коллоидных растворов частиц золота. Во время исследований использовали модельные растворы $HAuCl_4$ при определенной концентрации. Исследовано влияние концентрации соли золота и времени обработки растворов на эффективность получения коллоидных растворов наночастиц. Устновлено, что с помощь варьирования начальной концентрации соли $HAuCl_4$ в растворе, можно контролировать размер частиц нанозолота. Показано, что в растворах, синтезированных с использованием КНП, в области $\lambda \approx 300–315$ нм, что соответствует присутствия в системе гидрокомплексов Au(III), не наблюдается максимума поглощения и влияние плазмохимического разряда в течение 20 мин. является достаточным для образования в системе металлических частиц Au.

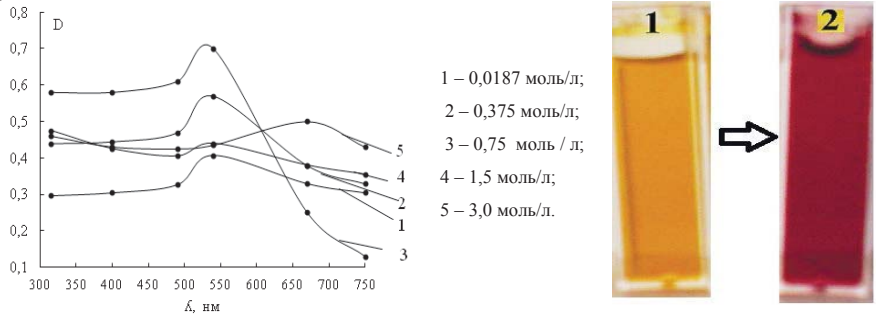


Рис.2 Спектры поглощения золей полученных с использованием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы в зависимости от концентрации $HAuCl_4$ 10^{-5} (I = 120мА, P = 0,8 МПа):

Цветовые переходы раствора золота под влиянием КНП: светло желтый → бесцветный → розовый → красный, свидетельствуют о синтезе наночастиц золота.

Показано влияние параметров работы установки (силы тока и давления) на соответствующий показатель. Установлено, что агрегатная устойчивость золей во времени, вероятно, в большей степени зависит от соотношения $HAuCl_4$ и восстановителя. В качестве последнего, как известно, при воздействии КНП в первую очередь является пероксид водорода, концентрация которого в растворе увеличивается при повышении продолжительности плазменной обработки.

Анализ полученных микрофотографий свидетельствует, что частицы синтезированных золей имеют преимущественно сферическую форму с размером 10-50 нм.

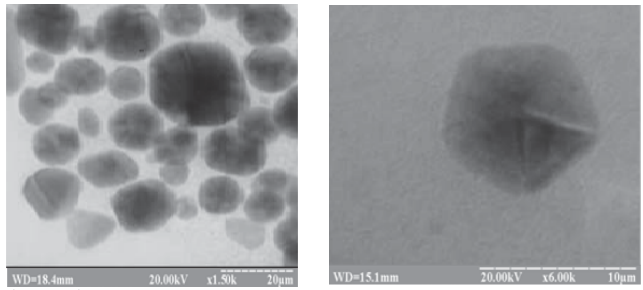


Рис.3. Микрофотография частиц золей золота, полученных с использованием контактной неравновесной низкотемпературной плазмы

Таким образом, можно сделать вывод, что КНП является эффективным способом синтеза наночастиц золота.

Литература

1. Дыкман, Л. А. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение / Л.А. Дыкман, В. А. Богатырев, В. А. Щеголев, Н. Г. Хлебцов. М.: Наука, 2008. — 320 с.

2. Vasil'ev, D.N. Eect of the Plasmon_Exciton Interaction on Optical Properties of Core_Shell Nanoparticles / D.N. Vasil'ev, E.S. Ko tsova, D.A. Chubich. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2010. – V. 37. P. 87–88.

3. Dieter Vollath Plasma synthesis of nanopowders / Dieter Vollath // Springer Science+Business Media B.V. – № 10. – 2008. – 39-57 C.

4. Пивоваров, А.А., Тищенко А.П. Неравновесная плазма: процессы активации воды и водных растворов / А. А. Пивоваров, А. П. Тищенко– Днепропетровск.: Грек, 2006. – 225 с.

5. Кравченко, А.В. Низкотемпературный плазменный электролиз: практика и теория / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пиваоваров, В. П. Пустовойтенко – Днепропетровск.: Акцент, 2013. – 229 с.

В работе принимали участие – аспирант НТУУ «КПИ» Воробьева В.И., Украина, г. Киев.

Научный руководитель – д.т.н., проф., ректор ГВУЗ «УГХТУ» Пивоваров А.А.

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В НАНОСОСТОЯНИИ

Гарбузова А.К.

Россия, ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», kafcmet@sibsiu.ru

Карбид титана - синтетический, сверхтвердый, тугоплавкий, износостойкий, жаропрочный, коррозионностойкий, химически инертный материал, который востребован в различных областях техники: для изготовления твердых сплавов, металлокерамического инструмента, жаропрочных изделий, защитных покрытий металлов, карбидосталей и др. Производство карбида титана в наносостоянии дает новые перспективы развития его применения, так например, в качестве нанодисперсных модифицирующих добавок.

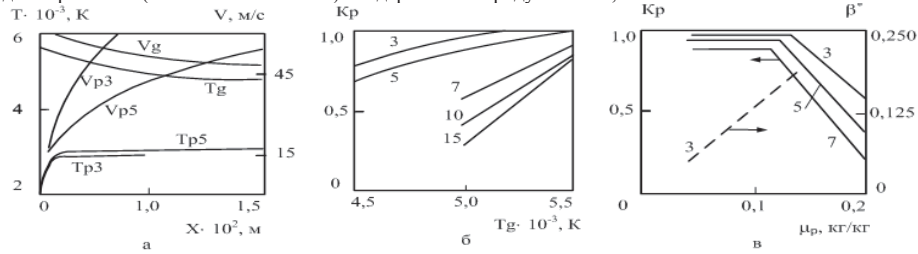
Для проведения синтеза карбида титана использовался промышленный плазмометаллургический комплекс, созданный СибГИУ и ООО «Полимет», в основе которого трехструйный прямоточный вертикальный плазменный реактор мощностью 150 кВт [1]. Данный комплекс наряду с реактором включает системы: шихтоподачи, электро-, газо-, водоснабжения, улавливания продуктов синтеза и вентиляции. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых плазмотрона ЭДП-104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Усовершенствованные конструкции плазмотронов, камеры смешения реактора, дозатора для малосыпучего высокодисперсного сырья, рукавного фильтра

непрерывного действия, защищены патентами РФ № 66877, 107440, 134916, 108319. Порошкообразное и газообразное сырье подается с помощью водоохлаждаемой фурмы в зону соударения плазменных струй, при этом формируется реакционная смесь заданного состава, осуществляется синтез и формирование нанодисперсных продуктов.

Проведено термодинамическое моделирование процессов синтеза с целью прогнозирования оптимальных параметров получения карбида титана, определения равновесных показателей процесса, оценки вклада газофазных реакций в процессы карбидообразования, обеспечивающих в условиях плазмометаллургической технологии эффективную переработку дисперсного сырья. В связи с использованием в процессах синтеза в качестве титансодержащего сырья – титана, оксида TiO_2, углеводородного сырья – метана и плазмообразующего газа – азота объектами исследования являлись системы C–H–N, Ti–O–C–H–N, Ti–C–H–N. Необходимые для анализа равновесные составы газообразных и конденсированных продуктов рассчитывались «константным методом», основанном на совместном решении следующих уравнений: закона действующих масс, материального баланса, суммарного числа молей газовой смеси, существования конденсированной фазы, закона Дальтона [2]. Расчёты выполнялись с использованием программы компьютерного моделирования высокотемпературных сложных химических равновесий «PLASMA» (ИХТТиМ СО РАН), имеющей встроенную базу данных продуктов взаимодействия для оксидо-, боридо-, карбидо- и нитридообразующих систем. При расчётах рассматривалась область температур 1000 – 6000 К при общем давлении в системе 0,1 МПа. Результаты термодинамических расчетов показали, что получение карбида титана возможно при температуре ниже 3500 К при всех соотношениях компонентов. По результатам термодинамического моделирования образование карбида титана термодинамически возможно по газофазной реакции с участием паров титана и циановодорода, т.е. по схеме «пар-кристалл», что позволяет прогнозировать возможность достижения его высокого выхода в реальных условиях синтеза.

Проведено модельно-математическое исследование взаимодействия дисперсного титансодержащего сырья с высоконагретым потоком газа в плазменном реакторе. Рассчитана степень испарения сырья для синтеза карбида титана в зависимости от энергетических параметров реактора, крупности, скорости ввода в плазменный поток и массовой расходной концентрации. Результаты исследования приведены на рис. 1, 2. Установлено, что при подводимой к реактору мощности 75 кВт достигается 100 %-ная степень испарения частиц титана крупности не более 10 мкм, диоксида титана не более 5 мкм [3].

Исследования проводились с привлечением метода планируемого эксперимента, позволяющего найти зависимость выхода (содержания) целевых продуктов от определяющих факторов в виде интерполяционных уравнений. В качестве модели выбран неполный квадратичный полином, учитывающий главные эффекты факторов и все двойные взаимодействия. В качестве выходных параметров взяты: для варианта I ($TiO_2 + CH_4 = TiC + CO_2 + 2H_2$) – содержание в продуктах TiC, TiO_2; для варианта II ($Ti + CH_4 = TiC + 2H_2$) - содержание в продуктах TiC, Ti.

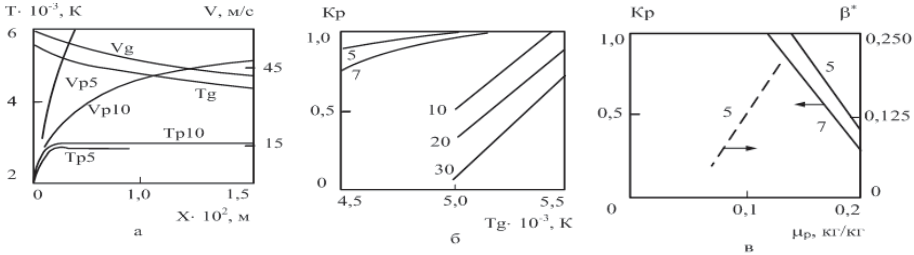


а) изменение среднемассовой температуры и скорости плазменного потока и частиц по длине реактора (N=75 кВт, G_g=9·10⁻³ кг/с)

б) влияние начальной температуры плазменного потока на степень испарения частиц

в) влияние массовой расходной концентрации на степень испарения частиц и долю энергии, переданной частицам (N=75 кВт, G_g=9·10⁻³ кг/с); 3,5,10,15 – размер частиц, мкм

Рис. 1. Гидродинамические и энергетические режимы переработки диоксида титана в трёхструйном прямоточном реакторе



а) изменение среднемассовой температуры и скорости плазменного потока и частиц по длине реактора (N=75 кВт, G_g=9·10^{-3} кг/с)

б) влияние начальной температуры плазменного потока на степень испарения частиц;

в) влияние массовой расходной концентрации на степень испарения частиц и долю энергии, переданной частицам (N=75 кВт, G_g=9·10^{-3} кг/с).

Рис. 2. Гидродинамические и энергетические режимы переработки титана в трёхструйном прямоточном реакторе

Сырьевые материалы для реализации технологии выбраны на основании результатов термодинамического и кинетического моделирования процессов плазменного синтеза карбида титана. Оптимальным технологическим вариантом синтеза является карбидизация титана. В связи с этим, в качестве титансодержащего сырья использовался титан металлический марки ПТМк, в качестве карбидизатора - природный газ (до 96% CH_4), плазмообразующего газа – технический азот (ГОСТ 9293-74, изм.).

Определены оптимальные значения технологических факторов и допустимые пределы их изменения, а также основные характеристики карбида титана: титансодержащее сырье крупностью 5 мкм; количество карбидизатора 120-140% от стехиометрически необходимого; начальная температура плазменного потока 5400 К; температура закалки 2600-2800 К; выход карбида титана 92,0 %масс.; производительность 3,7 кг/ч; удельная поверхность 33000-35000 м^2/кг; размер частиц 34-36 нм; ограненная кубическая форма частиц.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н., профессору Г.В. Галевскому, д.т.н., профессору В.В. Рудневой за оказанную помощь в выполнении работы.

Список литературы:

1. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.] – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 344с.

2. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник / А.Л. Сурис. – М.: Металлургия, 1985. – 568 с.

3. Руднева В.В. Модельно-математическое исследование режимов эффективной переработки дисперсного сырья в плазменном реакторе/ В.В. Руднева, Г.В. Галевский, Е.К. Юркова // Известия вузов. Черная металлургия. – 2007. - №5. – С.52-55.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА ДЛЯ КЕРАМИКИ

Гасими М.С.

Россия, ИМЕТ РАН, msgasimi@gmail.com

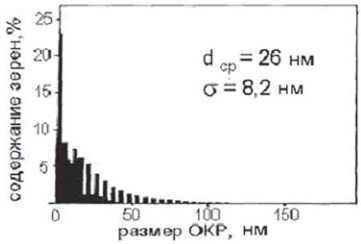
Введение. В настоящее время в мировой практике производства изделий из конструкционной и функциональной керамики в качестве исходного сырья используют порошки с минимальным размером частиц и высокой удельной поверхностью – ультрадисперсные порошки. Это обусловлено высокой активностью тонкодисперсных порошков в процессе спекания. Однако высокая удельная поверхность нанопорошков является причиной присутствия в ультрадисперсном сырье многочастичных образований – агломератов. Причем образующаяся в нанопорошках агломерированная структура крайне неоднородна и практически не поддается дезинтеграции с помощью известных методов измельчения. Присутствие в порошках агломератных образований влечет за собой локальную неоднородность упаковки частиц в отформованных для дальнейшего спекания порошковых заготовках и невысокому качеству получаемого из них материала.

Альтернативой ультрадисперсным являются наноструктурированные порошки. Вследствие относительно крупного размера и правильной формы индивидуальных частиц они избавлены от главного недостатка нанопорошков – склонности к агломерации. В то же время, несмотря на относительно крупный размер частиц, они сохраняют высокий потенциал к спеканию, Все это делает такие порошки привлекательными для использования в практической технологии.

Одним из методов получения порошков с наноструктурой является метод распылительного пиролиза. Метод известен давно, чаще всего его используют для получения порошков керамики конструкционного назначения на базе оксида циркония. Кроме того, проявляется активный интерес к применению этого метода и для других оксидных материалов Y2O3, алюмо-магниевой шпинели, титаната бария оксида висмута, γ-Al_2O_3, алюмо-иттриевого граната и др.

Исходным сырьем для получения порошков служат водорастворимые (или растворимые в органических жидкостях) соединения, содержащие набор компонентов, требующихся для синтеза порошкового материала с необходимым элементным и фазовым составом. Рабочие растворы преобразуются в газовую взвесь капель микронного размера с помощью генератора аэрозолей. Из генераторов, применяемых для получения аэрозолей с микронным размером капель, наиболее подходящим является ультразвуковой генератор. Образование порошковых частиц происходит при пиролизе капель аэрозоля, транспортируемого через горячую зону проходного реактора. При этом газ – носитель аэрозоля – еще выполняет и функцию активного компонента реакции. Порошки, прошедшие синтез, поступают в сборник, обычно сконструированный на принципах оборудования для очистки газов от пыли. К достоинствам метода следует отнести простоту регулирования характеристик получаемого порошкового сырья как по дисперсности, так и фазовому составу частиц порошка. Первое достигается путем варьирования концентрации компонентов в рабочем растворе, второе – за счет изменения температуры горячей зоны реактора, скорости потока газа-носителя-реагента и состава газовой смеси.

Первоначальный интерес к порошкам, получаемым пиролизом аэрозолей (далее – аэрозольные порошки), был вызван уникальным комплексом их характеристик. Частицы имеют сферическую форму, обладают узким распределением по размеру, и мы наблюдали полное отсутствие в получаемом продукте прочных многочастичных образований – агломератов. Последнее обстоятельство весьма ценно с точки зрения практической технологии керамики, поскольку отпадает потребность в применении традиционных подготовительных операций производственного цикла (помол, гранулирование и т.п.). Тем не менее крупный размер порошковых частиц (1–3 мкм) по сравнению с порошками наноразмерной дисперсности (0.03–0.05 мкм) вроде не сулит успеха в их практическом использовании, поскольку дисперсность кардинальным образом влияет на активность порошкового сырья в операции спекания. Используя экспериментальные данные, можно выполнить оценку увеличения интегального массопереноса в порошковой системе внутричастичных границ. На рис. 1 представлено распределение по размерам внутричастичных зерен в порошках со средним размером частиц 0.8 мкм. Это распределение получено с использованием рентгеновской методики определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Из полученного распределения видно, что величина внутричастичных фрагментов (поликристаллических зерен) лежит в наноразмерной области. Подсчитанный средний размер внутричастичных зерен составил 26 нм.



Образцы для изучения кинетики спекания приготавливали методом водного шликерного литья в виде таблеток диаметром 30 и высотой 3 мм.

В данной работе продемонстрированы отличия в механизме процесса спекания порошков из наноструктурированных частиц и ультрадисперсных с монокристальной структурой. Показано, что известный постулат физической теории спекания о том, что порошки с частицами меньшего размера спекаются более активно, для порошков с внутренней наноструктурой напрямую не действует. В

подобных порошках большее значение приобретает структурный фактор, которым можно управлять путем выбора режимов синтеза. Такие свойства наноструктурированных аэрозольных порошков позволяют рассматривать их в качестве альтернативы ультрадисперсным.

Формируя должным образом внутреннюю структуру частиц, можно целенаправленно влиять на будущие механические характеристики спеченных материалов, получая керамику с размером зерна менее размера исходных порошковых частиц. Такой подход можно с успехом использовать для создания качественной конструкционной и функциональной керамики, а также композитов на их основе.

Поддержано грантом РФФИ 12-08-00318.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Гребенников И.С.

Россия, НИТУ МИСиС, da_prorabinho@mail.ru

Как известно, магнитные наночастицы являются одними из широко используемых материалов в биомедицине, в частности, для лечения онкологических заболеваний. Наиболее подходящими материалами для медицинских применений, благодаря своим физическим свойствам и достаточно низкой токсичностью, являются нанопорошки оксидов железа. Тем не менее, одной из проблем, на сегодняшний момент, является получение наночастиц заданных размеров и свойств, что позволит определить возможности их применения, будь то целенаправленная доставка лекарственных средств, контрастные материалы для магниторезонансной томографии, магнитная гипертермия и др.

Для решения указанной проблемы в данной работе был проведен комплексный анализ нанопорошков оксидов железа дисперсности от 10 до 85 нм, полученных различными химическими методами.

Фазовый состав нанопорошков определяли методом рентгеноструктурного анализа. Размеры и форму наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Структурный анализ проводился с помощью рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии. Также были измерены магнитные свойства на вибрационном магнетометре при комнатной температуре.

По результатам проведенных исследований установлено, что нанопорошки, полученные различными химическими методами, размером от 10 до 85 нм представляют собой гетерогенную слоистую структуру с чередованием, по мере продвижения к поверхности частицы, фаз магнетита-маггемита-гетита, в которых доля маггемита-гетита уменьшается по мере увеличения среднего размера частиц, а в порошках размером более 30 нм фаза гетит отсутствует.

Нанопорошки, полученные методом соосаждения, содержат равноосные частицы со средним размером около 10 нм. Измерение магнитных свойств порошков показало, что для них характерно преобладание доли суперпарамагнитных наночастиц.

Нанопорошки, полученные методом осаждения, состоят из более крупных и ограненных частиц со средним размером около 25 нм. Этот порошок демонстрирует магнитотвердые свойства.

Нанопорошки, полученные методом старения, состоят из ограненных частиц в виде неравноосных пластинок со средним размером от 60 до 85 нм. Этот порошок также демонстрирует магнитотвердые свойства.

Выявленные различия структуры и закономерностей изменения магнитных свойств исследованных нанопорошков на данный момент активно обсуждаются.

Работа выполнена под научным руководством ст. преп. Салихова С.В.

Автор выражает свою признательность заведующему кафедрой наноматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева проф., чл.-корр. Юртову Е.В. и сотруднице этой кафедры, к.х.н. Мурадовой А.Г. за предоставленные для исследования образцы и плодотворное обсуждение полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ОБРАБОТКИ

Григоренко А.В.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, presss29@gmail.com

Отсутствие эффективных и экологически чистых технологий получения α-оксида алюминия (корунда) высокой чистоты в определенной мере сдерживает развитие таких направлений технологического развития нашей страны, как оптическая и полупроводниковая промышленности, квантовая электроника, энергетика, приборостроение и др. Корунд высокой чистоты используется, например, для получения высококачественной оптической керамики, монокристаллического алюмо-иттриевого граната и лейкосапфира. Последний в свою очередь имеет широкую область применения, например, производство светодиодов, подложек микросхем, лазерных диодов, имплантов и искусственных суставов, микроскальпелей, защитных стекол, ювелирных изделий и др. Корунд высокой чистоты используется при изготовлении огнеупорных изделий, применяемых в производстве особочистых материалов. Пористые и высокочистые материалы на основе оксидов алюминия находят применение в таких областях, как производство катализаторов и сорбентов. Материалы, созданные на основе высокочистого корунда, отличаются термостойкостью, абразивной устойчивостью, обладают высокими показателями светопропускания в УФ- и ИК-области спектра, что делает их незаменимыми для использования в твердотельных лазерах и оптических приборах.

Особый интерес в последнее время направлен на производство из корунда высокой чистоты искусственных сапфиров служащих сырьем для производства светодиодных источников света. В условиях жесткого ограничения по потреблению энергии не только в промышленности, но и повседневной жизни, все большее распространение получают светодиодные источники света. Высокая надежность, большой срок службы и малое энергопотребление делают их лидером среди перспективных источников света. Для возрастающего производства светодиодов требуется все большие объемы выпуска высокочистого корунда с заданными физическими свойствами.

Цель работы - разработка технологии получения и исследование химической чистоты α-оксида алюминия (корунда) – сырья для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по получению и изучению корунда высокой чистоты путем комплексной технологии, включающей в себя технологию гидротермального окисления алюминия с получением промежуточного продукта – бемита, его гранулирования, исключающую внесение дополнительных примесей, а также технологию термической обработки бемита и кальцинации корунда.

В результате исследований была разработана лабораторная технология получения корунда чистотой до 99,995 весовых.

Степень внедрения – оформлена заявка на технологию получения корунда высокой чистоты (Заявка на патент на изобретение № 2012153374. Способ получения корунда высокой чистоты) и получен патент на установку, являющуюся частью технологического комплекса по получению корунда высокой чистоты (Патент РФ на полезную модель № 132433. Экспериментальная когенерационная энергетическая установка, 2013).

Концепция разработки технологии получения корунда высокой чистоты:

- гидротермальное окисление алюминия с получением качественного промежуточного продукта - бемита (γ-AlOOH);
- изготовление из промежуточного продукта сырья с различными гранулометрическими свойствами (порошок, «крек», гранулы);
- изготовление из бемита непосредственно корунда высокой чистоты нагреванием до определённых температур;
- соблюдение безопасности производства и экологии;
- простота и надёжность эксплуатации;
- применение передовых средств АСУ и К;
- оптимальное сочетание массогабаритных характеристик и термодинамических параметров процесса.

Технологическая схема получения корунда высокой чистоты представлена на рис. 1 и состоит из следующих составных частей:

1 - Блок гидротермального окисления алюминия до бемита.

2 - Блок осушки промежуточного продукта.

3 - Блок грануляции бемита.

4 - Блок термической обработки бемита и получение корунда высокой чистоты.

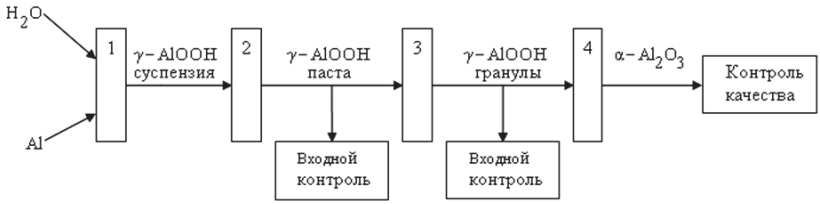


Рис. 1

Благодарю Амбаряна Г.Н., Лисицина А.В., Власкина М.С., Школьникова Е.И., Жука А.З. за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Côté M., Caudron G., Tanguay J. High-purity alumina (hpa) market potential and orbite's competitive advantages. In: Orbite, editor.2012.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДСК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВИСКЕРНЫХ СТРУКТУР

Грызунов А.М.

Россия, Тольяттинский государственный университет, agshmit@gmail.com

Вискерные структуры впервые были открыты в 40-х годах прошлого столетия при обследовании станций на оловянных припоях, соединяющих радиосхемы. При повышенных температурах (400°С) аналогичные вискеры растут на слоях никеля, меди, золота, железа, серебра и других металлов. Особенный интерес к ним был вызван высокой механической прочностью, которая объясняется высоким структурным совершенством.

Катализаторы на основе меди широко применяются в промышленности. Например, такие катализаторы используют в процессах окисления метанола, получения формальдегида, ацетона, синтезе метанола и т. п. Более 70% всех химических превращений веществ, а среди новых производств более 90% осуществляется с помощью катализаторов. Перспективными являются катализаторы на основе меди, нанесенные на сетчатые носители и обладающие развитой поверхностью, в частности, в виде нановискерных структур из оксида меди (II) [1].

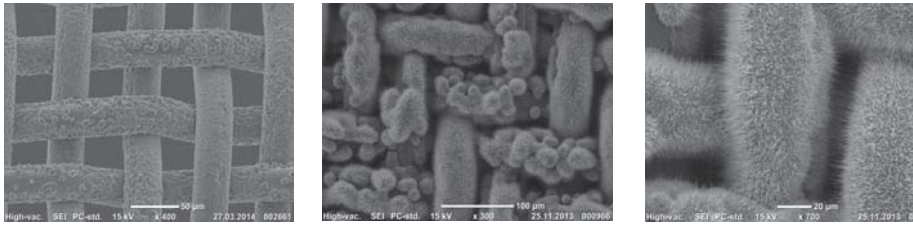
В настоящее время ведутся интенсивные работы по получению и изучению свойств частиц с развитой поверхностью. Они обладают особыми физическими и химическими характеристиками и могут иметь широкую область применения в химической промышленности. Так, например, в работе [1] показано возможное применение в качестве катализаторов икосаэдрических частиц с развитой поверхностью. Поэтому поиск методов создания развитой поверхности у нано- и микрочастиц металлов, является актуальным.

Известно, что рост вискеров зависит от условий термической обработки: температуры и времени отжига, а также атмосферы отжига [2].

В данной работе показаны возможности дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для ускорения подбора технологических режимов получения вискерных структур на поверхности медных электролитических покрытий, состоящих из икосаэдрических малых частиц (ИМЧ).

Особенность таких ИМЧ состоит в том, что они обладают 6 осями симметрии 5-го порядка, имеют структуру, содержащую частичные дисклинации и обрывающиеся на них двойниковые границы. В таких частицах всегда есть большая запасенная внутренняя энергия, которая сильно зависит от размеров самих частиц. Релаксация запасенной энергии может быть осуществлена разными способами, но очень информативным с точки зрения применения метода ДСК является релаксация запасенной энергии ИМЧ в температурных полях. Метод ДСК позволяет исследовать и определить различные структурные превращения, происходящие в исследуемых объектах при различных температурных воздействиях.

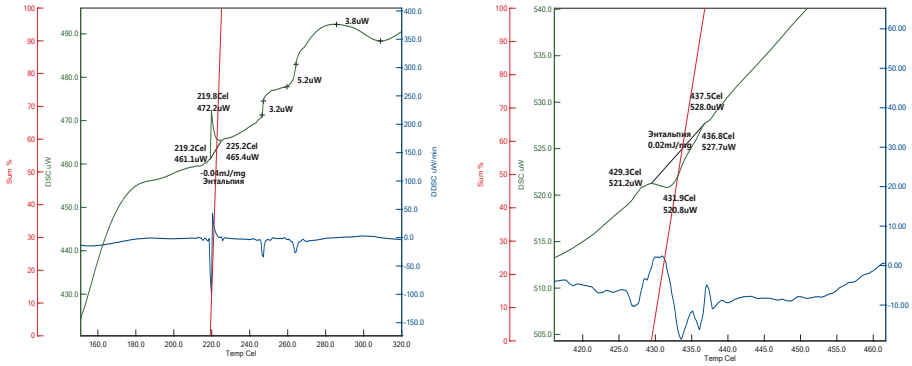
На на сетчатый носитель из стали 12Х18Н10Т с помощью потенциостата-гальваностата типа «Эллинс» методом электроосаждения в потенциостатическом (или гальваностатическом) режиме наносится слой из медных ИМЧ (рис. 1 а). Затем из сетки с медным осадком вырезается образец с целью выявления особенностей тепловыделения или теплопоглощения медных ИМЧ в процессе нагрева до определенных температур. Для этого использовали дифференциальный сканирующий калориметр EXSTAR DSC7000.



а б в

Рис.1. Вид подложки в виде сетки с электроосажденными ИМЧ до (а) и после (б,в) термообработки

На рис. 2 показаны кривые ДСК, полученные при анализе сетчатого носителя с нанесенными на него медными ИЧМ, испытанного в температурном диапазоне от комнатной температуры до 700°С. При исследовании образца использовали азот.



а б

Рис. 2. Графики исследования сетчатых носителей на ДСК, с пиками при 220°С и 430°С соответственно.

Для подтверждения результатов анализа ДСК для отжига образцов с медными ИЧМ были выбраны следующие температуры: 430 °С (соответствующая пику на кривой ДСК), 220°С.

Отжиг образцов проводили в муфельной печи ПМ-700п в кислородсодержащей атмосфере.

В данной работе методом электроосаждения и последующей термообработки были получены нановискерные структуры CuO диаметром 30÷100 нм и длинной 5÷15 мкм с поверхностной концентрацией порядка 10^{10} см$^{-2}$.

Таким образом, использование метода ДСК был подобран оптимальный режим термообработки электролитической меди с целью получения вискерных структур. Методом электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа было показано, что вискеры являются нитевидными нанокристаллами оксида меди CuO.

Автор выражает благодарность научному руководителю Абрамовой А.Н. за помощь в проведении исследовательской работы и подготовке данной статьи.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО “Тольяттинский государственный университет”, договор № 14.B25.31.0011

Список литературы:

1. Викарчук А.А., Романов А.Е. Физические основы получения принципиально новых катализаторов на основе меди / Фундаментальные проблемы современного материаловедения 2014. Т. 11№ 1. С. 87-98.

2. Абрамова А.Н., Дорогов М.В., Vlassov S., Kink I., Романов А.Е., Викарчук А.А. Нитевидные нанообъекты на основе меди: методика получения, особенности структуры и свойства/ Сборник материалов конференции XXI Петербургские чтения по проблемам прочности - СПб.: Соло, 2014. С.75-77.

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Fe-Co-Ni

Датий К. А.

Россия, Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, zaharov@kemsu.ru

В макроразмерном состоянии сплавы Fe–Co–Ni хорошо изучены, комплексные же исследования наноструктурных порошков этой системы, получаемых химическим методом отсутствуют. В то же время наноструктурированные металлические порошки (НМП) системы Fe–Co–Ni весьма интересны как в техническом, так и в научном отношениях. Возможности их применения основаны прежде всего на особенностях магнитных свойствах, которые изменяются в широких пределах при варьировании химического и фазового составов НМП, дисперсности и формы слагающих их кристаллитов. Ввиду изложенного наноструктурированная система Fe-Co-Ni была выбрана в качестве объекта исследования и проведено комплексное ее исследование.

Изучены фазовые составы, формо-размерные характеристики частиц, химический состав и термостимулируемые процессы на их поверхности, магнитные свойства системы, а также распределение элементов по глубине частиц. Предложена вероятная схема протекания основной реакции получения при восстановлении гидразингидратом в щелочной среде смесей водных растворов солей металлов. Для уточнения схемы синтеза получали промежуточные продукты (гидроксиды металлов), при их совместном и раздельном осаждении.

Из анализа полученных дифрактограмм видно, что при совместном осаждении формируются смешанные гидроксиды без признаков оксидных фаз; при раздельном осаждении- присутствуют рефлексы Fe_3O_4 (45 и 55°) и гидроксиды не являются смешанными, а представляют собой оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ) (рис. 1).

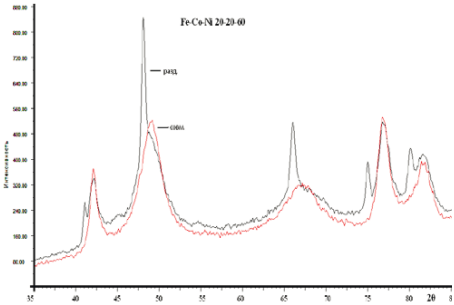


Рис. 1. Дифрактограммы совместно и раздельно осажденных гидроксидов

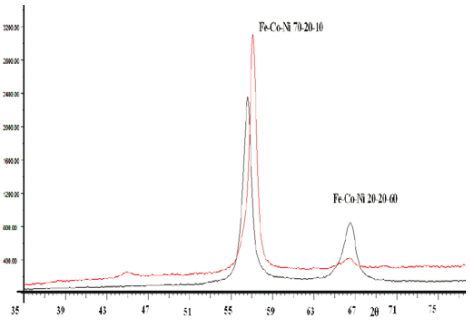


Рис. 2. Дифрактограммы металлов восстановленных из раздельно осажденных гидроксидов

Серия проведенных экспериментов была направлена на уточнение возможности получения твердых растворов из раздельно-осажденных ОГФ (рис. 2). Показана возможность формирования твердого раствора из раздельно осажденных гидроксидов. Отсутствие оксидно-гидроксидных фаз говорит о рентгенографической чистоте получаемого металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант мол_а_№ 14-03-31648 и Министерства образования и науки РФ госзадание № 2014/64.

Выражение благодарности: чл.-корр РАН, д.х.н. Захаров Ю. А., к.х.н. В.М. Пугачев

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ШИХТЫ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА МОРФОЛОГИЮ ПОРОШКА КАРБИДА ХРОМА

Дюкова К.Д.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, dyukova_kx701@mail.ru

Высокодисперсные порошки тугоплавких материалов широко используются в современной промышленности в качестве покрытий, легирующих компонентов или в процессах порошковой металлургии. Высший карбид хрома – тугоплавкое соединение, сочетающее такие свойства как: высокая твердость, высокая теплопроводность, хорошая коррозионная стойкость. Используется в

качестве покрытий, компонентов керметов [1,2,3], катализатора для органического синтеза и ингибитор роста зерна в W-Co сплавах [4,5].

Относительно несложным способом получения карбида порошка хрома является карботермический метод [1,6]. Предварительная обработка исходных реагентов позволяет получать частицы размером не более 10 мкм.

Целью данной работы было исследование влияния параметров механоактивации на стадии смешения шихты для получения высшего карбида хрома на морфологию получаемых частиц.

Шихта для синтеза образцов карбида хрома готовилась по стехиометрии из порошков оксида хрома и нановолокнистого углерода. Углеродный материал был получен при каталитическом пиролизе метана [7]. Шихта смешивалась в шаровой мельнице с различными параметрами (ускорение шаров в диапазоне 15-20g и время перемешивания 2-10 мин). Отношение массы загрузки к массе шаров составляло 4:150. Температура синтеза составляла 1300 °C, время – 30 мин для всех образцов.

Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионного анализа и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

По данным рентгенофазового анализа установлено, что с увеличением ускорения шаров в процессе перемешивания, превращение реагентов происходит более полно, продукт синтеза однофазный – Cr_3C_2. На спектрах образцов с более низким значением ускорения (17,5g) наблюдаются небольшой пик (обозначен *), соответствующий фазе Cr_7C_3 (рис. 1). Остальные пики этой фазы накладываются на рефлексы фазы Cr_3C_2. Для образцов смешанных при ускорении 15g на дифрактограммах помимо фазы Cr_7C_3 присутствуют пики, соответствующие оксиду хрома (Cr_2O_3), обозначены ♦. То есть значения ускорений шаров 17,5g и 15g являются недостаточными для повышения их реакционной способности.

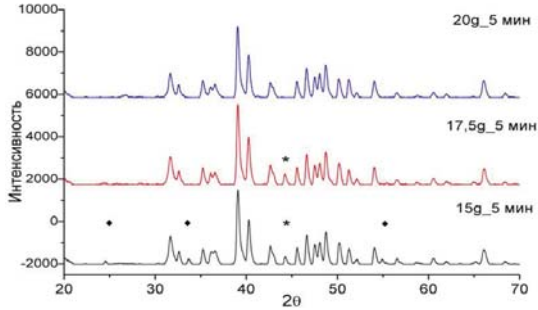


Рис. 1. РФА-спектры исследуемых образцов, полученных при различных ускорениях шаров (15g, 17,5g, 20g) и продолжительности активации 5 мин.

Также установлено, что увеличение продолжительности механоактивации не оказывает значительного влияния на фазовый состав получаемых продуктов. Так, для образцов, которые подвергались активации при 20g, увеличение продолжительности с 2 мин до 5 мин приводит к исчезновению пиков, соответствующих фазе Cr_7C_3. Дальнейшее увеличение продолжительности с 5 до 10 мин не оказывает влияния на фазовый состав образца, но полуширина рефлексов значительно уменьшается. Для образцов смешанных при ускорении шаров 17,5g, продолжительность смешения также не оказала влияния на фазовый состав – на всех дифрактограммах полученного карбида хрома присутствовал пик, соответствующий фазе Cr_7C_3.

Результаты энергодисперсионного анализа (рис. 2) также качественно подтверждают, что ускорение шаров мельницы 15g (при прочих равных параметрах) является недостаточным для достижения необходимой степени активации компонентов шихты, вследствие чего в образце остается непрореагировавший оксид хрома, о чем свидетельствут содержание кислорода в образце на уровне 2 ат %. Образцы, полученные при обработке с ускорениями 17,5 и 20g, содержат только углерод и хром.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что с увеличением ускорения шаров при обработке шихты наблюдается рост размеров отдельных частиц от 1-2 мкм (15g 10 мин) до 2-4 мкм (20g 10 мин). Однако, самые крупные частицы (3-5 мкм) характерны для образца с ускорением шаров 17,5g.

Стоит отметить, что частицы образца, полученного смешением шихты при ускорении 20g в течение 10 мин, образуют плотную структуру - агрегаты. То есть такая обработка исходной шихты приводит к формированию хорошего контакта фаз. Вероятно, для этого образца возможно снизить

температуру синтеза.

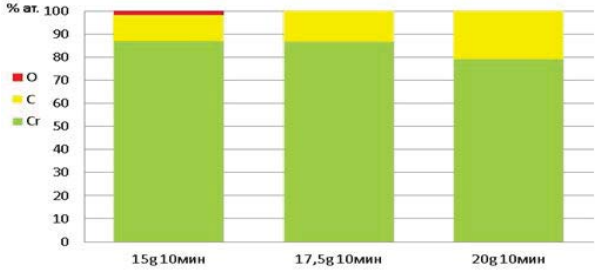


Рис. 2. Результаты энергодисперсионнго анализа

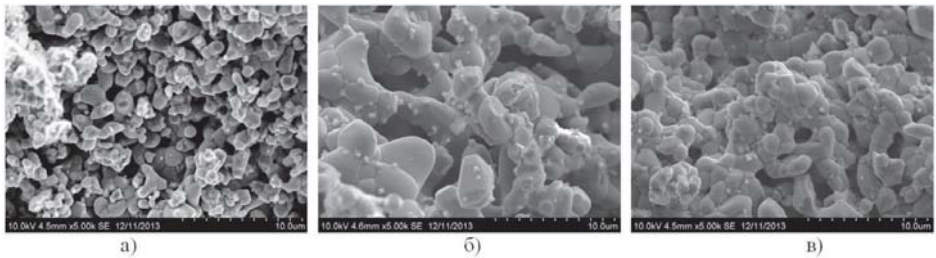


Рис. 3. Снимки РЭМ образцов, смешанных при параметрах: а) 15g 10 мин;
б) 17,5g 10мин; в) 20g 10 мин

По результатам работы установлено, что применение механической обработки исходной шихты для синтеза порошка карбида хрома позволяет получать однофазные мелкодисперсные порошки. Размер получаемых частиц составил 2-4 мкм. Выявлено, что ускорение шаров при обработке оказывает большее влияние на фазовый состав получаемых образцов, чем изменение продолжительности механоактивации. Из полученных данных можно заключить, что обработка шихты при ускорении шаров 20g в течение 5-10 мин позволит снизить температуру синтеза.

Литература:

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений/ Под. ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. 928 с.

2. Francis D. Catching up to Nanotechnology, Mechanical Engineering. 2000, №7 p. 34

3. Самсонов Г.В., Тугоплавкие соединения: Справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с

4. Jonathan Ellis, Michael Haw Materials World, Vol. 5 No. 11, pp. 136-37, November 1997

5. Харламов А.И., Кириллова Н.В. Каталитические свойства порошков тугоплавких соединений переходных металлов. Карбиды и нитриды. Порошковая металлургия, 1983, № 2, с. 55 – 67

6. Алексеев А.Г., Бовкун Г.А., Болгар А.С. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений справ/ А.Г. Алексеев, Г.А. Бовкун, А.С. Болгар; под ред Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлругия, 1986

7. Kuvshinov G.G., MogilnykhYu.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Particularity of filamentous carbon formation in CH4 decomposition on Ni - containing catalysts. Carbon 1998; 36(1):87-99

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Крутскому Юрию Леонидовичу и научному консультанту к.т.н. Баннову Александру Георгиевичу.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕССОВОК ИЗ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ ПОРОШКОВ ЦИНКА И СЕРЫ

Евстратов Е.В.

ИМЕТ РАН, evev@ultra.imet.ac.ru

Введение. Твердофазные реакции при ударно-волновом воздействии вызывают повышенный интерес. Такие реакции наблюдаются в смеси порошков цинка и серы., но основной вопрос связан с характерным временем этого превращения. Для исследования закономерностей поведения состава смеси цинка и серы при ударно-волновом воздействии наибольший интерес представляет

исследование влияния дисперсности цинка на ударную сжимаемость смеси, что позволит выяснить возможность и условия протекания реакции за ударным скачком. Целью работы было отработка технологии получения прессовок из дисперсной однородной механической смеси порошков цинка и серы.

Материалы и методика эксперимента. Определение фазового состава порошков проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с математической обработкой полученных результатов и использованием информации каталога данных ASTM. Определение удельной площади поверхности $S_{уд}$ проводили по низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (метод БЭТ) на установке ГХ-1.

Готовили материал, состоящий из механической смеси одного моля цинка (65,37 г) и одного моля серы (32,06 г). Мокрый размол порошков проводили в планетарной мельнице АГО-2С при скорости вращения барабана 1085 об/мин. Для разрушения и более равномерного перемешивания смеси применили обработку ультразвуком на УЗДН-А. Образцы прессовали на гидравлическом прессе П-250 в цилиндрических матрицах с внутренним диаметром 12, 15 и 27 мм методом одностороннего прессования. Внутреннюю поверхность матрицы смазывали стеаратом цинка. Плотность прессовок определяли расчетным путем.

Результаты исследований и их обсуждение. Частицы цинка и серы, в сухом виде, легко образуют микроагломераты. При обработке, суспензии порошка цинка в спирте или другом органическом растворителе ультразвуком, агломераты разрушаются на наночастицы. Отдельные частицы имеют неправильную форму.

Длительность смешения порошков - 3,5 часа. Результаты рентгеновских исследований этой механической смеси порошков показали наличие только фаз цинка и серы (рис.1).

Обработка смеси в УЗДН проводилась после мокрого размола в спирту в интервале от 3 до 10 мин. На фотографии видно более однородное смешение. Также проведено исследование химического состава образцов и топограммы распределения.

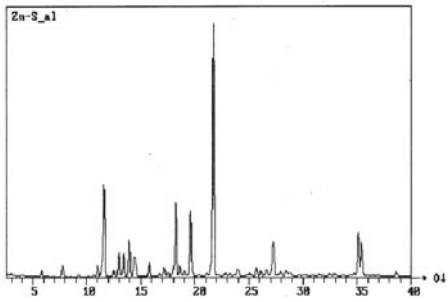


Рис.1. Рентгенограмма механической смеси порошков цинка и серы.

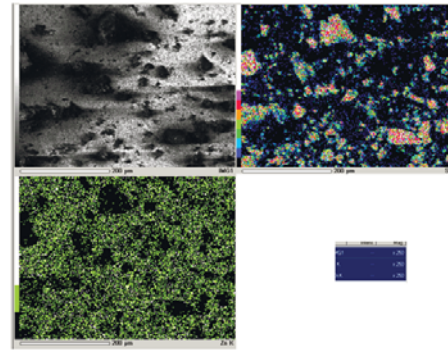


Рис. 2. Топограмма распределения Zn и S.

Выводы. Отработана технология смешения нанопорошков цинка с серой.

Отработана технология мокрого смешения нанопорошков цинка с серой, позволяющая получать однородные смеси порошков. Для улучшения перемешивания смеси в спирте и разрушения конгломератов применена технология обработки ультразвуком.

Научный руководитель работы – Алымов М.И.

Литература

1. Физические величины. Справочник под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М., Энергоатомиздат, 1991, С. 1232.

2. Физико-химические свойства окислов. Самсонов Г.В. и др. Справочник. М., Металлургия, 1969, 456 с.

3. Нестеренко Н.А. и др. О зависимости качества смесей порошков железа и серы от продолжительности перемешивания. Порошковая металлургия, 1972, № 2, с. 88-90.

ВИБРАЦИОННОЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЕ СТЕКЛОМАССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Ерин Д.Ю.

Москва, Научный центр волоконной оптики РАН, erindmitrii@mail.ru

Метод получения заготовок для волоконных световодов с помощью бестигельного наплава шихты представляет большой интерес и в настоящее время интенсивно исследуется. К сожалению, он обладает рядом недостатков, один из которых – трудность введения в состав стекла легколетучих элементов и их соединений, например фосфора. В то же время солегирование кварцевого стекла фосфором и алюминием позволяет понизить его показатель преломления, что представляет особый интерес при изготовлении активных волоконных световодов с большим полем моды. Эту проблему оказалось возможным решить, использовав в качестве легирующей добавки фосфат алюминия $AlPO_4$.

В данной работе использовалась модификация методики получения заготовок волоконных световодов типа «powder-in-tube». Особо чистые порошки SiO_2 и $AlPO_4$ с размерами частиц 200 мкм и 1 – 5 мкм, соответственно, перемешивались в сухом виде в соотношении, необходимом для получения легированного кварцевого стекла с содержанием 2 at% Al и 2 at% P. Полученная смесь засыпалась в канал тонкостенной трубы из высокочистого синтетического кварцевого стекла. После выжигания возможных органических включений и проведения частичной осушки, она спекалась с помощью пропан-кислородной горелки на вертикальном стеклодувном станке. Для улучшения оптических характеристик полученный материал подвергался вибрационному воздействию для интенсификации процессов [1].

Анализ полученного материала с помощью сканирующего электронного микроскопа показал достаточно однородное распределение легирующих элементов. Из-за частичного растворения опорной трубы в легированном материале измеренные концентрации алюминия и фосфора составили 1.85 at% и 1.8 at%, соответственно. Показатель преломления полученного материала оказался на уровне нелегированного кварцевого стекла.

Для создания световедущей структуры на участок стержня из легированного материала с наилучшим качеством жакетировалась оболочка с пониженным относительно нелегированного кварцевого стекла показателем преломления (приблизительно $\Delta n = -0{,}0013$). Из изготовленных преформ на вытяжной башне было вытянуто несколько одномодовых волоконных световодов в полимерном покрытии с внешним диаметром 125 мкм и длиной около 200 метров и измерены их оптические характеристики.

В заключении, использование фосфата алюминия как легирующей добавки к кварцевому стеклу показало свою эффективность.

Соавторы работы - В.В. Вельмискин, О.Н. Егорова, С.Л. Семенов, Е.М. Дианов.

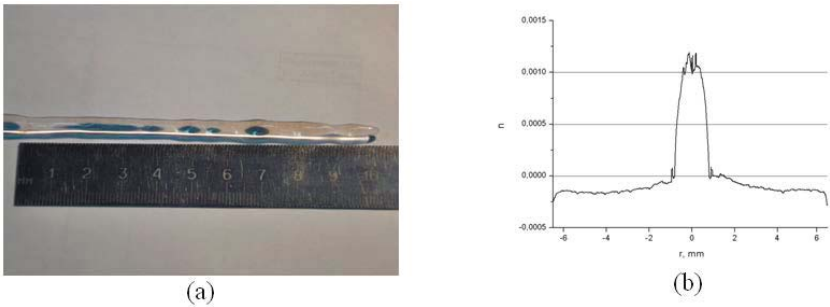


Figure 1. View of sintered doped rod (a) and refractive index profile of optical fiber preform (A cladding with depressed refractive index relatively undoped silica) (b)

[1] V.V. Velmiskin et al, “Active material for fiber core made by powder-in-tube method: Subsequent homogenization by means of stack-and-draw technique” Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 8426 doi: 10.1117/12.922188 (2012).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Казбанова А.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, lab9team@rambler.ru

Материалы на основе различных полиморфных форм диоксида циркония широко применяются в передовых областях техники благодаря их высокой термической стабильности, механической прочности и уникальным свойствам поверхности. Особый интерес вызывают высокотемпературные модификации ZrO_2 (тетрагональная и кубическая), которые эффективно используются при получении конструкционных и ионообменных материалов, селективных адсорбентов и компонентов гетерогенных катализаторов. Возможность создания функциональных материалов со столь различными свойствами базируется, прежде всего, на легировании основной фазы добавками, стабилизирующими метастабильные модификации, которые представляют наибольший интерес для функционального использования.

Один из распространенных способов приготовления метастабильных форм диоксида циркония в дисперсном состоянии основан на осаждении высокодисперсных гидроксидных предшественников, из которых путем длительного прокаливания при температурах выше 500-600 ^oC формируют оксидную фазу тетрагональной или кубической модификации. Стабилизация этих форм осуществляется путем промотирования катионными и/или анионными добавками [1-4].

Для приготовления высокодисперсных веществ (особенно для веществ в метастабильном состоянии) эффективно применение метода механохимического синтеза [5-7]. Во многих случаях он имеет существенные преимущества перед химическими способами, так как позволяет непосредственно в момент проведения реакции создавать в твердом теле активные коротко живущие состояния и за счет этого увеличить скорость реагирования, а также осуществить новые направления реакции.

Важно отметить, что общие физико-химические закономерности формирования метастабильных систем на основе ZrO_2 и факторы их стабилизизации как в условиях механохимической обработки, так и при термическом воздействии, окончательно не установлены [8,9].

Цель настоящей работы – сравнительное исследование особенностей формирования оксидных продуктов механохимической и термической обработок гидроксида циркония, модифицированного молибдат – и вольфрамат-анионами.

Анионное модифицирование гидроксида циркония осуществляли вольфрамат- и молибдат-анионами путем пропитки водными растворами метавольфрамата аммония $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})18H_2O$, молибденовой кислоты H_2MoO_4 и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, а также добавлением порошков кристаллических оксидов молибдена и вольфрама. Концентрацию анионов варьировали от 4,4 до 22,7 моль.%. Термическую обработку проводили при температурах 600-870°C. Механохимическую активацию осуществляли в мельнице-активаторе АГО-2 центробежно-планетарного типа. Величину механической нагрузки варьировали продолжительностью обработки от 0,5 до 15 минут. Содержание тетрагональной фазы диоксида циркония определяли рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3, используя CuKα-излучение. Размер кристаллитов оценивали по уширению пика основного малоуглового рефлекса. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP 2020. Содержание металлов определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре PANalytical Axion^{max}.

Термическая активация. Модифицирование высокодисперсного аморфного гидроксида циркония анионами MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} способствует формированию при прокаливании метастабильного тетрагонального ZrO_2. Анион-модифицированные образцы, прокаленные при 600°C имеют, высокую удельную поверхность 120-174 $м^2/г$. Рассчитанный средний размер частиц составляет 6,2 – 8,2 нм, т.е. в 1,5-2 раза меньше размера кристаллитов, что связано, с присутствием в образцах существенного количества неокристаллизованных дисперсных оксидных частиц. После прокаливания при более высокой температуре 800-870°C размер частиц практически совпадает с размером кристаллитов. После прокаливания MoO_4^{2-}/гидроксид циркония, содержащего 8,9 % молибдат-анионов, при температуре 800^0C на рентгенограммах наблюдается дополнительный слабый рефлекс, который может быть обусловлен присутствием соединения $ZrMo_2O_8$. После термической обработки WO_4^{2-}/гидроксид циркония при 870^0C с содержанием 13,5% вольфрамат-анионов на рентгенограммах присутствуют рефлексы собственной фазы оксида вольфрама моноклинной модификации.

Механохимическая обработка. При активации гидроксида циркония, модифицированного молибдат-анионами, в аппарате АГО-2 формируется как моноклинная, так и тетрагональная формы ZrO_2. Со временем наблюдается постепенное уменьшение доли метастабильной Т-формы, через 15 мин она составляет всего 6-12% (табл.1).

Таблица 1

Фазовый состав и размер кристаллитов ZrO_2 в образцах MoO_4^{2-}/гидроксид циркония, подвергнутых механохимической активации

Исходное соединение молибдена	Время, мин	Содержание Т-формы ZrO_2, %	Размер кристаллитов, нм	
			М-формы	Т-формы
H_2MoO_4	0.5	36	9.0	6.8
	2	31	13.5	8.9
	15	12	15.6	7.5
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}•4H_2O$	0.5	50	8.6	6.4
	2	27	14.7	6.4
	15	6	15.9	7.6

Увеличение концентрации анионов не способствует образованию тетрагональной формы ZrO_2. Подобная закономерность механохимического процесса характерна для всех гидроксидных образцов, промотированных как молибдат-, так и вольфрамат-анионами. Размер образующихся кристаллитов обеих форм ZrO_2 не превышает 16 нм, при этом кристаллиты Т-формы имеют меньшие размеры, чем М-формы. С увеличением продолжительности активации от 0,5 до 15 мин размер кристаллитов Т-ZrO_2 мало изменяется (в пределах 6,4-8,9 нм), в то время как для М-формы он возрастает от 7,2-9,0 до 15,6-15,9 нм. т.е. почти в 2 раза.

Таким образом, установлено различное влияние анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} на формирование фаз оксида циркония из аморфного модифицированного гидроксида при термическом воздействии и механохимической активации. В термическом процессе они способствуют формированию высокодисперсного монофазного ZrO_2 в метастабильной нанокристаллической тетрагональной форме, устойчивой при температурах до 870°С. При механохимической активации, напротив, ингибируют ее образование, так же как и добавки оксидов молибдена и вольфрама. Один из факторов, который может обусловливать ингибирование процесса формирования высокотемпературной модификации ZrO_2 оксидами молибдена и вольфрама, может быть связан с тем, что, по сравнению с оксидом циркония, они имеют низкую твердость. Относятся к соединениям переменного состава, для которых характерно образование сдвиговых структур. Такие вещества могут, проявлять эффект «смазки», в результате чего в активируемой системе не создаются высокие градиенты давления и, как следствие, не образуются локальные высокотемпературные зоны, иными словами, не обеспечиваются термодинамические и кинетические условия для инициирования твердофазных реакций.

Научный руководитель работы – Кузнецов Петр Николаевич.

Соавтор работы - Кузнецова Л.И.

Список литературы

1. Jentoft F.C., Hahn A., Kröhnert J., Lorenz G., Jentoft R.E., Ressler T, Wild U., Köhler R.K. // J. Catal. 2004. V. 224. P. 124.

2. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В, Михлин Ю.Л., Жижаев А.М., Кузнецов П.Н. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 11. С. 2125.

3. Карагедов Г.Р., Аввакумов Е.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №5. С. 521-526.

4. Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Жижаев А. М., Пашков Г.Л., Болдырев В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. № 11. С. 601.

5. Boldyreva E.V., Boldyrev V.V., Delogu F., Mulas G. In: Experimental and Theoretical Studies in Modern Mechanochemistry, Transworld Research Network, Kerela, India, 2010. P. 1.

6. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Нск. Изд. Наука Сиб. Отд. 1986, 304 с.

7. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M., Pashkov G.L., Boldyrev V.V. // Appl. Catal. 2002. V. 227. P. 299.

8. Karagedov G.R., Shatskaya S.S., Lyakhov N.Z. // Journal of Materials Science. 2007. Т. 42. № 18. С. 7964.

9. Suresh A., Mayo M. J., Porter W. D. // J. Amer. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 360.

ПЕРЕСТРОЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКТОКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА В ГИДРОКСИАПАТИТ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА

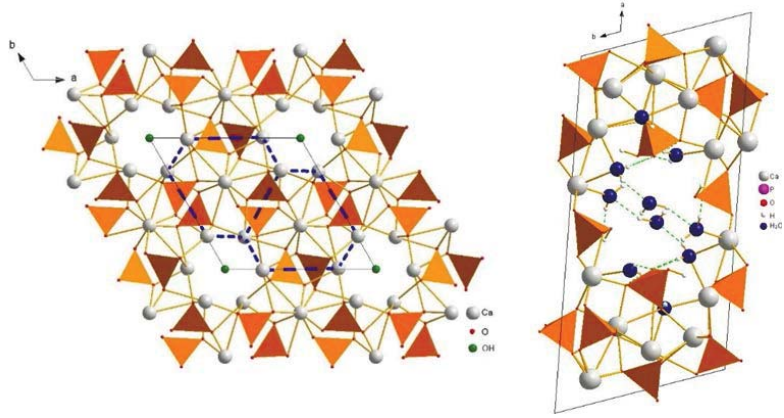
Карпихин А.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, antigop90@rambler.ru

Как известно, в качестве одного из наиболее эффективных прекурсоров, стимулирующих образование в живых организмах гидроксиапатита (ГА), основного неорганического компонента костных тканей и зубов, рассматривается октокальцийфосфат (ОКФ). Ранее был предложен механизм топологических изменений, протекающих в решетке ОКФ в результате его превращения в ГА, позволяющий объяснить наблюдаемый эпитаксиальный рост ГА в кристаллах ОКФ. Однако, закономерности перераспределения ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} при этом подробно не рассматривались.

При исследовании структурного превращения ОКФ в ГА для синтеза порошков ОКФ используются обычно методы кристаллизации из пересыщенного раствора и гидролиз брушита (ДКФД). В настоящей работе кристаллические структуры ОКФ и ГА исследовали при гидролизе брушита в 1М водном растворе ацетата натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), в процессе которого ОКФ синтезировали, как промежуточную, а ГА как конечную фазы*.

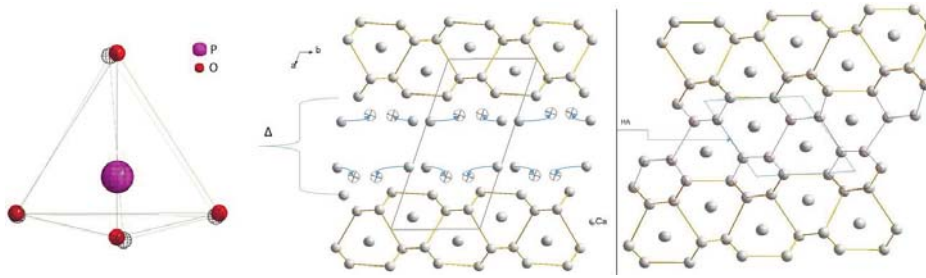
Структуру гидроксиапатита можно представить, как образованную бесконечными в направлении оси с фрагментами (кластеры $Ca_9(PO_4)_6$), сформированными катионами Ca2, ближайшими к катионам Ca1, находящимися в их центре. Участки этих фрагментов, отсекаемые плоскостями (001) близки по своей конфигурации к областям Познера (PC). Узкие грани призм этих кластеров формируют каналы, где размещаются гидроксильные группы.



Для описания структуры ОКФ ее обычно разбивают на гидратные слои и гидроксиапатитные слои, связанные между собой водородными связями и цепочками кальций-фосфатных тетраэдров.

Структуру ГА, уточняли в пространственной группе $P6_3/m$. В целом, она характеризуется значительными искажениями, по сравнению с образцами, полученными методом кристаллизации из раствора. Прежде всего, это относится к одному из основных структурных элементов – тетраэдрам PO_4, искажения которого по Бауэру определяются изменениями длин связи (DI(TO)) и углов O-P-O (DI(OTO)). Для исследованного образца ГА они равны, соответственно 0.020 и 0.12, в то время как эталонных образцов их величины составляют: 0,005 и 0,015.

В процессе гидролиза в результате потери воды ослабевают связи между апатитными и гидратными слоями, вследствие чего происходит изменение положений атомов Ca и формирование кальциевых каналов. В дальнейшем под действием напряжений расстояние между слоями Δ=12.74 Å сокращается, что приводит к их смещению друг относительно друга и взаимному сближению. При поглощении ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} из раствора, заполняются пустые узлы, образовавшиеся при перестройке структуры и образуются кластеры Познера. В результате превращения решетка ОКФ в пределах одной элементарной ячейки аккумулирует четыре кальциевых иона и два иона PO_4^{3-}. В лабораторных экспериментах ионы кальция поступают из раствора, в то время как в живых тканях в процессе биоминерализации ГА они аккумулируются из окружающей среды.



В результате этих перемещений, несоответствия решеток и образования прорастающих слоев ОКФ и ГА, возникают напряжения, проявляющиеся в искажениях решеток. Как следствие, ОКФ→ГА превращение — это достаточно длительный процесс, зависящий от многих факторов, таких как степень насыщения раствора, pH, температура, наличие примесей и др. Поэтому конечный результат, совершенство структуры гидроксиапатита и даже возможность его образования существенным образом зависят от скорости протекания реакции. Сильное размытие спектров и низкое совершенство структуры гидроксиапатита в экспериментах с малым временем выдержки связано, прежде всего, с этими обстоятельствами.

Дифракционный спектр ГА, уточненный ранее в гексагональной пространственной группе $P6_3/m$ был уточнен в моноклинной пространственной группе $P2_1/b$, то есть с заведомо «заниженной» симметрией и теми же начальными значениями атомных параметров. Был получен лучший фактор сходимости (соответственно R_{wp}=5,02 % вместо 6,39 %). Координация катионов кальция в модели «моноклинного» ГА отличается, от «гексагонального» ГА: если в модели, уточненной в пространственной группе $P6_3/m$, атом кальция Ca2 имеет три тройки кислородов с различными длинами связей, то в модели уточненной в пространственной группе $P2_1/b$ он координирован девятью кислородами с различными расстояниями Ca-O. Лучший фактор сходимости, полученный при уточнении структуры ГА в моноклинной пространственной группе, по сравнению с гексагональной, по-видимому, указывает на существование разброса в значениях $d_{Ca\text{-}O}$. Он может быть связан поэтапным характером перехода ОКФ→ГА в процессе гидролиза, при котором первоначально образуется фаза ГА с расстояниями Ca-O близкими ОКФ, пониженной симметрии, в то время как фаза ГА с гексагональной решеткой $d_{Ca\text{-}O}$ формируется на последующих этапе гидролиза. Кристаллическая решетка ГА в образцах, полученных гидролизом из ДКФД заметно искажена, что определенным образом может быть связана с состоянием субструктуры.

*Синтез образцов выполнен в лаборатории керамических композиционных материалов ИМЕТ РАН

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.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И НАНОУГЛЕРОДА

Коцарева К.В.
Россия, ИМЕТ РАН, kotsareva.k@gmail.com

В последние десятилетие наблюдается все возрастающий интерес исследователей к графен-керамическим композитам. Это связано с тем, что графен улучшает прочностные, электрические и тепловые свойства керамики. Композиты на основе графена и ультрадисперсных оксидов металлов являются привлекательными полупродуктами для получения материалов широкого спектра применения: анодов для Li-ионных батарей, суперконденсаторов, транзисторов, катализаторов, солнечных батарей, сенсорных материалов, топливных элементов и электрохромных устройств [1-3].

Среди множества методов получения ультрадисперсных оксидов металлов хорошо зарекомендавали себя «мокрые» методы синтеза [4], они связаны с использованием сравнительно невысоких температур, являются экологически приемлемыми и технологически легко реализуемыми. Среди же методов получения графена наиболее часто применяется метод Хаммерса [5], основанный на окислении графита перманганатом калия в серной кислоте, что в свою очередь приводит к разрушению делокализованной пи-системы различными кислород-содержащими группами.

Установлено, что при восстановлении оксида структура графена, как и его свойства не восстанавливаются. Таким образом, целью данной работы является разработка метода получения графен-содержащих композитов в «мягких» условиях без формирования его оксида.

Композиты получали путем сочетания модифицированного золь-гель метода и ультразвукового воздействия на синтетический графит при pH среды, равном 3. Паравольфрамат и молибдат аммония использовали в качестве источников металла, а N,N-диметилоктиламин - в качестве стабилизатора золя и суспензии графена. Термообработку полученных гелей проводили при 320-340°C на воздухе. Полученные композиты были исследованы комплексом инструментальных методов: ПЭМ, КРС- и ИК-спектроскопией.

В спектре КРС образца C-WO_3 (Рис. 1) наблюдаются широкие полосы графита D (1350 $см^{-1}$) и G (1580 $см^{-1}$) примерно одинаковой интенсивности на люминесцентной подставке, что связано с наличием наноразмерного графита. Сильный люминесцентный фон и отсутствие сигнала в области второго порядка полос D и G (2600-2900 $см^{-1}$) говорит о наличии аморфизированного графита. При этом в спектре отсутствуют полосы, связанные с WO_3. При увеличении мощности излучения лазера 0,5 до 5 мВт наблюдалось снижение интенсивности люминесцентного фона, и появление интенсивных полос 178, 254, 687 и 799 $см^{-1}$, которые связаны с WO_3: полосы 687 и 799 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям группы O-W-O, а полосы 178 и 254 $см^{-1}$– деформационным колебаниям группы O-W-O. Появление линий, характерных для WO_3, интенсивность которых во много раз выше интенсивности полос D и G, может быть связано с тем, что усиление лазерного излучения приводит к разрушению химических связей WO_3-графен и удалению последнего с поверхности наночастиц WO_3.

На Рис. 2 показана микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, C-MoO_3 композита (Рис. 2). Отчетливо видно, что стрежни MoO_3 с размером 50-200 нм покрыты тонким слоем аморфного углерода. Элементный анализ показал присутствие молибдена, кислорода и углерода.

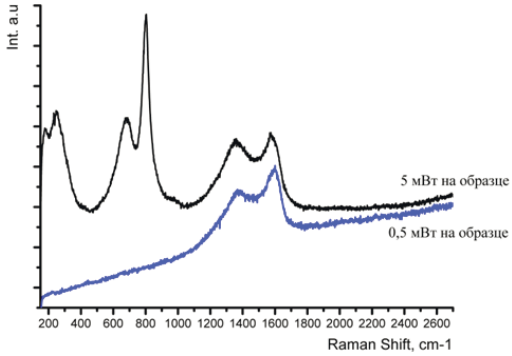


Рис. 1. КРС-спектр композита C-WO_3 при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм.

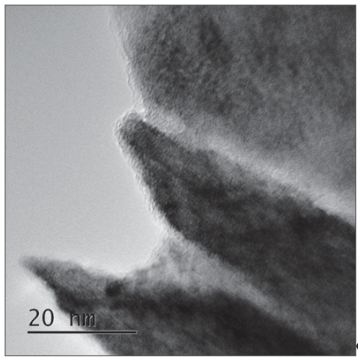


Рис. 2. Микрофотография, полученная с помощью ПЭМ, композита C-MoO_3.

Таким образом:

- разработан метод получения композитов на основе ультрадисперсных порошков оксидов молибдена и вольфрама и наноуглерода в «мягких» условия, путем сочетания модифицированного золь-гель метода и ультразвукового воздействия на синтетический графит;
- показана эффективность расслоения синтетического графита при ультразвуковом воздействии с использованием в качестве стабилизатора коллоида N,N-диметилоктиламина при pH среды, равном 3;
- показаны возможности золь-гель метода в дизайне наноструктурированных композитов.

Работа поддержана РФФИ, гранты №№ 13-03-00350_а, 14-02-00517_а, и 14-03-31007 мол_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю Е.А. Трусовой и А.Н. Кириченко за проведение инструментального анализа синтезированных порошков и обсуждение полученных результатов.

Литература:

1. S. K. Pati, T. Enoki, C. N. R. Rao, Graphene and Its Fascinating Attributes: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2011- 270 p.

2. J. Guo, Y. Li, S. Zhu, Z. Chen, Q. Liu, D. Zhang, W.-J. Moon, D.-M. Song, Synthesis of WO3/Graphene composite for enhanced photocatalytic oxygenevolution from water // RSC Advances, 2012, 2, p. 1356–1363.

3. X. Yang, C. Lu, J. Qin, R. Zhang, H. Tang, H. Song, A facile one-step hydrothermal method to produce graphene–MoO3 nanorod bundle composites // Materials Letters, 2011, 65, с. 2341–2344.

4. Е.А. Трусова, И.В. Загайнов, К.В. Вохминцев. Приемы “мокрой” химии в синтезе наноструктур. Перспективные материалы, 2011, № 13, с. 164-172.

5. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc*., Vol. 50, 1958, p. 1339.

МЕЗОПОРИСТЫЕ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИЕ ТАНТАЛОВЫЕ ПОРОШКИ

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

Получение наноразмерных порошков металлов, часто обладающих уникальными свойствами, неприсущими «обычным» порошкам является одним из важных направлений постоянно развивающейся нанотехнологии.

В производстве танталовых порошков с наноразмерами первичных частиц, прогресс связан с разработкой методов восстановления пентахлорида водородом (расчётный размер частиц 13 нм) [1] и магниетермического восстановления пентаоксида тантала (расчётный размер частиц 30 нм) [2].

Отличительными характеристиками магниетермических порошков являются существенно более высокая насыпная плотность (2-3 г·см$^{-3}$), по сравнению с порошками из пентахлорида (0.10-0.25 г·см$^{-3}$ [1]), и нанопористая структура, что обусловлено особенностями формирования первичных частиц, заключающимися в образовании при восстановлении на фронте реакции в объёме исходной частицы пентаоксида наночастиц тантала, разделённых прослойками оксида магния [3]. Затем, вследствие высокой температуры взаимодействия, происходит огрубление образовавшейся структуры. После выщелачивания оксида магния растворами минеральных кислот остаётся губчатая частица, поверхность которой определяется поверхностью пор.

Это позволило предположить, что увеличение числа барьеров роста частиц (т.е. прослоек тугоплавкого оксида) должно способствовать сохранению размера первичных наночастиц, т.е. меньшему огрублению и, соответственно, увеличению удельной поверхности.

Достичь данного эффекта возможно путём использования в качестве прекурсора танталатов $MgTa_2O_6$ или $Mg_4Ta_2O_9$ [4], восстановление которых, протекает согласно реакциям

$$MgTa_2O_6 + 5Mg = 2Ta + 6MgO \quad (1)$$

$$Mg_4Ta_2O_9 + 5Mg = 2Ta + 9MgO \quad (2)$$

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния состава прекурсора и условий восстановления на удельную поверхность и пористость полученных порошков.

Танталаты синтезировали методом спекания смеси оксидов тантала и магния. Шихту тщательно перемешивали, после чего прессовали в таблетки и спекали при температуре 800-1200 °С, затем измельчали в порошок крупностью менее 1 мм. В ряде случаев спекание проводили в несколько стадий с дополнительным измельчением и перемешиванием частично прореагировавшей шихты. Состав продуктов синтеза оценивали по соотношению интенсивностей пиков соответствующих фаз на рентгенограммах образцов, полученных при помощи рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (*CuK$_\alpha$* излучение) с использованием базы данных PDF-2.

Восстановление полученных продуктов синтеза с содержанием целевого танталата 40-100 об. % вели парами магния при температуре 700 или 800 °С с постоянным вакуумированием реактора (остаточное давление 10 Па) или при температуре 800-830 °С и остаточном давлении аргона в реакторе 10-20 кПа. Для сравнения свойств получаемых порошков одновременно с танталатами восстанавливали пентаоксид, использовавшийся при их получении.

После завершения восстановления и охлаждения до комнатной температуры, реактор дозировано заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации полученного танталового порошка. Продукты реакции дважды подвергали обработке раствором азотной кислоты (15 мас. %) для удаления оксида магния, затем промывали полученный порошок дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 70 °С. Подробное описание установки и методика восстановления парами магния приведены в работе [5].

Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, а параметры пористости – методом BJH на приборе Micromeritics TriStar II 3020.

Исследования показали существенную зависимость удельной поверхности порошков от состава прекурсора. При одинаковых условиях восстановления (температура 800 °С, вакуум 10 Па, выдержка 2 ч) удельная поверхность порошков, полученных восстановлением смеси танталатов, значительно больше удельной поверхности порошков, полученных восстановлением пентаоксида (5-6 $м^2 \cdot г^{-1}$) и увеличивалась с ростом содержания танталата $Mg_4Ta_2O_9$ от 40 до 75 % с 18 до 27 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Также значительное влияние на удельную поверхность порошков оказала скорость поступления паров магния в зону реакции. Увеличение температуры с 700 до 800 °С при восстановлении $Mg_4Ta_2O_9$ в вакууме привело к уменьшению удельной поверхности порошков примерно в 2 раза от 52 до 27 $м^2 \cdot г^{-1}$, что обусловлено поступлением в зону реакции большего количества паров магния, (вследствие в 3.3 раза большей скорости испарения), по-видимому, вызывающим повышение локальной температуры до значений, существенно превышающих среднюю измеряемую.

Восстановление при температуре 800 °С в статической атмосфере аргона при давлении 10 кПа позволило уменьшить скорость испарения магния, по сравнению с процессом в вакууме, что привело к увеличению поверхности порошков в 2 раза. В этих условиях получены порошки с удельной поверхностью на уровне 60 $м^2 \cdot г^{-1}$. Данную зависимость подтвердили эксперименты по восстановлению $MgTa_2O_6$: в вакууме с выдержкой 1 ч при температуре 700 или 800 °С получены порошки с удельной поверхностью на уровне, соответственно, 20 или 10 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Аналогично порошкам магниетермического восстановления пентаоксида, для порошков из танталатов характерна аномально высокая насыпная плотность, которая для порошков с удельной поверхностью на уровне 60 $м^2 \cdot г^{-1}$ (расчётный размер первичных шарообразных частиц – 6 нм) составила 1.1-1.2 $г \cdot см^{-3}$.

Результаты исследования пористости порошков подтвердили, что поверхность порошков практически целиком определяется внутренней поверхностью мезопор (2-50 нм). При этом для порошка с максимальной удельной поверхностью, полученного восстановлением $Mg_4Ta_2O_9$, основной вклад в её величину вносят поры диаметром менее 10 нм (см. рис.).

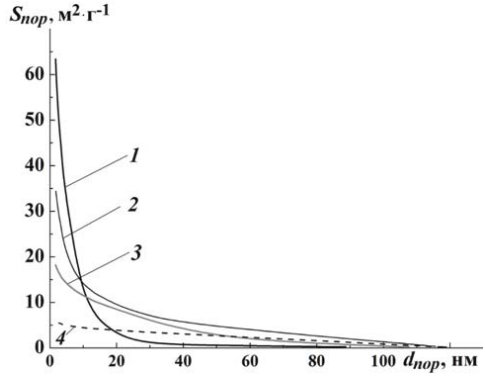


Рис. Зависимость суммарной поверхности пор ($S_{пор}$), от среднего диаметра ($d_{пор}$) для порошков с удельной поверхностью ($м^2 \cdot г^{-1}$), полученных восстановлением $Mg_4Ta_2O_9$ (1 – 64; 2 – 34), $MgTa_2O_6$ (3 – 18) и Ta_2O_5 (4 – 6)

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект12-03-98802 р_север_а), Президиума РАН (программа № 8), а также Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке ведущих научных школ (грант НШ-487.2014.3).

Литература

1. Исаева, Н.В. Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов / Н.В. Исаева // Перспективные материалы. 2008. специальный выпуск (5). С. 402-407.

2. Пат. 2397843 РФ : МПК B22F 9/22, 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.

3. Müller, R. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide / R. Müller, M. Bobeth, H. Brumm, [et al.] // Int. J. of Mater. Res. 2007. V.98. №11. P. 1138-1145.

4. 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

5. Орлов, В.М. Раскисление порошка тантала, полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /В.М.Орлов, М.В. Крыжанов // Металлы. 2014. № 2. С. 23-27.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА

Крылов А.И.

Россия, ИМЕТ РАН, kai.90@mail.ru

Работа направлена на решение фундаментальной задачи создания новых высокопрочных композиционных керамических материалов медицинского назначения на основе фторгидроксиапатита (ФГА). Для повышения механических свойств в работе проводились исследования по созданию композитов, содержащих дополнительные фазы, позволяющие повысить прочность и трещиностойкость. С этой целью проводились исследования по созданию композитов на основе ФГА, содержащих частицы диоксида циркония, обладающего трансформационным упрочнением. Получение подобных композиционных материалов является сложной технологической задачей, что связано с высокой температурой спекания композита и возможными реакциями между компонентами, приводящими к разложению и разрушению спекаемых образцов. Поэтому основной задачей было исследование возможности снижения температуры спекания в первую очередь отдельных компонентов, а затем и композитов на их основе. В ходе выполнения работ были применены оригинальные методы синтеза нанодисперсных порошковых компонентов, а также разработаны спекающие добавки, что позволило получить низкотемпературную керамику (температура спекания около 1200 ^{0}C) на основе диоксида циркония со средним размером кристаллов около 200-300 нм, а также композиционный материла 40 масс.% ФГА-60 масс.% ZrO_2 (рис.1) температурой спекания 1250-1380^{0}C. Отработка режимов спекания, а также дополнительное введение оксида алюминия в количестве 5 масс.% позволило предотвратить взаимодействие между компонентами и получить плотный спеченный композиционный материал с размером кристаллов ФГА-1-2 мкм и ZrO_2 около 200 нм.

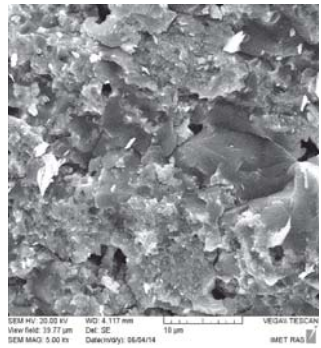


Рис.1. Микроструктура композиционного материала 40 масс.% ФГА-60 масс.% ZrO_2, спеченного при 1330ºC.

Таким образом, в ходе данного исследования был получен новый мелкокристаллический материал в системе ФГА - ZrO_2, характеризующиеся высокой прочностью при изгибе до 370 МПа·и трещиностойкостью до 3,5 МПа·м$^{1/2}$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Грант No. 14-08-00575а.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., в.н.с., к.т.н. Смирнову В. В., м.н.с., к.т.н. Гольдберг М.А., в.н.с., к.х.н. Шворневой Л.И., м.н.с. Антоновой О.С. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН.

СИНТЕЗ КАРБИДА ЦИРКОНИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Кузнецова В.В.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, Kuznecova_VV@inbox.ru

Развитие современной науки и техники требует создания новых материалов, а также повышения качества уже существующих, которые обладают высокими прочностными характеристиками, способны эксплуатироваться при повышенных температурах и устойчивы к воздействию агрессивных сред. К числу таких материалов относится тугоплавкое соединение карбид циркония.

В настоящее время более глубокое изучение тугоплавких соединений связано с созданием материалов для таких отраслей как ракетная, реактивная современная электроника, атомная энергетика, машиностроение, химическая промышленность, а также для целей механизации и автоматизации высокотемпературных процессов в металлургии [1].

Карбид циркония характеризуется такими свойствами как: высокая температура плавления, высокая теплопроводность, высокая твердость, стойкость к абразивному износу, стойкость в агрессивных средах, малая скорость испарения и высокая плотность эмиссии. Эти свойства позволяют применять карбид циркония в таких областях промышленности как термокатоды электронных устройств, работающих в разборных установках в условиях неглубокого вакуума, компонент катодов термоэлектронных преобразователей, полирующие материалы, а также в составе эвтектических жаропрочных сплавов и керамики [2,3,4].

Существует несколько методов получения карбида циркония: осаждение из газовой фазы, непосредственным насыщением циркония углеродом, а также метод восстановления оксида циркония углеродом (сажей) с последующим образованием карбида. Из всех существующих методов получения этого соединения наиболее эффективным и экономичным является последний, протекающий по реакции:

$$ZrO_2+3C=ZrC+2CO.$$

Промышленный способ производства карбида титана основан на карботермическом восстановлении диоксида циркония (применяется также синтез из элементов СВС-процессом). Продукты реакции находятся в спеченном состоянии, поэтому для получения порошков требуется дополнительная операция – размол. Размер частиц порошков обычно находится на уровне 40 микрон и выше. Традиционным восстановителем и карбидообразующим элементом в этих процессах служит сажа, чаще всего ламповая. Величина ее удельной поверхности сравнительно невелика и находится на уровне 20 $м^2/г$.

Данная работа посвящена исследованию процесса синтеза карбида циркония карботермическим методом при использовании в качестве восстановителя и карбидообразующего элемента нановолокнистого углерода (НВУ). НВУ является перспективным углеродным материалом для синтеза тугоплавких карбидов. Использование более дисперсного углеродного реагента (НВУ) позволит снизить параметры (температуру и время) этого процесса.

Шихта для синтеза карбида циркония готовилась из оксида циркония и НВУ в соответствии со стехиометрией для приведенной выше реакции.

В качестве углеродного материала применялся нановолокнистый углерод (НВУ), получаемый при каталитическом разложении метана с использованием Ni-содержащих катализаторов при температуре 550 °С. Величина его удельной поверхности находится в пределах 140-160 $м^2/г$, т.е. значительно выше, чем у ламповой сажи [5].

Для определения параметров синтеза выполнен расчет температуры начала восстановления вышеуказанной реакции, с использованием справочных данных, приведенных в [2,4]. Температура начала восстановления составляет примерно 1940 К (1670 ºС). С учетом возможного образования низшего оксида ZrO реальная температура процесса должна быть значительно выше.

В экспериментах температура составила 2000, 2100 и 2200 ºС, время выдержки при этой температуре во всех экспериментах было 4 часа. Эксперименты проводились в печи сопротивления с графитовым трубчатым нагревателем.

Экспериментальная убыль массы (33,9, 34,5 и 34,4 %) практически совпадает с расчетной (35,2 %), что свидетельствует о практически полном протекании реакции во всем рассматриваемом диапазоне температур.

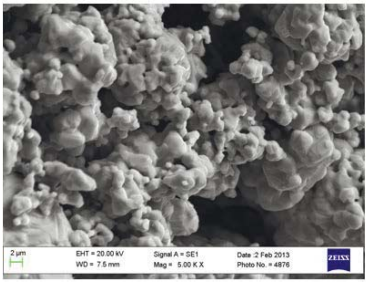
Продукты синтеза исследовались рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Cu Kα излучения (λ = 0,15406 нм). Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный материал во всех экспериментах состоит из одной фазы – карбида циркония.

Анализ образцов на содержание циркония выполнен рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе VRA-30 с Cr - анодом рентгеновской трубки, а на содержание углерода – на анализаторе С-144 фирмы «LECO» по углекислому газу. Полученные результаты (например, для образца, синтезированного при 2100 ^{0}C, содержание циркония равно 87,8 % масс., а углерода 11,8 % масс.) близки к расчетным (88,35 % масс. и 11,35 % масс. соответственно) для чистого карбида циркония. Это свидетельствует о высоком содержании карбида циркония в образцах.

Пикнометрическая плотность образцов определена на гелиевом автоматическом пикнометре «Ultrapycnometer 1200e». Она близка к приведенной в справочной литературе (6,73г/см^3) [1].

Морфология поверхности и элементный состав образцов изучались на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

На снимках РЭМ видно, что материал состоит из частиц размером 2-3 мкм, форма которых близка к сферической; частицы состоят из агрегатов (рис. 3, 4).



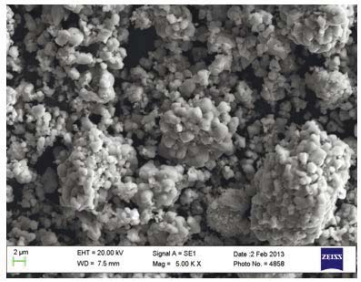


Рис. 3,4 – Снимок РЭМ образца карбида циркония

Удельная поверхность и пористость образцов определены методом БЭТ. Для образца, синтезированного при 2000ºС, она составила 2.8 м^2/г. Для образцов, полученных при более высоких температурах, она ниже (составляет 1,5 м^2/г и 1,3 м^2/г соответственно).

Использование при синтезе карбида циркония НВУ позволило снизить температуру и время процесса по сравнению с промышленным [1,4]. Полученный материал имеет незначительное содержание примесей и состоит из частиц размером на уровне 2-3 мкм. Вследствие высокой чистоты и дисперсности карбид циркония может быть использован для изготовления керамики.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.

2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Под ред. Косолаповой Т.А. – М.: Металлургия, 1986, 928с.

3. Карбиды / Под ред. Косолаповой Т.А. – М.: Металлургия, 1968, 300с.

4. Физико – химические свойства окислов / Под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978, 472с.

5. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. Mechanism of Porous Filamentous Carbon Granule Formation on Catalytic Hydrocarbon Decomposition. Carbon. – 1999. - 37. - P.1239-1246.

Выражение благодарности: Крутскому Ю. Л. канд. техн. наук, доц.

РАЗРАБОТКА МЕДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ДЛЯ ПРОПИТКИ МАТЕРИАЛОВ ИЗ УГЛЕГРАФИТА

Лещинская К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, kirochka87@list.ru

Одной из важных задач современного материаловедения является получение материалов, обладающих комплексом требуемых разнородных эксплуатационных свойств. В частности, весьма актуальна задача разработки материала с высокой электропроводностью, хорошими механическими и трибологическими свойствами, который может работать на износ в воздушной среде, в том числе при повышенной влажности. Ряд исследователей констатируют, что краевой угол жидкой меди на поверхности углеграфита при температуре 1100 °С равен 140°, из-за чего медь самопроизвольно не смачивает поверхность углеграфита и не проникает в его поры [1]. По этой причине пропитка

углеграфита медью и ее сплавами обычно проводится под большим избыточным давлением и при высоких (1200 °С) температурах.

При введении в жидкий металл элементов, вызывающих образование зародышей, идет процесс инокуляции (модифицирования) металла. В результате расплавления этих вводимых элементов (инокуляторов) [2], являющихся внутренними холодильниками, получается жидкий металл с небольшим перегревом, содержащий большое число зародышей. Смешиваясь с основным жидким металлом, поступающим в отливку, зародыши модификатора способствуют значительному увеличению числа центров кристаллизации и, следовательно, измельчению первичных кристаллов отливки.

В рассматриваемом эксперименте в качестве основы выбрана фосфористая медь, а инокулятором служит бескислородная медь.

Методика эксперимента и оборудование. Проведена серия плавок с использованием индукционной вакуумной литьевой машины Indutherm VC-400, особенностью которой является возможность ведения процессов плавки и заливки металла в среде инертного газа под избыточным давлением.

Пространство печи состоит из двух камер: в верхней части находится графитовый тигель *1* для плавления металла, а в нижней устанавливается графитовый тигель *2* для заливки металла. Так как металл во время плавления тщательно перемешивается во всем объеме под действием токов Фуко, ликвация сплавов минимальна. Расплав из тигля выливали в графитовый стакан. Толщина стенки стакана 4 мм, внутренний диаметр 22 мм. В эксперименте использовали графитовые стаканы, в донной части которых имеются по два отверстия длиной 9 мм и диаметром 0,5 или 1 мм соответственно. Эти графитовые стаканы, в свою очередь, помещены в графитовые тигли большего диаметра с целью предотвращения попадания жидкого металла, протекающего через отверстия в дне стакана, в рабочее пространство печи.

В качестве исходных шихтовых материалов использовались материалы высокой степени чистоты: медь М00 ГОСТ 859—2001, фосфористая лигатура МФ9 ГОСТ 4515—93, ниобий НбП-4 ГОСТ 26252—84, никель Н-1 ГОСТ 849—97, хром Х99 ГОСТ 5905—2004 и др.

Капли расплавленного металла, вытекая через отверстия, застывали на дне графитового тигля. Их собирали и определяли массу и объем металла, протекшего через отверстия. Таким образом были получены литые образцы с разным содержанием легирующих элементов и инокуляторов в меди. Данная методика позволила смоделировать процесс проникновения металла в поры углеграфитового каркаса. Было отмечено, что насквозь через отверстия диаметром 1,0 мм свободно протекало 0,05—0,5 г металла. Измерения показали, что максимальная глубина затекания составила 84 мм в случае открытых вертикальных пор диаметром 1,0 мм и 27 мм для открытых вертикальных пор диаметром 0,5 мм. Так как поры реального углеграфитового каркаса имеют меньшее сечение и более сложную конфигурацию, на практике пропитку углеграфитового материала жидкой медью необходимо проводить под избыточным давлением 10—15 МПа.

Для изучения условий пропитки применяли углеграфитовые материалы отечественного производства: ГЭ (Новочеркасский электродный завод), АГ-1500 (Московский электродный завод) и зарубежного: CG365 (завод «Электрокарбон», Словакия).

Изучение межфазного взаимодействия проводили в трубчатой электропечи сопротивления ТК 30/200 методом большой капли. С момента расплавления каплю выдерживали в течение 10—15 мин. Полученные ее изображения и видеозаписи обрабатывались на компьютере с помощью программ Adobe Fhotoshop, Mr. Captor, WinDig MatLab. Краевой угол смачивания вычислялся автоматически с помощью специально разработанной компьютерной программы, алгоритм которой базируется на методе Дарси [3], позволяющем по контуру капли определить краевой угол смачивания, поверхностное натяжение и работу адгезии.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Фазовый рентгеноструктурный анализ, выполненный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, показал, что в выбранной в качестве основы пропитывающих сплавов медно-фосфористой лигатуре МФ9 содержится 9,2% Р. Выбор меднофосфористой лигатуры обусловлен в первую очередь тем, что фосфор значительно уменьшает угол смачивания графитовой подложки каплями расплава. Влияние увеличения содержания фосфора проявляется также в снижении поверхностного натяжения и существенном повышении характеристик прочности.

Таким образом, благодаря применению указанной медно-фосфористой лигатуры удается значительно снизить температуру солидуса (от 1083 до 770 °С); уменьшить почти вдвое угол смачивания (от 140 до 85°*);* повысить твердость (от *HB* 35 до *HB* 210) и почти вдвое предел

прочности на сжатие (от 62 до 117 МПа*);* уменьшить поверхностное натяжение (от 1,81 до 1,0 Н/м;*)*. В то же время снижаются величины удельной электропроводности и коэффициента теплопроводности. Необходимо отметить, что при дальнейшем увеличении содержания фосфора с 9 до 11% при легировании меди ни твердость, ни прочность при испытаниях на сжатие практически не изменяются (соответственно *HB* 210 и 222, $ст_в$ = 132 и 135 МПа).

Сопоставление указанных параметров указывает на то, что для пропитки композитов вместо чистой меди предпочтительна меднофосфористая лигатура с 9,2% Р.

Выражаю благодарность за помощь в подготовке материалов заведующему лаборатории №10 ИМЕТ РАН Колмакову А.Г. и с. н.с. лаб.10 Антипову В.И

Список литературы

1. *Белое, С.В.* Пористые металлы в машиностроении / С.В. Белов. — М. : Машиностроение, 1976. 184 с.

2. *Костиков, В.И.* Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. — М. : Металлургия, 1981. 184 с.

3. *Красовский, В.П.* Поверхностное натяжение и плотность медно-титановых расплавов / В.П. Красовский // Расплавы. 2003. №4. С. 18 — 23.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФУЛЬВАТОВ

Литвин В.А.

Украина, Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого, litvin_valentina@ukr.net

Капсулированные в углерод наночастицы привлекают внимание исследователей, прежде всего тем, что углеродная оболочка может обеспечить сохранение физико-химических свойств метастабильных нанокристалических материалов в течении длительного времени. Это имеет большое значение для хранения информации, ксерографии, адресной доставки лекарственных препаратов и т.п. Поэтому разработка новых эффективных методов получения металл-углеродных композитов с контролированным размером является актуальной задачей.

Среди методов получения металл-углеродных композитов особая роль принадлежит твердофазному пиролизу металлорганических прекурсоров: соли органических кислот, композиции на основе поливинилового спирта, металлофталоцианины и т.п.

Нами разработано методику синтеза металл-углеродных нанокомпозитов (Me = Fe, Co, Ni) с использованием синтетических фульвокислот как источника углерода. Синтетические фульвокислоты получали за методикой, описанной в [1]. Определенный объем раствора синтетических фульвокислот нейтрализовали раствором щелочи до pH = 11 и к полученному раствору прибавляли избыток раствора соли соответствующего металла. Наличие в структуре синтетических фульвокислот карбоксигруп, хиноидных фрагментов и фенольных гидроксигруп объясняет их способность к соле- и комплексообразованию с поливалентными катионами переходных и непереходных металлов. Пиролиз высушенного при t = 120 °С фульвата металла проводили в трубчатой печи при температуре от 300 до 1000 °С при постоянном пропускании водорода. Полученные образцы представляли собой устойчивые на воздухе порошки, состоящие из углеродной матрицы с внедренными в нее наночастицами металла.

На рис. 1 представлены рентгеновские спектры металл-углеродных нанокомпозитов. Пик при 2θ = 30° соответствует графитированным углеродным капсулам, остальные пики соответствуют нанокристалитам металла с гранецентрированной кубической решеткой. Анализ ширины этих пиков позволяет оценить средний размер наночастиц по формуле Шеррера. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными электронной микроскопии.

Установлено, что средний размер наночастиц увеличивается от 10 до 60 нм при увеличении температуры пиролиза. Кроме того, при увеличении температуры электропроводность порошков изменялась от очень маленькой величины, характерной для порошков диэлектриков, до значений, которые характерны для металлических порошков.

Таким образом, твердофазный пиролиз фульватов металлов является простым и эффективным методом получения наночастиц с заданными размерами в различных углеродных матрицах. Следует отметить, что углеродное окружение, препятствуя процессам окисления и агрегации наночастиц, является устойчивым на воздухе и биосовместимым, что существенно для многих применений.

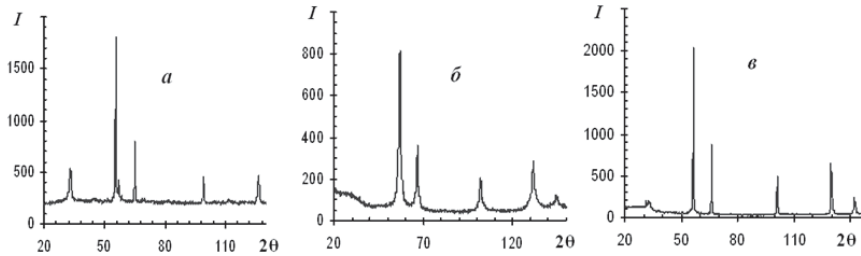


Рис. Дифрактограммы металл-углеродных нанокомпозитов (***а*** – Fe, ***б*** – Ni, ***в*** – Co), снятые на дифрактометре ДРОН-2 в излучении линии $Fe_{K\alpha}$.

Автор выражает глубокую благодарность Галагану Р.Л.

[1] Патент Украины № 78162, МПК⁶ C07C 37/00 / Способ получения синтетических фульватов / Галаган Р. Л.; заявл. 02.12.2005, опубл.15.02.2007, Бюл. № 2.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ В СВС-РЕАКТОРЕ

Лысенков А.С.
Россия, ИМЕТ РАН, toxa55@bk.ru

Нитрид кремния является керамическим материалом, обладающим рядом ценных свойств: высокой термической и коррозионной стойкостью, низким коэффициентом линейного расширения, поверхностной пассивностью к расплавам цветных металлов, чугуна и их шлаков [1]. Его используют для изготовления режущего инструмента, огнеупорных материалов (леточные и желобные массы для доменного производства, карбидокремниевые изделия на нитридной связке для футеровки коксовых печей, электролизеров для плавки алюминия, топок котлов ТЭС и мусоросжигательных заводов и пр.), а также различных фасонных изделий: чехлов термопар, тиглей, подшипников, элементов насосов для перекачки агрессивных расплавов, в качестве абразивного и изоляционного материала [1, 2].

Для получения плотноспечённого нитрида кремния требуются модифицирующие добавки, способствующие уплотнению при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния.

В данной работе в качестве спекающих добавок применяли заранее синтезированные бинарные соединения с разными температурами плавления: $3Al_2O_3$-$5Y_2O_3$ (T=1940°C), $2Al_2O_3$-$3Si_2O_3$ (T=1810°C) и эвтектическую композицию CaO-Al_2O_3 (1597°C) [3]. Все добавки получали твердофазным синтезом.

В качестве исходного сырья для получения керамики использовали отечественный порошок нитрида кремния, полученный в ИСМАН методом СВС, с содержанием α-фазы не менее 95 % и удельной поверхностью порошка 8 $м^2/г$.

Нитрид кремния смешивали со спекающими добавками в планетарной мельнице. Добавки вводили в количестве 7, 10 и 15 масс. %. Затем формовали образцы методом двустороннего прессования. В качестве временной технологической связки использовали парафин.

Спекание образцов проводили в засыпке из нитрида кремния и кремния. Соотношение компонентов засыпки Si:β-Si_3N_4=45:55. Масса засыпки составляла 5 кг. Сначала в лодочку засыпали первый равномерный слой шихты (высотой 50 мм) и на него аккуратно помещали образцы (рис.1). После чего, образцы покрывали вторым слоем засыпки.

Инициирование процесса СВС осуществляли подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава Ti+C. В результате, формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу горизонтально. Температурный режим обжига образцов из нитрида кремния показан на рис. 2. Скорость горения составила 1,2 мм/с. После обжига образцы извлекали и очищали от спека.

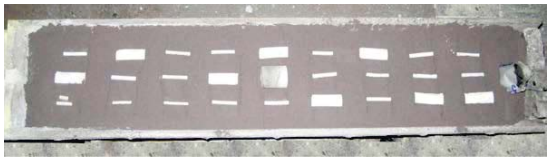


Рис. 1. Фото расположения образцов в реакторе.

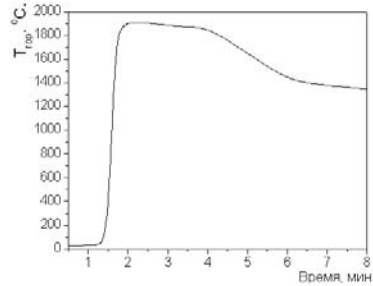


Рис. 2. Режим обжига в реакторе СВС.

Состав засыпки с соотношением компонентов Si:β-Si_3N_4 = 45:55 определяли исходя из температуры горения засыпки, составляющей примерно 1900°С. При обжиге в смесях с соотношением компонентов засыпки Si:β-Si_3N_4 = 50:50 установлено, что температура горения достигает 2000°С, что приводит к частичной или полной диссоциации образцов.

Поскольку пористость у обожженных образцов достигала 26,5 %, в исходную шихту добавили 30 мас.% Si с целью снижения закрытой пористости образцов и увеличению размеров зерна за счет образования вторичного нитрида кремния. Введение 30 мас.% Si в исходную шихту уменьшает величину закрытой пористости образцов, способствует росту зерна нитрида кремния от 2 до 4 мкм (рис. 3), повышению плотности, снижению открытой пористости и увеличению прочности при изгибе.

Прочность при изгибе керамических образцов на основе нитрида кремния с добавкой: $3Al_2O_3$-$5Y_2O_3$ составила 600 МПА, с добавкой $2Al_2O_3$-$3Si_2O_3$ - 450 МПа, с добавкой CaO-Al_2O_3 – 540 МПа.

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-8.

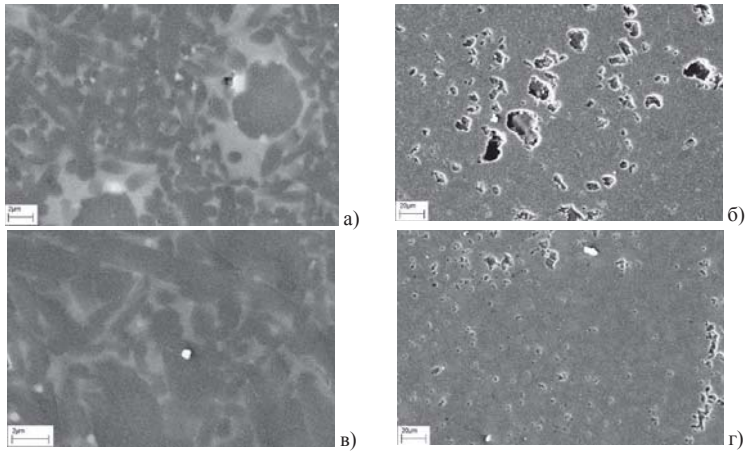


Рис. 3. СЭМ керамики нитрида кремния со спекающей добавкой CaO-Al_2O_3 при разном увеличении: а) и б) без добавления Si; в) и г) с 30 масс. % Si.

Список литературы

1. Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.

2. Огнеупоры и их применение. – М.: Металлургия, 1984. – 446 с.

3. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Торопов Н.А. и др. Л.: Наука. Ленингр. отд. , 1969. - 822с.

ВЛИЯНИЕ ВИДА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ЭТАНОЛА

Мальцев И. А.

Россия, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, keramik@pm.pstu.ac.ru

Основными методами синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) в настоящее время являются электродуговой, лазерной абляции и каталитического пиролиза углеводородов. Наиболее перспективным методом синтеза УНТ считается каталитический пиролиз разнообразных углеродсодержащих соединений. Он позволяет получать значительные количества УНТ и проводить синтез на катализаторах, нанесенных на разные подложки. На рост УНТ и характеристики углеродных структур оказывают влияние много факторов: состав газовой смеси прекурсора, природа катализатора, тип подложки, размер частиц катализатора, температура и давление, продолжительность процесса и т.д. [1, 2].

В 2002 году группой японских исследователей (S. Maruyama et al.) был проведен низкотемпературный синтез методом пиролиза паров этанола высокочистых одностенных УНТ, практически не содержащих аморфного углерода, многостенных нанотрубок и других углеродсодержащих примесей [3]. Особенность процесса состоит в том, что при пиролизе паров этанола образуются ОН-радикалы, обладающие повышенной реакционной способностью по отношению к дефектному (аморфному) углероду.

Целью настоящей работы было изучение влияния вида никельсодержащего катализатора на получение УНТ методом пиролиза паров этанола с использованием в качестве носителя дисперсного порошка композиционного состава на основе Al_2O_3.

Синтез УНТ осуществляли на установке CVDomna [4] при температуре 650 ºС методом пиролиза паров этанола (96%) при давлении 15~17 кПа с выдержкой в течение 20 мин, в том числе без напуска парогазовой смеси 3 мин. В качестве порошкообразного носителя катализатора использовали Al_2O_3, полученный пневмоциркуляционным измельчением глинозема, со средним размером частиц 0,3 мкм с добавлением 10 мас.% $ZrO_2(Y_2O_3)$. Катализатор использовали в виде нитрата никеля, оксида никеля, гидроксида никеля, где содержание катализатора составляло 10 мас.% NiO, и никеля, полученного методом «холодного» химического осаждения на носитель, содержание которого составило 4 мас.%.

Дифференциальный термический анализ продуктов синтеза проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучения 532 нм. Микроструктурный анализ нанотрубного материала проводили с помощью аналитического автоэмиссионного растрового электронного микроскопа ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия).

Результаты дифференциального термического анализа образцов с катализатором различного вида в процессе нагрева приведены на рис. 1 и в таблице.

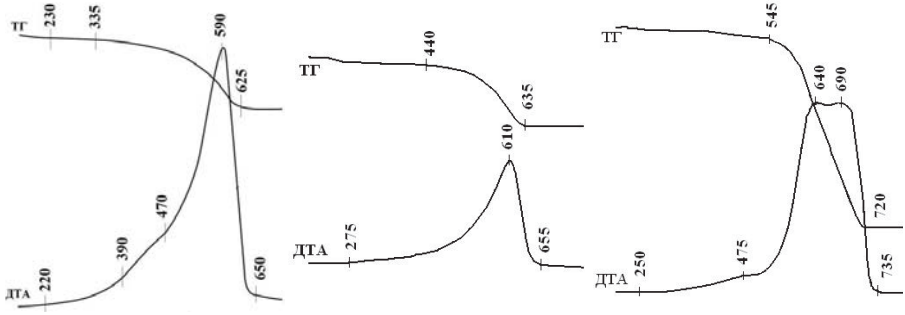
Таблица

Результаты термического исследования образов, полученных методом пиролиза паров этанола, в зависимости от вида катализатора

№	Вид катализатора	Температурный интервал окисления, ^{0}C	Общая потеря массы, %	ДТА	
				T_{1max}, ^{0}C	T_{2max}, ^{0}C
1	$Ni(NO_3)_2$	230-625	12,5	470	590
2	NiO	275-635	11,5	-	610
3	$Ni(OH)_2$	250-720	36,3	475	640-690
4	Ni	220-615	15,4	-	590

Данные анализа показывают, что температуры начала и окончания потери массы, связанные с окислением углеродсодержащих образцов, зависит от вида никельсодержащего катализатора. Характер изменения кривой ДТА также зависит от вида катализатора. Для образцов с катализатором в виде $Ni(NO_3)_2$ и $Ni(OH)_2$ характерно наличие двух экзопиков различной интенсивности (рис.1. а, в). По-видимому, первый экзотермический пик соответствует выгоранию аморфного углерода, который сгорает в температурном интервале 300-500 ºС. Второй экзопик соответствует окислению нанотрубок, т.к. известно, что температуры окисления однослойных и многослойных нанотрубок соответственно равны 650 и 750 ºС. У образца с катализатором в виде гидроксида никеля отмечено, что второй экзотермический пик имеет максимальную интенсивность при температурах 640 и 690 °С (рис.1. в).

Для данного вида катализатора имеет место наибольшее значение общей потери массы. У образцов с катализатором в виде NiO и металлического никеля на кривой ДТА имеется только один экзопик, соответствующий окислению нанотрубного материала (рис.1. б).

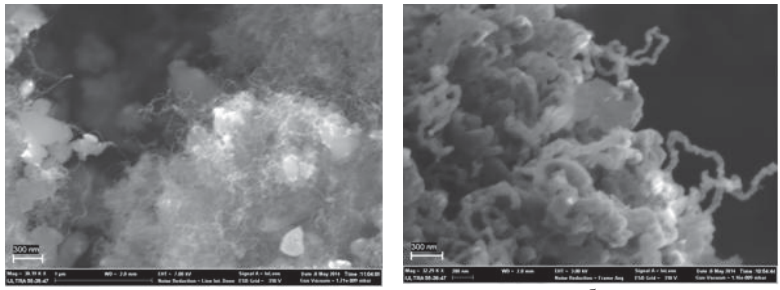


а б в

Рис. 1. Дериватограммы углеродсодержащих образцов в зависимости от вида катализатора: а - $Ni(NO_3)_2$; б - NiO; в - $Ni(OH)_2$

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света в спектрах образцов отмечено наличие G- и D-полос, максимальная интенсивность которых в зависимости от вида катализатора находится в области 1585-1604 $см^{-1}$ и 1343-1351 $см^{-1}$ соответственно, и RBM-полоса, что говорит о наличии одностенных нанотрубок.

Электронно-микроскопический анализ показал, что при использовании катализатора в виде нитрата никеля, NiO и металлического никеля образуются УНТ диаметром менее 20 нм, а катализатор в виде $Ni(OH)_2$ приводит к образованию углеродных волокон диаметром до 60 нм.



а б

Рис. 2. СЭМ-изображения нанотрубного материала в зависимости от вида катализатора без очистки: а - NiO; б - $Ni(OH)_2$

Список литературы

1.Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим.об-ва им.Д.И. Менделеева). 2004. Т.XLVIII, №5. С.12-20.

2.Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2010. Vol. 10, P.3739-3758.

3.Maruyama S. et al. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 229-234.

4.Неволин В.К., Симунин М.М. Получение углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы // Наноиндустрия. 2007. №3. С.34-36.

5.Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеризации свойств углеродных нанотрубок //ФИП. 2009. Т. 7, № 4. С.351-373.

Автор выражает благодарность доценту кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ, к.т.н. Кульметьевой В.Б. за постановку задачи и помощь в проведении исследований.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА CU60-TA40

Малютина Ю.Н.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, iuliiamaliutina@gmail.com

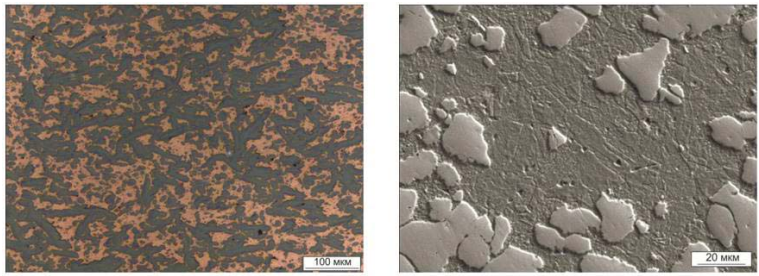
Укрупнение и рост зерен микро- и нанокристаллических порошковых материалов при повышенных температурах является актуальной проблемой на протяжении последних 30 лет. Большой объем научных работ посвящен изучению методов, которые предотвращают или уменьшают рост зерен этих материалов. На сегодняшний день существуют два основных подхода, препятствующих росту зерен: кинетический и термодинамический. Наиболее эффективный (успешный) термодинамический метод основан на использовании растворов атомов стабилизирующих границы зерен и уменьшающих свободную энергию. В меньшей степени используется подход, основанный на двойниковых границах малой энергии, которые стабилизируют микроструктуру в целом. Несмотря на большой объем проведенных научных исследований микроструктурная стабильность порошковых композиционных материалов, остается актуальной проблемой.

В системе медь-тантал исходные материалы ограниченно растворимы другу в друге, поэтому в результате нагрева атомы тантала разделяют границы зерен меди, что приводит к уменьшению свободной энергии. За счет большой разницы физико-механических свойств эти порошковые материалы трудно спекаются традиционными методами. В качестве перспективного метода, позволяющего получать высокоплотные компакты с заданным комплексом свойств, в данной работе использовался метод искрового плазменного спекания (ИПС). Композиты системы Cu-Ta, полученные таким способом, могут использоваться в различных областях промышленности, благодаря их высокой электро- и теплопроводности и высоким механическим свойствам.

Таким образом, в данной работе проводилось изучение структурных особенностей и механических свойств композиционного материала на основе меди и тантала, полученного методом искрового плазменного спекания. Композиция Cu60-Ta40 предварительно перемешивалась в мельнице шарового типа в течение 4 часов. Спекание осуществлялось в институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева на установке Spark Plasma Sintering System модель Labox-1575.Для процесса ИПС использовался цилиндрический графитовый пуансон с внутренним и внешним диаметром 30 и 60 мм. Соосное механическое давление изменялось от 0 до 40 МПа. Температура спекания составляла 910 °С, скорость нагрева 90 °С/мин. В результате ИПС были сформированы таблетки размером 30х5 мм и теоретической плотностью 2,64 г/см^3. Для исследования структуры полученных композитов использовалась оптическая и электронная микроскопия. Для проведения испытаний на статическое растяжения из образцов вырезались балки размером 30х5х5 мм.

На основе проведенных исследований были получены следующие результаты.

Общий вид композита представлен на рис. 1 а. Методом оптической микроскопии было установлено, что в процесс ИПС сформировались плотные компакты с равномерным распределением частиц тантала в медной матрице. Размер зерен медной матрицы составляет 10 мкм. Зерна меди содержат большое количество субмикронных двойников (рис. 1 б).



а б

Рис. Микроструктура композиционного материала Cu60-Ta40, сформированного методом искрового плазменного спекания.

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу показали, что величина микротвердости медной матрицы составляет 90 HV 310 HV, что в 2 раза выше микротвердости этих материалов в отожженном состоянии. Увеличение микротвердости медной матрицы можно объяснить следующим

образом. В металл матричных композитах упрочняющая фаза препятствует пластической деформации, блокируя движение дислокаций в матрице под действием механической нагрузки. В композите Cu-Ta, медная матрица деформируется в первую очередь под действием приложенной нагрузки, тогда как частицы тантала действуют как препятствие движению дислокаций в медной матрице, способствуя увеличению микротвердости композита.

Наличие тантала в композите значительно влияет на прочностные характеристики. Результаты испытаний на одноосное растяжение показали, что предел прочности композита составляет 404 МПа, в то время как предел прочности спеченной чистой меди составляет 280 МПа [1].

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований свидетельствует о возможности использования метода искрового плазменного спекания для получения композиционного материала на основе материалов с нулевой взаимной растворимостью.

Литература

[1] Ultrafine-grained copper prepared by spark plasma sintering process. Zhao-Hui Zhang, Fu-Chi Wang, Lin Wang, Shu-Kui Li. Materials Science and Engineering A 476 (2008) 201–205

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., доценту Мали В.И., а также студентке Скороход К.А.

ЛИТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ: $Al_2O_3 – Cr_2O_3$ x ZrO_2, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Милосердов П.А.

Россия. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, yu_group@ism.ac.ru

Оксидные материалы на основе корунда (Al_2O_3) обладают рядом уникальных свойств, высокой прочностью, твердостью, низкой теплопроводностью, стойкостью к высокой температуре, расплавам металлов и т.д. Эти свойства позволяют широко использовать их в черной и цветной металлургии, производстве абразивных материалов, изготовлении литейных форм и т.д. Для улучшения свойств оксидной керамики на основе корунда в нее добавляют ZrO_2. Оксид циркония при высоких температурах растворяется в оксиде алюминия, но при кристаллизации выпадает в отдельную фазу и происходит взаимное торможение роста зерен Al_2O_3 и ZrO_2, благодаря чему возникает возможность получать ультраразмерную структуру с равномерным распределением зерен ZrO_2, сохраняющуюся после измельчения.

В данной работе показана возможность синтеза литых оксидных материалов методом СВС-металлургии для использования их в качестве сырья для производства обрабатывающего инструмента. С целью увеличения физико - механических свойств оксидной матрицы вместо Al_2O_3 синтезировали твердый раствор $Al_2O_3 – Cr_2O_3$ с содержанием Cr_2O_3 от 4 до 8% – «Рубин».

Термодинамический расчет адиабатической температуры горения и концентрации конечных продуктов показал, что добавление ZrO_2 в систему приводит к снижению расчетной температуры горения. При изменении содержания оксида циркония от 0 до 30% температура падает от 3878К до 3368К, что дает возможность получать целевой продукт в литом виде.

Расчет соотношения исходных реагентов проводили по следующей схеме химического превращения:

$$\mathbf{M_1}\ (CrO_3 + Cr_2O_3 + 7Al = 3CrAl + 2Al_2O_3) + \alpha\ \mathbf{M_2}\ (ZrO_2) \rightarrow CrAl + \mathbf{Al_2O_3\ x\ ZrO_2}$$

$\alpha = (\mathbf{M_2}/(\ \mathbf{M_1} + \mathbf{M_2})$ x 100%, где: $\mathbf{M_1}$ – масса смеси ($CrO_3 + Cr_2O_3 + 7Al = 3CrAl + 2Al_2O_3$), а $\mathbf{M_2}$ – масса (ZrO_2)

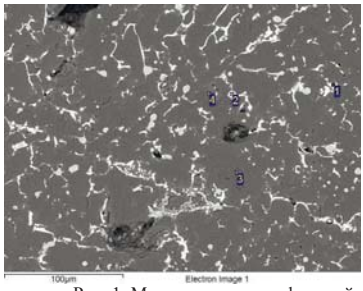
Для (визуального и с помощью видеокамеры) изучения процесса горения эксперименты проводили в кварцевых стаканчиках высотой 50мм, диаметром 18мм в лабораторном СВС - реакторе объемом 3 л. со смотровыми окнами. При исследовании закономерностей синтеза литых оксидных материалов и наработки опытных партий продукта опыты осуществляли в СВС – реакторе, объемом 20 литров, а шихту помещали в графитовые формы диаметром 100 мм, высотой 250 мм. Реактор герметизировали, создавали начальное давление инертного газа 5МПа и инициировали смеси нихромовой, молибденовой или вольфрамовой спиралью.

В процессе синтеза из-за высокой температуры образуется расплав, в котором перемешаны все компоненты. Под действием силы тяжести расплав разделяется на две фазы металлоподобную, состоящую из CrAl и на оксидную, состоящую из Al_2O_3 - Cr_2O_3 x ZrO_2.

В процессе работы изучены закономерности получения литых композиционных оксидных материалов методов СВС – металлургии, подобраны оптимальные условия для полного отделения металлической фаза от оксидной и равномерного распределения оксида циркония в твердом растворе: Al_2O_3 - Cr_2O_3.

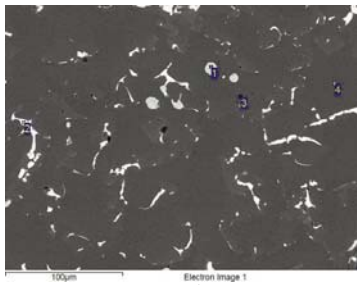
Во всех лабораторных исследованиях масса исходных смесей составляла 25г. При изучении шлифов полученных слитков в целевых оксидных продуктах были обнаружены крупные металлические включения, а оксид циркония выделялся в виде прожилок по границам зерен (рис.1).

Для уменьшения содержания металлической фазы в целевом продукте были проведены эксперименты по влиянию масштабного фактора на процесс фазоразделения. При этом массу исходных смесей меняли от 25г до 1500г. В результате увеличилось время жизни расплава, а количество CrAl существенно уменьшилось. На рис. 2 представлена микроструктура и элементный состав целевого оксидного продукта, полученного в оптимальных условиях синтеза при массе исходной шихты 1500г.



№	N	O	Al	Cr	Zr
1		26.85	9.69	3.86	59.60
2	5.65		1.41	92.94	
3		42.70	54.55	2.75	
4		40.74	50.76	8.50	
Sum		40.11	48.24	11.55	

Рис. 1. Микроструктура и фазовый состав целевого продукта полученного в лабораторном реакторе 3 л. М смеси = 25г.



№	N	O	Al	Cr	Zr
1	13.91	2.44	1.01	82.55	0.08
2		38.21	3.06	1.96	56.77
3		54.18	43.62	2.20	0.00
4		54.45	44.46	0.99	0.10

Рис. 2. Микроструктура и фазовый состав целевого продукта полученного в опытном реакторе 20 л. М смеси = 1500г

Выражаю благодарность научным руководителям д.т.н. Горшкову В.А. и д.т.н. Юхвиду В.И. за участие в обсуждении полученных результатов и содействие в подготовке материала.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН № П26 “Исследование влияния термодинамической прочности исходных оксидов на горение и полноту химического превращения смесей термитного типа с конкурирующими химическими реакциями оксидов с Al и Zr”.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИХТОВОЙ ЗАГОТОВКИИ И ФОРМУЕМОСТЬ МАТЕРЕИАЛА НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

Михеев М.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, mixeev777@rambler.ru

Из материала на основе дисилицида молибдена изготавливают высокотемпературные нагревательные элементы (ВНЭ), используемые в печах электросопротивления для их разогрева до

температур 1700°С. Такие нагреватели производят по технологиям порошковой металлургии десятки часов с использованием пластификаторов, которые отрицательно сказываются на характеристиках работы. Одним из перспективных направлений в организации технологического процесса получения высокотемпературных нагревателей открывается в связи с применением СВС-экструзии. Перспективность использования этого метода обусловлена возможностью за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать ВНЭ заданного размера и формы. При этом отпадает необходимость энергозатрат на внешний нагрев системы.

Технология СВС – экструзии подразумевает, что изделие получают после синтеза шихтовой заготовки, которую предварительно прессуют в металлической пресс – форме. Важнейший вопрос состоит в установлении зависимости между приложенным давлением и плотностью шихтовой заготовки. Плотность шихтовых заготовок оказывает сильное влияние на скорость и температуру горения.

В настоящей работе на основе реологического подхода поставлена задача по нахождению оптимальных условий предварительного прессования заготовок и формуемости СВС-материала на основе дисилицида молибдена. Этот материал используется для получения высокотемпературных нагревателей (ВНЭ). Применение СВС-экструзии является одним из перспективных направлений в организации технологического процесса получения ВНЭ.

Эксперимент по деформированию порошковых смесей проводился на испытательной машине "ИНСТРОН". Опыты проводились для разных составов исходной шихты при трех постоянных скоростях нагружения 5мм/с, 10мм/с и 20мм/с. На основании полученных диаграмм построены компрессионные кривые «давление прессования – относительная плотность», по которым можно судить о выборе давления прессования, позволяющего получать необходимое значение плотности шихтовой заготовки.

Другим важным вопросом в технологии СВС-экструзии является изучение формуемости синтезированного материала. В процессе формования материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого основывается на способности еще горячей и пластичной массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Под формуемостью СВС-материала следует подразумевать способность его увеличивать площадь заданной формы в условиях деформации сжатия со сдвигом без нарушения сплошности. Для материалов, получаемых по технологии СВС, формование может быть осуществимо только в характерном температурном диапазоне, именуемом интервалом переработки, от температуры живучести материала, выше которой материал имеет возможность к пластическому деформированию, а ниже затвердевает, до температуры горения материала. Если этот температурный интервал узкий, то процесс формования является «жестким», что означает низкую воспроизводимость процесса и жесткие технологические требования к оборудованию. Для расширения интервала переработки возможно добавление металла «связки», в данной работе это Ti, малые добавки (до 5%) которого улучшают формуемость материала

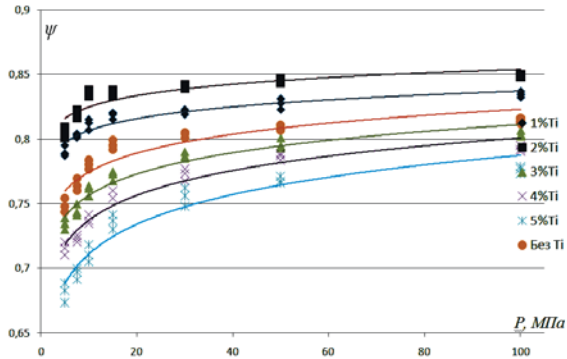


Рис. 1. Зависимости степени деформации от давления

С целью улучшения формуемости материала исследуется влияние добавок металла – связки Ti в материал $MoSi_2$+5,10,15%Al_2O_3 и $MoSi_2$+5%Al_2O_3+ 1,2,3,4,5%Ti (содержание в конечном продукте. Было установлено, что данные материалы обладают способностью к формуемости и получению

компактных материалов. Отдельно было выделено влияние добавок Ti и предварительного нагрева заготовок. Найденные зависимости степени деформации материала от времени выдержки и давления (рис.1) позволяют получить оптимальные условия для формуемости изучаемого материала и дальнейшего получения высокотемпературных нагревательных элементов методом СВС-экструзии.

После добавления титана в исходную шихту, при СВС он расплавляется и при последующем деформировании распределяется по границам зерен дисилицида молибдена. Это приводит к улучшению скольжения зерен дисилицида молибдена друг относительно друга, что увеличивает пластичность и формуемость синтезированного материала. В результате расширяется температурный интервал переработки материала, что очень важно при экструзии нагревательных элементов.

За консультирование и помощь в работе выражается благодарность: д.ф.-м.н Столину А.М, к.т.н. Бажину П.М.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ RuAl ИЗ ОБРАБОТАННЫХ В АТТРИТОРЕ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ Ru + Al.

Морозов А.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, ae_morozov@list.ru

Проводили сравнительный анализ влияния механоактивации на строение порошков, величину и температурные интервалы экзотермических эффектов и строение компактного материала из механоактивированных порошков ИММ на основе RuAl.

Для повышения однородности распределения элементов в порошках и увеличения площади межфазной границы *Me* / Al был выбран способ кратковременной обработки, механоактивации (МА) в аттриторе, как наиболее доступный и экономичный. Исходные смеси порошков Ru + Al и смеси (49Ru-48Al-3Re), в которые добавляли Re (изоморфный Ru металл VII группы), не подвергавшиеся обработке в аттриторе, и смеси, обрабатывавшиеся в течение 5, 10 и 15 ч маркировали А0, А5, А10 и А15 соответственно.

Внешний вид смесей порошков Ru + Al приведен на рис. 1. Как видно из рисунка, после А5 основная масса порошка консолидируется в более крупные частицы – довольно рыхлые гранулы размером ~ 40 мкм, состоящие из жестких частиц Ru (Re), имеющих ГПУ кристаллическую решетку, скрепленные вязкой алюминиевой составляющей с ГЦК кристаллической решеткой. Уже после первых 5 ч МА произошло разрушение конгломератов, образованных частицами рутения (рис. 1 в, г). Укрупнение (Ru+Al) гранул продолжается в образцах А10 (в гранулы объединены все частицы). Последующая обработка А15 приводит к разрушению гранул, дроблению их на мелкие фрагменты, размеры которых достаточно однородны (рис. 1 е).

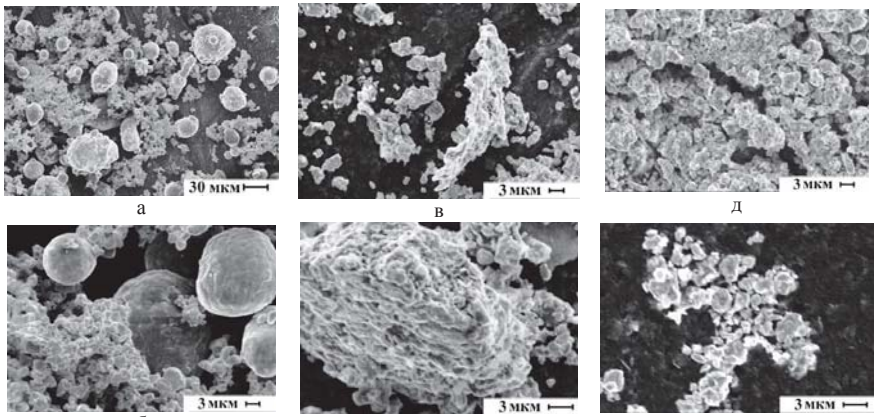


Рис. 1. Внешний вид порошков смесей сплава 49Ru-48Al-3Re после смешивания в смесителе «Турбула» (а, б), после обработки в аттриторе в течение 5 ч (в, г), 15 ч (д, е).

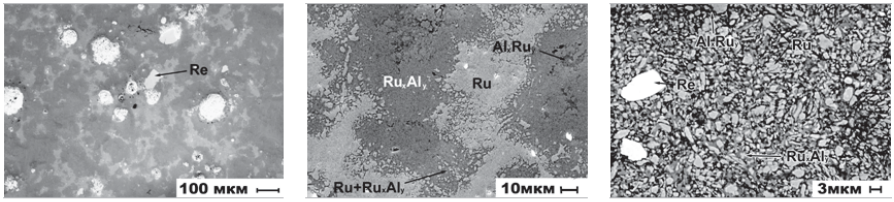
При МА смесей порошков пластичного ГЦК металла Al и трудно деформируемого ГПУ Ru или (Ru+Re) способностью к деформации обладает только Al, который «намазывается» на дисперсные частицы «жесткого» Ru, которые уже не объединены в крупные конгломераты. Образующиеся при МА рыхлые композитные гранулы состоят из жестких дисперсных частиц Ru, скрепленных вязкой Al связкой, с развитой межфазной границей Ru / Al. Это обеспечивает не только резкое увеличение площади контакта между обоими металлами, но и резкое сокращение длины диффузионных путей (Al в Ru). Рентгеновское исследование порошковых смесей Ru-Al после аттритирования показало, что при механоактивации происходит наклеп как порошков Ru так и Al, что подтверждается уширением рентгеновских линий обоих металлов. Наклеп как Ru так и Al достигает максимума уже после первых 5 ч механоактивации и далее практически не меняется. По-видимому, наклеп жестких труднодеформируемых частиц рутения, имеющего ГПУ кристаллическую решетку и склонного к деформации двойникованием, происходит не за счет увеличения плотности дислокаций (как это имеет место при механоактивации никеля), а за счет измельчения размера блоков (областей когерентного рассеяния, ОКР), поскольку не наблюдается характерное для увеличения плотности дислокаций большее уширение линий на больших углах. Такое же явление наблюдается и для вязких частиц ГЦК алюминия, что может быть связано с более интенсивной деформацией Al в контакте с жестким Ru, чем в контакте с более пластичным Ni. ОКР достигают ~ 100 нм уже в образцах А5 и мало меняются (уменьшаются) в образцах А10 и А15.

Экзотермические эффекты при РС порошков Ru-Al, полученных механоактивацией.

Обращают на себя внимание следующие характерные особенности протекания экзотермических реакций образования моноалюминида рутения: (1) - Контактное взаимодействие между Ru и Al по экзотермической реакции Ru+Al→RuAl даже для образцов, не подвергавшихся МА (А0) начинается уже в твердой фазе при 600°С, но сопровождается большим экзотермическим эффектом, что связано с взаимодействием расплава Al с твердым Ru. (2) - Увеличение времени МА приводит к снижению температуры начала взаимодействия до 580°С (образцы А10 и А15). По данным рентгеновского фазового анализа образуются богатые алюминием Ru_2Al_3, $RuAl_2$ и следы RuAl. (3) - Величина пика экзотермических эффектов образования RuAl из Ru и Al уменьшается с увеличением времени МА, что свидетельствует о начале взаимодействия между компонентами уже в процессе аттритирования, хотя рентгеновским методом образование новых фаз не выявлено, возможно, по причине малых размеров этих образований.

Реакционное спекание. Компактные заготовки из МА и исходных смесей получали по следующей схеме консолидации: ХП при Р=500МПа, далее запрессовка ХП образца с графитовой обмазкой, предназначенной для исключения взаимодействия образца со стенками матрицы при нагреве, в пресс-форму из жаропрочного интерметаллидного сплава (Р=6,7т/см^2), нагрев в атмосфере аргона при Р=85±25 МПа (850±250кг/см^2) до 700^{o}С и выдержка при этой температуре 1 час.

Микроструктуры образцов А0 и А15, полученных по данной схеме консолидации представлены на Рис.2.



а б в

Рис. 2 Характерные микроструктуры сплава 49Ru-48Al-3Re. Размер частиц Re А0 от 5 до 90 мкм, А15 от 2 до ~40мкм

В сплаве А0, (Рис 2 а, б) формируется плотная структура (пористость до 10%) с неоднородным распределением по объему как включений Re, так и фаз продуктов взаимодействия Ru с Al. Дисперсные частицы Ru, размером 2-4мкм, образуют скопления размером до 40мкм, окруженные зонами, имеющими двухфазное строение: частицы Ru (1-3мкм) в матрице из алюминидов Ru (Ru_xAl_y) шириной порядка 10-20мкм. Между ними располагаются участки, представляющие собой смесь алюминидов Ru (Ru_xAl_y) размером до 100мкм, в которых возможно присутствие отдельных частиц RuAl.

МА в течение 15 часов обеспечивает более однородное распределение Ru и Al по всему объему спеченного компактного материала (рис 2 в) по сравнению с распределением элементов в образцах, скомпактированных по тому же режиму из порошков, не подвергавшихся МА в аттриторе. В структуре материала отсутствуют крупные участки, обогащенные Ru, и крупные участки алюминидов Ru, как это было в образцах не подвергавшихся аттритированию (рис 2 б). Согласно данным РФА структура образцов А15 представляет собой RuAl (~10%) и более богатые алюминием интерметаллиды Ru_xAl_y и Al_xRu_y (~70%). При МА образовалась развитая межфазная граница, в результате чего взаимодействие между Ru и Al происходило на межфазной границе, но в твердой фазе и без участия жидкого Al. В компактных образцах окончательный состав является неравновесным, но имеет равномерное распределение фаз в макро и микрообъеме.

МА в течение 15 часов не оказывает влияния на размер жестких и прочных частиц Re (рис. 2 в). Во всех спеченных образцах системы Ru-Al-(Re) присутствуют компактные частицы рения размером от 5 до 90 мкм, имеющие неправильную форму.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЦИНКА И СЕРЫ

Петров Е.В.

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

Детонация представляет собой самоподдерживающийся ударно-волновой процесс, при котором в сплошной среде со сверхзвуковой скоростью распространяется волна химической реакции [1]. Распространено мнение, что такой процесс возможен только во взрывчатых веществах и других средах, реагирующих с образованием преимущественно газообразных продуктов, в частности во взрывчатых веществах и в горючих газовых смесях. Однако Кузнецов Н.М. показал, что в конденсированной среде, реагирующей без образования газов, возможна безгазовая детонация и был впервые выведен термодинамический критерий детонационной способности реагирующей среды [1]. В таком случае детонация возможна также в системах, реагирующих с образованием конденсированных продуктов с небольшой примесью газов и паров. Это – малогазовая детонация.

В работе Мержанова А.Г., Гордополова Ю.А., Трофимова В.С. [2] этот критерий был представлен в простой форме

$$\left(\Delta V\right)_{P,H} > 0 \quad , \qquad (1)$$

где в левой части неравенства стоит максимальное приращение удельного объема среды в процессе испытания, при котором ее химическое превращение от начала до конца протекает при начальных значениях давления P и удельной энтальпии H. Это адиабатический изобарический процесс. Согласно работе [2], для среды, удовлетворяющей критерию (1), можно подобрать условия, при которых в ней осуществляется детонация.

Эксперименты проводились в стальных реакторах разных размеров, которые заполнялись порошковой смесью ZnS. Для экспериментов стехиометрическая смесь ZnS готовилась из порошка цинка с размером частиц 1–11 мкм и порошка серы с размером частиц 11–35 мкм. Плотность смеси ZnS варьировалась от 1400кг/м^3 (насыпная) до 2000 кг/см^3. Во всех экспериментах, как при горении, так и при детонации реакция Zn+S => ZnS завершалась практически полностью.

В большинстве экспериментов в смеси Zn–S инициировалось горение. При этом реактор был неподвижным, и отсутствовала остаточная деформация его стенок и крышек.

В небольшой части экспериментов развивалась детонация. О наличии детонации судили в разных экспериментах по ее разным внешним проявлениям, свидетельствующим об ударно-волновом процессе. Это – либо локально повышенное давление в конце реактора, превосходящее то давление, которое может возникнуть в смеси ZnS при дозвуковом процессе (т.е. при горении), либо одновременная регистрация в конце реактора разных уровней давления во взаимно перпендикулярных направлениях, либо спонтанное движение реактора.

Анализ результатов опытов, в которых наблюдалась детонация смесей Zn–S, показал, что для теоретического описания данного процесса надо привлечь теорию турбулентной детонации [3].

Заключение. Смесь Zn-S может найти практическое применение в тех технологических процессах, когда требуется достаточно сильное ударное воздействие на материалы и в то же время необходимо избежать фугасного действия продуктов взрыва на окружающую среду.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Трофимову В.С. за помощь в выполнении работы.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Горение и взрыв».

Литература:

1. N.M. Kuznetsov Detonation and gas-dynamic discontinuities in phase transition of metastable substances / Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1966, Vol. 22, №.5, pp. 1526–1531.

2. A.G. Merzhanov, Yu.A. Gordopolov, V.S. Trofimov On the possibility of gasless detonation in condensed system / Shock Waves, 1996, Vol.6, №.3, pp. 157-159.

3. Трофимов В.С. Теория турбулентной детонации / ДАН, 2009, т.428, №6. С. 777-779.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБЫЧНОМ И ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОМ СПЕКАНИИ СИСТЕМ С ДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ

Порталов М.Н.

Россия, Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет, maksimpo1989@mail.ru

Плазменно-искровое спекание – новая технология спекания, главными преимуществами которой являются: короткое время процесса компактирования, получение высокоплотных объёмных материалов с сохранением нанокристаллической структуры.

Целью данной работы было исследование диффузионных процессов при плазменно-искровом спекании (ПИС) порошков микро- и нанодисперсных порошков железа и никеля.

Образцы для исследований диффузии в системе железо-никель готовились с использованием порошков железа карбонильного марки ВМ с размером частиц 5 -10 мкм, никеля карбонильного ПНК УТ – 3 с размерами частиц 3 – 5 мкм; нанодисперсного никеля, восстановленного из соли $(NiNO_3)2{\cdot}6H_2O$ (размер частиц 40 – 60 нм); нанодисперсного железа, восстановленного из соли $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ (размер частиц 40 – 60 нм) [1]. Вычисление коэффициента диффузии производили на шлифах диффузионных пар по методу Матано-Больцмана. Диффузионные пары прессовали при давлении 600 МПа. Спекание проводилось при температурах 800, 900,– 1100 °С, в течение 1-12 часов в водороде. Для изготовления диффузиионых пар в системах порошков «железо-никель» использовали установку искрового плазменного спекания Dr. Synter SPS-1050b в атмосфере аргона при температурах 800-900 °С и давлении 30 МПа с выдержкой 5 мин. После плазменно-искрового спекания часть образцов допекали в вакуумной печи при температурах 900 и 1100 °С, 1 час. Шлифы диффузионных пар травили в нитале и измеряли микротвердость перпендикулярно границе раздела фаз на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,05 кг. Концентрацию элементов измеряли методом энергодисперсионного анализ на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе ULTRA 55/60 Carl Zaiss, оснащенном спектральным анализатором INCA

Ширина диффузионной зоны, измеренная по микротвердости и концентрации после различных режимов спекания приведены в таблице 1. Анализ изменения микротвердости в диффузионной зоне при всех режимах показывает, что со стороны никеля имеются участки с самой высокой микротвердостью. Очевидно, здесь образуются твердые растворы и интерметаллиды. Зона формирования этих фаз смещена в сторону никеля, следовательно, наблюдается диффузионный поток со стороны железа, что согласуется с данными [2]. Максимальные значения микротвердости в зоне интерметаллида (до 3500 МПа) выявлены в системах, спеченных при температуре вблизи фазового превращения железа (900 ^{0}C) после плазменно-искрового спекания и допекания при той же температуре в системах, содержащих нанодисперсные порошки железа. Очевидно, причиной является высокая дисперсность частиц железа, которое диффундирует в никель более активно; плазменно-искровое спекание при 900 ^{0}C без последующего допекания не обеспечивает формирования фаз с высокой микротвердостью.

Таблица 1

Ширина диффузионной зоны, измеренная по изменению микротвердости и концентрации

Система	Ширина по микротвердости/ширина по концентрации, мкм			
	Плазменно-искровое спекание, 800 °С,	Плазменно-искровое спекание, 900°С	Плазменно-искровое спекание, 800 °С, спекание в вакууме, 1100 °С	Плазменно-искровое спекание, 900 °С, спекание в вакууме, 900 °С
Fe (5 мкм)-Ni (5 мкм)	120/-	180/-	200/-	240/-
Fe (5 мкм)-Ni(0,05 мкм)	130/34	150/35	200/60	300/20
Fe (0,05 мкм)-Ni (5 мкм)	110/18	300/	140/52	150/37
Fe (0,05 мкм)-Ni (0,05 мкм)	220/20	280/24	320/28	340/12

Ширина диффузионной зоны, измеренной по микротвердости, с увеличением температуры ПИС от 800 до 900 ^{0}С; при последующем спекании возрастала. Дополнительное спекание при 900 ^{0}С способствовало увеличению ширины зоны в большей степени, чем при 1100 ^{0}С, так как в γ-железе коэффициент диффузии меньше, чем в α-железе [2].

Ширина диффузионной зоны, измеренная по изменению концентрации железа и никеля так же возрастает с повышением температуры ПИС, однако, по абсолютному значению она значительно меньше, чем измеренная по микротвердости, после всех режимов спекания всех систем. Вероятной причиной более широких зон по микротвердости может быть образование дефектов структуры, сопровождающее движение диффузионных потоков, которые образуются в диффузионной зоне и вытесняются за ее границы.

Результаты показывают, что при повышении температуры плазменно-искрового спекания от 800 до 900 °С коэффициент диффузии возрастает примерно в 2 раза в системах на основе железа дисперсностью 5 мкм и никеля различной дисперсности, в системах на основе железа нанодисперсного коэффициент диффузии возрастает не более, чем на 10 %, табл. 2. Последующее после плазменно-искрового спекание в вакууме закономерно показало, что коэффициент диффузии при более высоких температурах был выше, однако по абсолютному значению после дополнительного спекания в вакууме коэффициенты оказались ниже, чем сразу после плазменно-искрового спекания. Это связано с тем, что после спекания ширина диффузионной зоны мало увеличилась, а длительное время повлияло на расчеты.

Таблица 2

Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^{-10}$, см^2/с) для системы порошков «железо-никель»

Система	Плазменно-искровое спекание, 800 °С	Плазменно-искровое спекание, 900 °С	Плазменно-искровое спекание, 800°С, спекание в вакууме, 1100 °С	Плазменно-искровое спекание, 900°С, спекание в вакууме, 900 °С
Fe (5 мкм)-Ni (5 мкм)	2,9	6,8	0,8	0,27
Fe (5 мкм)-Ni (0,05 мкм)	4,4	7,9	3,3	0,32
Fe (0,05 мкм)-Ni (5 мкм)	4,7	5,5	4,5	0,16
Fe (0,05 мкм)-Ni (0,05 мкм)	5,7	5,5	3,8	0,8

На основании исследований диффузионной зоны микродюрометрическим и микрорентгеноспектральным анализами установлено, что диффузионный поток железа в никель более интенсивен и, вероятно, сопровождается образованием дефектов структуры, распространяющихся на большую глубину, чем концентрационные потоки. Определено, что режим плазменно-искрового спекания при 900 ^{0}С и последующего спекания в вакууме при той же температуре обеспечивает формирование фаз с более высокой микротвердостью. В сравнении с коэффициентами диффузии, полученными при длительном спекании без приложения давления, плазменно-искровое спекание обеспечивает при более низких температурах и 5-минутном времени повышение коэффициента диффузии на порядок и более.

Список литературы

1.Исследование процесса получения наноразмерных порошков никеля и железа методом восстановления водородом из солей// Оглезнева С.А., Буланов В.Я., Концевой Ю.В., Игнатьев И.Э. Металлы. 2012. № 4. С.115-120.

2.Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. Кикоина И.К. М.:Атомиздат.1976. 1008 с.

Выражаю благодарность д.т.н., проф. Оглезневой С.А. и к.т.н. Каченюку М.Н. за консультирование по теме доклада.

УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА И ДИБОРИДА ТИТАНА В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АМПУЛАХ СОХРАНЕНИЯ

Сайков И.В.

Россия, Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, revan.84@mail.ru

Синтез материалов под воздействием интенсивного ударно-волнового воздействия привлекает возрастающее внимание исследователей. Большое количество работ посвящено трансформации кристаллической решетки в веществе с целью получения сверхтвердых фаз высокого давления, таких как детонационный алмаз и кубический нитрид кремния. Другим направлением в ударно-волновой обработке материалов, сопровождающимся не только структурными изменениями, но и химическими превращениями, является взрывное инициирование химических реакций синтеза в составах, состоящих из порошков исходных элементов. Такие исследования, как правило, сугубо экспериментальные и отличаются сложностью изучения быстропротекающих физико-химических процессов непосредственно в процессе взрывного нагружения, которое характеризуется высокими скоростями деформирования, давлениями и температурами.

Взрывчатые вещества (ВВ), и составы, способные к самораспространяющейся экзотермической реакции с выделением большого количества тепла (СВС-составы) относятся к высокоэнергетическим материалам. Следует отметить, что они существенно отличаются (на порядки) по скорости энерговыделения. Для ВВ характерна высокая скорость, которая составляет 5000-7000 м/с, реакция синтеза в СВС-составах в нормальных условиях идёт со скоростью до 0,2 м/с. Соединение энергии взрыва с энергией синтеза позволит создать новые энергетические материалы повышенной эффективности, получить новые эффекты, которые мало изучены. При взрывном инициировании экзотермической реакции возможно её прохождение в высокоскоростном режиме.

Для экспериментов использовали сборки, состоящие из цилиндрического пустотелого заряда ВВ (тротил, гексоген), внутрь которого вставляли цилиндрическую герметичную стальную ампулу с шихтой. Исследовались порошковые составы на основе (Ti+2B) и (Ti+C). Сборку устанавливали вертикально на песчаную опору, инициирование ВВ производили из верхней точки так, чтобы детонация шла вдоль оси ампулы. Эксперименты провели в двух вариантах: с установкой по центру ампулы металлического стержня и без него.

Во всех опытах произошло обжатие ампулы на 17-24%.Остаточная температура ампулы через 5 минут после подрыва составила более 400°С. В сборках с установленным внутрь ампулы стержнем наблюдается локальное прорезание донной части ампулы суммарной толщиной 10 мм и выносом продуктов синтеза.

Анализ результатов экспериментов позволяет сделать следующие выводы:

Ударно-волновое воздействие на цилиндрические ампулы с СВС-составами обеспечивает синтез TiB2 и TiC. Важной особенностью инициирования и прохождения синтеза в цилиндрических ампулах сохранения является его интенсивность не зависимо от исходного состояния шихты. Лавинообразный синтез осуществляется как в составах, подвергшихся механоактивации, так и в исходных порошках.

Согласно общепринятым представлениям реакция в волне сжатия возникает в очагах на границах межчастичного контакта, где происходит повышение температуры за счёт сжатия и трения. Ампула сохранения деформируется со скоростью детонации ВВ. При сжатии порошка происходит трение частиц, их деформация и активация поверхностей, что приводит к возникновению очагов реакции. При этом скачок температуры обеспечивается не только сжатием и трением частиц, но и сжатием воздуха в порах. Фронт инициирования перемещается со скоростью обжатия ампулы, т.е. со скоростью детонации ВВ. После завершения обжатия идет процесс догорания по всему объему со скоростью равной скорости обжатия.

Очевидно, что ударно-волновой синтез идёт в условиях высокого давления и всестороннего сжатия, которые, вероятно, не являются равномерными. Возникают локализованные зоны с экстремально высокими температурой и скоростью движения по направлению сжатия, вследствие чего образуются высокоскоростные струи, вовлекающие в себя как расплавленный продукт, так и исходную смесь, которая инициируется по ходу движения струи, создавая непрерывную «подкачку» энергии.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю доктору технических наук профессору Первухину Леониду Борисовичу.

Работа выполнена в рамках проекта Программы РАН №П8 «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

РАСШИРЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОПОРОШКОВ W, Cu, Al_2O_3 И TiO_2, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР-ЖИДКОСТЬ-КРИСТАЛЛ

Синайский М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, sinaisky@imet.ac.ru

Введение. Синтез в потоках термической плазмы электрических разрядов является наиболее универсальным и эффективным методом получения нанопорошков элементов, различных неорганических соединений и композиций в результате конденсации из газовой фазы в контролируемой атмосфере – инертной, восстановительно и окислительной. Синтез нанопорошков в плазменном реакторе включает в себя сложную совокупность физико-химических процессов, протекающих в турбулентных газодисперсных неизотермических потоках с изменяющимися свойствами газовой и конденсированной фаз.

В результате многочисленных экспериментальных исследований показана возможность управления свойствами получаемых в плазменных реакторах нанопорошков, в частности управления средним размером наночастиц за счет изменения параметров работы реакторов. Дисперсный состав нанопорошков является их важнейшей характеристикой и определяет возможность их применения в различных приложениях.

В настоящее время для описания дисперсного состава нанопорошков, получаемых в плазменных процессах, преобладающим образом используется средний размер частиц, определяемый из измерений удельной поверхности нанопорошков или уширения рентгеновских дифракционных линий. Электронная микроскопия используется преимущественно для оценки диапазона размеров наночастиц. Для создания плазменных технологий получения наноразмерных порошков с заданными свойствами использование лишь среднего значения размера наночастиц является ограниченным и недостаточным. Полное описание дисперсного состава нанопорошков возможно лишь на основе построения функции распределения наночастиц по размерам с соответствующими количественными значениями параметров этих функций, а также при проведении корреляции с параметрами проведения плазменных процессов.

Результаты данной работы позволяют расширить представления о дисперсном составе нанопорошков, получаемых в плазменных процессах, установить влияние условий проведения процессов на параметры распределения наночастиц по размерам и обеспечить научные основы для создания технологий получения нанопорошков с заданными свойствами.

В данной работе было проведено исследование различных дисперсных характеристик наночастиц Al_2O_3, TiO_2, Cu и W, формирующихся в плазменном реакторе по общему макромеханизму пар – жидкость – кристалл при различных параметрах плазмохимического процесса, с целью определения функции распределения и ее основных параметров.

Получение нанопорошков Al_2O_3, TiO_2, Cu и W в плазменном реакторе. Синтез выбранных объектов был реализован на плазмохимической экспериментальной установке, защищенной патентом РФ № 2311225, с использованием электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт, сырья в разном агрегатном состоянии (порошок и пар) и плазменных реакторов различного типа. Основные работы проводились с использованием плазменного реактора с ограниченным струйным течением (характерное соотношение диаметра реактора к диаметру канала истечения плазменной струи D1/D2 $\geq$10). С целью определения влияния организации потока (характерного времени пребывания наночастиц в зоне роста) на дисперсный состав получаемых объектов было реализовано получение этих порошков с использованием плазменного реактора канального типа (с соотношением характерных размеров D1/D2 = 1.5, не имеющего рециркуляционных зон и приближающегося к модели реактора идеального вытеснения).

Для предотвращения роста частиц после выхода из реакционной зоны продукты синтеза подвергали газовой закалке. Для увеличения высокотемпературной зоны протекания реакции использовалась поддерживающая высокие температуры (до 3000 ^oC) углеродная форкамера, для повышения температуры в объеме плазменного реактора использовался кварцевый канал.

Экспериментальные исследования получения нанопорошков оксида алюминия Al_2O_3, оксида титана TiO_2, Cu и W, формирующихся по общему макромеханизму, были выполнены, используя, соответствующие процессы: процесс окисления порошка алюминия в воздушной плазме, процесс окисления паров тетрахлорида титана в кислородно-аргоновой плазме (также было осуществлено окисление дисперсного титана и гидрида титана в воздушной плазме), процесс переконденсации порошка меди в плазме азота и процесс восстановления оксида вольфрама в азотно-водородной плазме. В термической плазме электродугового разряда были получены нанопорошки Al_2O_3, TiO_2, Cu и W, формирующихся по общему макромеханизму пар – жидкость – кристалл. Выбранные объекты были получены в широком диапазоне среднего размера 25 ÷ 150 нм, рассчитанного исходя из значений удельной поверхности.

Изучение дисперсного состава нанопорошков. Полученные объекты были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа порошков. Для исследования дисперсного состава использовались классические методы электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), анализа удельной поверхности (метод БЭТ), расчета размера кристаллита (РФА), а также методы лазерного светорассеяния (ЛД и ФКС).

Данные метода сканирующей электронной микроскопии использовалась для получения информации о первичных частицах, метод тепловой десорбции БЭТ использовался для оценки среднего размера частиц, метод лазерной дифракции – для определения индекса агрегации частиц. Степень агрегации частиц рассчитывалась с помощью соотношения D [3,2] / D (БЭТ).

С помощью программного комплекса ImageScope M и Origin-8 была проведена статистическая обработка микрофотографий. Гистограммы распределения частиц по размеру были описаны функцией распределения, получены характеристики распределения – средний размер и дисперсия.

Результаты работ. Объекты, формирующиеся по макромеханизму «пар-жидкость-кристалл» имеют сферическую или округлую форму, что хорошо описывает механизм образования наночастиц. Было показано, что логарифмически нормальная функция распределения частиц по размеру наиболее достоверно описывает все полученные гистограммы с коэффициентом корреляции более 0,95.

Были определены основные характеристики функции распределения частиц по размеру (средний диаметр и дисперсия). Сравнение дисперсных характеристик показывает хорошую воспроизводимость результатов в пределах физической погрешности каждого метода, которая находится в диапазоне 10- 25%.

В работе также было проведено исследование влияния типа сырья, конструктивных и технологических особенностей на дисперсный состав получаемых порошков. Было установлено, что тип используемого дисперсного сырья (порошки Ti и TiH_2 разного дисперсного состава) в процессе получения TiO_2 не влияет на параметры распределения (средний размер и дисперсия практически одинаковы). При этом увеличение температуры стенки реактора приводит к увеличению среднего размера частиц и дисперсии распределения, а также может приводить к спеканию и изменению дисперсных характеристик получаемого продукта.

Использование канального типа реактора приводит к увеличению дисперсии распределения по сравнению с реактором с ограниченным струйным течением - влияет более длительное время пребывания наночастиц в зоне роста. При этом логнормальная функция распределения остается неизменной для описания дисперсного состава нанопорошков, полученных в реакторах разного типа.

Использование газодисперсного сырья накладывает определенные морфологические особенности (отклонения от сферичности частиц) на образовавшиеся частицы, и расхождение дисперсных характеристик может достигать 20-30%. Так при синтезе наночастиц TiO_2 из $TiCl_4$ наблюдается присутствие округлых и ограненных частиц, поскольку реакция окисления хлорида может протекать ниже температуры кристаллизации конечного TiO_2. Присутствие ограненных частиц характерно и для синтеза наночастиц W при водородном восстановлении из оксида (данный факт связан с присутствием газообразных оксидов вольфрама). В описанных случаях при формировании наночастиц участвуют оба макромеханизма (пар-жидкость-кристалл и пар-кристалл).

Было установлено, что значение индекса агрегации для нанопорошков TiO_2 и Al_2O_3 находится в диапазоне 1,5÷2,5 и 1.7÷2.7 соответственно. Для объектов, полученных в плазменном реакторе канального типа, индекс агрегации был немного меньше в сравнении с объектами, полученными в реакторе с ограниченным струйным течением. Это напрямую связано с различными значениями скоростей протекания газодинамических процессов в реакторе.

Таким образом, логнормальная функция хорошо описывает все исследуемые объекты, формирующиеся согласно общему макромеханизму пар – жидкость – кристалл, в широком диапазоне

дисперсности получаемых порошков независимо от параметров получения объектов и организации потока в плазменном реакторе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00733а).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №16 ИМЕТ РАН (Цветкову Ю.В., Самохину А.В, Алексееву Н.В. и Пахило-Дарьял И.О.) за помощь в постановке и проведении исследований, Сиротинкину В.П. за помощь в проведении рентгенофазового анализа порошков.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ УГЛЕЙ

Строгова А.С.

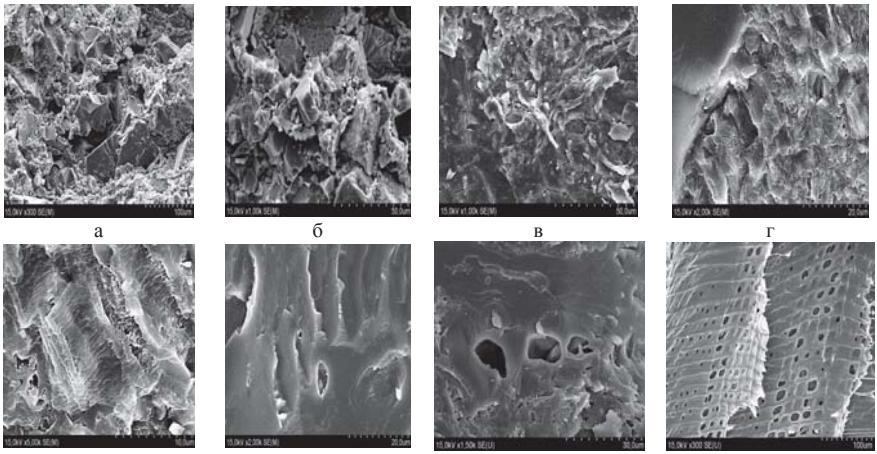
Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, strogova@bsuir.by

Принципиально важным решением для угольной энергетики может стать переход от прямого сжигания угля как горной массы, на сжигание нового, измененного угольного топлива, приготовленного из углей различных качеств, в том числе и из отходов углеобогащения, нового угольного топлива с измененными структурными, физико-химическими и реологическими свойствами, которое сможет использоваться и в других сферах производства.

В этом плане интерес представляет исследование трансформации структуры, измельченного в результате механического растирания бурого угля с малыми (0,1–0,5 мас.%) добавками нанокремния.

Исследования механического измельчения углей показали, что измельчение углей с начальным размером частиц 2 мм в вихревой струйной мельнице ВИМ-80 позволяет измельчить бурые угли до размера частиц меньше 6 мкм, при этом гранулометрический состав частиц порошка угля находится в очень широком диапазоне гранулометрического состава от нанометра до микрометра. Улучшение гранулометрического состава и уменьшение размера частиц происходит с увеличением времени помола [1].

Дополнительное измельчение (растирание) таких порошков угля в планетарной шаровой мельнице РМ-100 или АГО-2 в режиме коллоидного измельчения позволяет трансформировать их структуру и в зависимости от длительности процесса растирания, сформировать близкие по размеру трубчатые и сотовые структуры, которые организуются в отдельные агломераты. В результате такого комбинированного измельчения удается разрушить все минералы в течение 4-6 часов и в результате многократной отмывки частиц угля перед финишной операцией получить структурированные образования, представляющие собой, упорядоченные длинные трубки и глубокие соты, упакованные в определенном порядке (рис.1). Такой порядок структурной упаковки подтверждает образование нового вещества, отличающегося по структуре развитой поверхностью по сравнению с бурым углем, прошедшим короткий промежуток по времени механоактивации (рис.1, а, б) и состоящим из углерода с незначительными включениями кремния (рис. 2).



а б в г

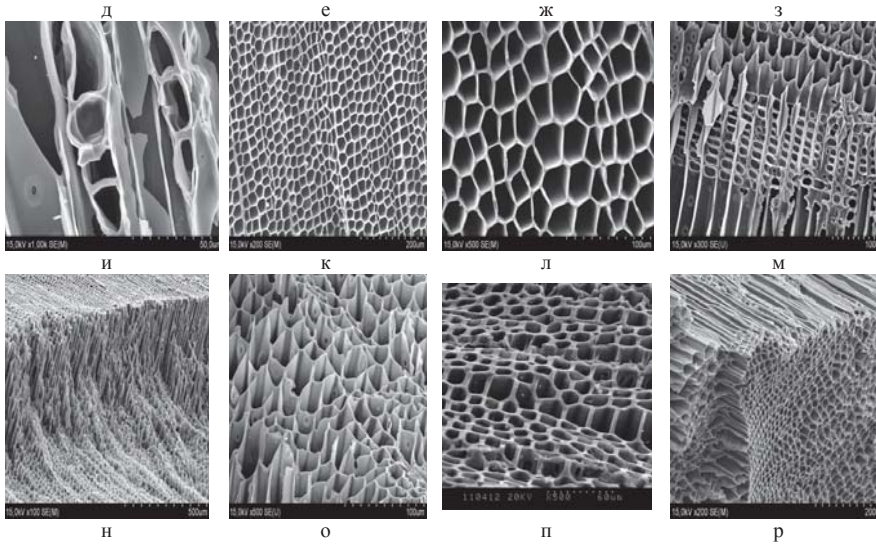


Рис. 1. Стадии трансформация структуры бурого угля как горной массы в процессе механоактивации в зависимости от продолжительности процесса, мин: а–1,5; б–3,0; в–6; г–12; д–24; е–36; ж–48; з–60; и–90; к–120; л–130; м–150; н–180; о–240; п–300; р–360.

Механическое воздействие шаров на порошки каменного угля и кремния в результате механоактивации при ускорении 400 м/с^2 в течение 60–200 с приводит к образованию модифицированного кремнием угольного топлива. Обнаружено, что в приповерхностном слое порошков угля образуются области карбида кремния, псевдоэвтектические области и дендриты углерода. Установлено, что в результате воздействия механоактивации порошков происходит диффузия атомов кремния в уголь, образование слоя в низкотемпературной псевдоэвтектики у границы частички угля – частички кремния и их «холодное» сплавление. Массоперенос в твердом растворе уголь-кремний осуществляется, преимущественно за счет диффузии кремния в уголь из псевдоэвтектического слоя и термокапиллярной конвекции в слое угля. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования механической активации с целью создания высококалорийного топлива на основе модифицированных углей порошками кремния.

Микромасштаб и гранулометрический состав измельченных бурых углей с нанопорошами кремния определяют их структуру, теплоту сгорания и новые сферы использования, в частности, для сбора и хранения водорода.

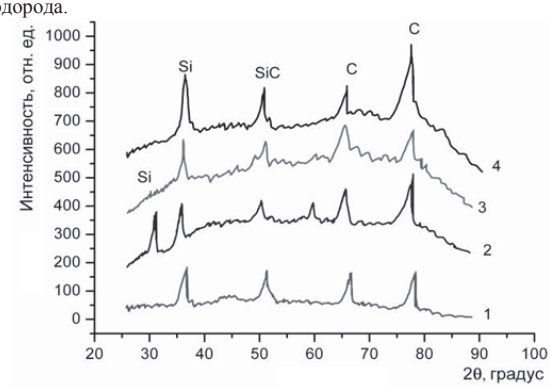


Рис. 2. Участки рентгенограмм системы C–Si, после механоактивации при ускорении стальных шаров 400 м/с^2 в течение 200с (1), 100с (2), 60с (3) и при ускорениях шаров 200, 300 и 400 м/с^2 через 50с (4)

[1] Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. и др. Материалы. Технологии. Инструменты. Т.18, № 1, с. 46–51. 2013 г.

Выражаю особенную благодарность моему руководителю Ковалевскому Александру Адамовичу в развитии данного направления, а также хочется поблагодарить академика Лабунова Владимира Архиповича в создании книги «Микро- и нанодисперсные порошки кремния» издательства LAP LAMBART Academic Publishing.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ТЕРМОЛИЗА ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Сыченко Д.В.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, sychenko.diana@mail.ru

Использование углеродных структурных образований в промышленности обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. Присутствие таких соединений в композиционных смесях во многих случаях положительно влияет на свойства получаемого продукта.

Для решения экологических проблем, связанных с утилизацией пластиковых отходов, мы предлагаем новый способ переработки, который преобразует пластиковые отходы в структурированный углерод [1]. Такой материал может обладать многими привлекательными потребительскими свойствами, например, высокой проводимостью и механической прочностью, интересными химическими и поверхностными свойствами. Потенциальными областями применения структурированного углерода могут быть - механические приводы, электроника, катализ, датчики, композитные материалы и др.

В данной работе для получения структурных модификаций углерода из полимерных отходов использовался метод RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures), предложенный группой исследователей во главе с профессором А. Геданкеным [2]. Его достоинство, в том, что это одноступенчатый, технологически простой способ получения сферических микрочастиц углерода [3]. Применение его для утилизации пластиковых отходов может быть целесообразно, потому, что исключается необходимость разделения отходов, что значительно снижает стоимость полученного продукта и уменьшает время проведения процесса.

В качестве исследуемых материалов были использованы образцы пластиковых отходов: полиэтилен, ABS-пластик (сополимер акрилонитрила с бутадиеном и стиролом), полихлорвинил, тефлон (полифторированный углерод).

Образцы пластмасс, массой около 6 мг, термически разрушались в замкнутой кварцевой ампуле, после ввода ее в высокотемпературную печь. Температура, до которой происходил нагрев образца, составляла 700 ^{o}C. Затем образцы выдерживались при постоянной температуре в течение оптимизированного времени, при котором исходные вещества проходили все стадии превращений. Далее материал постепенно остывал. Химическая реакция, которая протекала во время термолиза, приводила к росту шарообразных структурных форм углерода [4].

С помощью растрового электронного микроскопа EVO50 XVP был проведен анализ различных образцов полимерных отходов, в результате которого было изучено образование структурированного углерода от аморфного состояния до упорядоченной структуры. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения образовавшихся углеродных структур при термолизе образцов полиэтилена, ABS-пластика и тефлона соответственно.

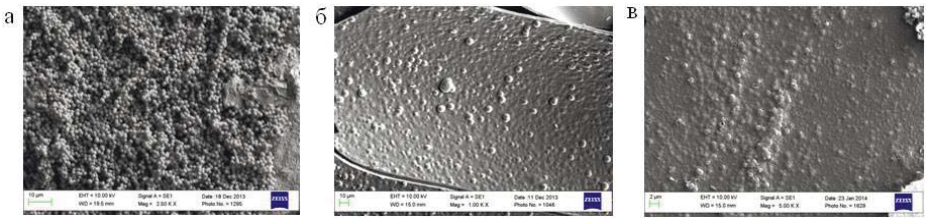


Рис. 1 СЭМ-изображения шарообразных углеродных структурных образований: а) термолиз полиэтилена при 700 ^{0}C; б) термолиз ABS-пластика при 900 ^{0}C; в) термолиз тефлона при 700 ^{0}C

Согласно исследованиям, проведенным группой исследователей во главе с профессором А. Геданкеным [5], известно, что разложение отходов полиэтилена начинается примерно при 300 ^{0}C и продукты имеют массы характерные для паров воды, CO_2 и молекул с 2-5 атомами углерода. Аналогичные результаты были получены при 600 ^{0}C. Когда температура достигла 700 ^{0}C, были обнаружены только молекулы, содержащие 1-3 атома углерода и водород. Таким образом, при 700 ^{0}C образуются связи C-H и C-C, которые препятствуют образованию чистого твёрдого углерода вместе с газообразным водородом и небольшим количеством углеводородов. Реакция, протекающая с образованием такого набора продуктов, характерна для пластиков, не содержащих в своем составе галогены или азот. При термическом разложении ABS-пластика и поливинилхлорида, которые содержат в своем составе азот и хлор соответственно, в качестве побочных продуктов будут образовываться азот, либо диоксид азота (в случае присутствия кислорода), свободных хлор, либо хлороводород.

Для определения температуры, при которой начинается процесс разрушения полимерных отходов, были проведены ЭПР-измерения, позволяющие фиксировать процесс начала деструкции полимера [6].

Регистрация ЭПР-спектров проводилось после термолиза образцов при различных температурах, с целью определения температуры начала деструкции и температуры исчезновения радикалов в результате образования конечных продуктов: углерода, водорода и некоторого количества низкомолекулярных органических соединений. Замечено, что начало термического разрушения ABS-пластика начинается при 280 ^{0}C, что соответствует его физико-химическим характеристикам. Наибольшее количество радикалов было зафиксировано при температуре 505 ^{0}C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к графитизации исходного материала и невозможности регистрации спектров ЭПР таких образцов.

Таким образом, предлагаемый в работе подход (RAPET) к термолизу органических веществ может быть реализован в технологиях переработки пластиковых отходов. В результате решения поставленных задач можно сделать следующие выводы:

1. В результате процесса термолиза полимерных соединений образуется структурированный углерод.

2. Проведены исследования полученных образцов на сканирующем электронном микроскопе, в результате которых были получены сведения об образовании структурных форм углерода.

3. Осуществлен выбор диапазона температур при помощи ЭПР-измерений, при которых образуется, существует и исчезает структурированный углерод.

4. В результате термического разрушения полимерных материалов образуются газы, утилизация которых является большой проблемой. В рамках настоящей работы она не решалась, но в дальнейшем предполагается в ампулу с образцом добавлять отходы, содержащие CaO и MgO, которые будут поглощать вредные газы, превращаясь в нетоксичные галогениды.

Полученная структурированная форма углерода является промежуточным продуктом процесса термолиза углеродсодержащих соединений. В присутствии катализаторов структурированный углерод способен преобразовываться в углеродные наноструктуры (нанотрубки, нановолокна). В настоящее время ведутся работы по изучению этих процессов. Результаты исследований влияния катализатора на происходящие превращения будут изложены в дальнейших публикациях.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям: заведующему кафедрой Инженерных проблем экологии НГТУ, д.т.н, профессору Ларичкину Владимиру Викторовичу и д.х.н, старшему научному сотруднику Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Володину Александру Михайловичу.

Список литературы:

1. Alireza Bazargan, Gordon McKay A review – Synthesis of carbon nanotubes from plastic wastes / Chemical Engineering Journal / Elsevier. – 2012. - Vol. 195-196. – P. 377 – 391.

2. Vilas Ganpat Pol, Swati Vilas Pol, Jose M. Calderon Moreno, Aharon Gedanken High yield one-step synthesis of carbon spheres produced by dissociating individual hydrocarbons at their autogenic pressure at low temperatures / Carbon / Elsevier. – 2006. - №15. – Vol. 44. – P. 3285 – 3292

3. Abheek Datta, Anustup Sadhu, Bhaskar Sen, Manpreet Kaur, Rajhans Sharma, Santosh Ch Das, Sayan Bhattacharyya Analysis of the acid, base and air oxidized carbon microspheres synthesized in a single step from waste engine oil / Corrosion Science / Elsevier. – 2013. - Vol. 73. – P. 356 – 364

4. Jiang Gong, Jie Liu, Xuecheng Chen, Xin Wena, Zhiwei Jiang, Ewa Mijowska, Yanhui Wanga, Tao Tang Synthesis, characterization and growth mechanism of mesoporous hollow carbon nanospheres by catalytic carbonization of polystyrene / Microporous and Mesoporous Materials / Elsevier. – 2013. - Vol. 176. – P. 31 – 40

5. Vilas Ganpat Pol, Pappanan Thiyagarajan Remediating plastic waste into carbon nanotubes / Journal of Environmental Monitoring / The Royal Society of Chemistry. – 2010. - №12. – P. 455-459. – Bibliography : P. 459
6. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. -М.: Мир, 2006. – 683 с.

СИНТЕЗ И ГОРЯЧАЯ ШТАМПОВКА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Fe_3Al ИЗ ПОРОШКОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

Толочина А.В.
Украина, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, azhideleva@mail.ru

Сплавы на основе алюминида железа Fe_3Al отличаются высоким сопротивлением окислению и сульфидированию, низкой плотностью и стоимостью, что перспективно для автомобилестроения и электротехники. Однако интерметаллиды проявляют повышенную хрупкость при комнатной температуре. Повышение же прочности и пластичности возможно за счет измельчения зерна [1].

Алюминиды железа получают, в основном, методами литья (дуговая плавка, Exo-Melt и пр.) с последующей обработкой давлением (прокатка, экструзия) [2]. Существенным недостатком технологии литья является невозможность получения мелкозернистых структур. Применение интенсивной пластической деформации позволяет измельчать структуру литых материалов. Альтернативой методам конденсации получения интерметаллидов являются методы порошковой металлургии. Преимущество порошковой технологии – низкая стоимость и меньшая энергоемкость производства. Но, при синтезе алюминидов, вследствие эффекта Киркендала (разные скорости взаимной диффузии элементов) и других причин, в изделиях возможно образование пор и трещин. Применение же методов обработки давлением для консолидации порошков может обеспечить получение беспористых изделий из интерметаллида как с крупнокристаллической структурой, так и мелкозернистой.

Цель данной работы состояла в синтезе интерметаллида из порошков с различной морфологией с последующим их уплотнением методом горячей штамповки.

Для получения различной структуры в интерметаллиде состава Fe_3Al проводилась и различная подготовка порошковых смесей. В первом случае (смесь 1) исходные порошки железа ПЖР-3.200.28 с размером частиц 80–160 мкм и алюминия ПА-4 с размером частиц 30–70 мкм в соотношении 86%Fe+14%Al (масс.%) смешивались в барабанном смесителе в течение 60 мин в среде спирта. Во втором случае (смесь 2) те же порошки в соотношении 85%Fe+15%Al помещались в барабан планетарной мельницы и размалывались в течение 20 мин в спирте. Из порошковых смесей обеих партий при давлении 600 МПа прессовали цилиндрические образцы. Далее для синтеза интерметаллида Fe_3Al образцы нагревали в вакуумной печи до температуры 1050 °С с последующей изотермической выдержкой при данной температуре 60 мин и вакууме 10^{-3} мм.рт.ст. Синтезированные образцы нагревались в аргоне для уплотнения давлением при температуре 1150 °С. Консолидация образцов проводилась штамповкой (давление 900 МПа) на винтовом дугостаторном прессе.

Таким образом, смесь 1 состояла из неравноосных частиц железа и сферических частиц алюминия с размерами 50–150 мкм. После размола исходных порошков в планетарной мельнице смесь 2 представляла собой расплющенные «хлопьевидные» частицы толщиной менее 5 мкм и длиной около 100 мкм.

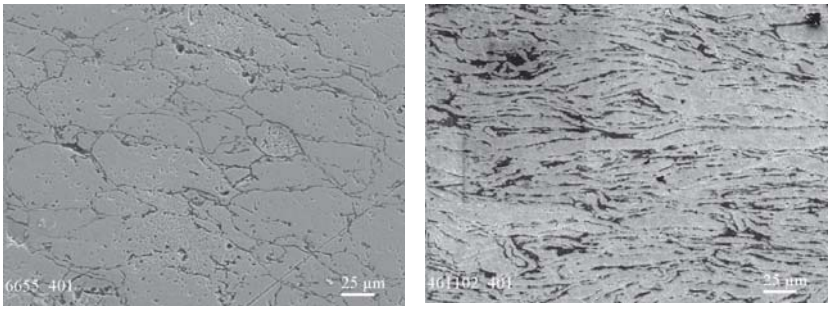
Синтез интерметаллида сопровождается экзотермической реакцией, начало которой соответствует температуре 560°С, вследствие чего происходит «распухание» образца, т.е. увеличение его линейных размеров, как в диаметре, так и по высоте. Нагрев исследуемых смесей порошков до температуры 1050 °С обеспечивает образование при охлаждении интерметаллида Fe_3Al. Но данная температура спекания образца не показывает его усадки вплоть до предплавильных температур. В данном случае усадка была замечена при температуре спекания 1450 °С. Например, исходная сырая плотность образцов из смеси 1 до синтеза интерметаллида соответствовала 5,5–5,7 г/см^3, после синтеза и нагрева образцов до 1400 °С плотность составила 3,2–3,8 г/см^3. После спекания при 1450 °С плотность интерметаллида увеличивается до 5,8 г/см^3. Для смеси 2 плотность образцов не увеличивается и при температуре 1450 °С. Теоретическая плотность интерметаллида Fe_3Al составляет 6,72 г/см^3. Уплотнение же порошковой заготовки горячей штамповкой при температуре 1150 °С позволяет получать образцы с пористостью 2,2 и 5,2 % для интерметаллидов Fe–14Al и Fe–15Al, соответственно, табл. 1. Более высокая пористость образца из размолотых порошков объясняется плоской формой частиц и плохой их деформируемостью во время штамповки, вследствие наклепа при предварительном измельчении. Отсутствие большой остаточной пористости на штампованных

образцах подтверждают фотографии структур, представленные на рис.1. Анализ приведенных фотографий показывает, что в случае использования немолотых порошков ,структура интерметаллида является крупнокристаллической, с разными по размеру и форме зернами, а при использовании молотых порошков интерметаллид приобретает полностью ламелеобразную структуру, где зерна имеют форму тонких пластинок.

Таблица 1.

Физические свойства горячештампованных интерметаллидов.

Материал	Плотность γ, г/см^3	Удельное электросопротивление ρ, мкОм·см
Fe–14Al	6.57	133
Fe–15Al	6.37	143



а б

Рис. 1. Структура порошкового интерметаллида Fe–14Al (а) и Fe–15Al (б) после горячей штамповки.

Измельчение структуры порошкового тела приводит к увеличению количества межчастичных границ в нем. А именно, качество контактообразования между частицами может в существенной степени определять прочность материала в целом. Состояние границ в материале может косвенно охарактеризовать удельное электросопротивление, которое составило для штампованного интерметаллида 133 и 143 мкОм·см, для молотых и немолотых порошков, соответственно, табл. 1. В свою очередь при горячем изостатическом прессовании аналогичных порошков авторы работы [3] получили удельное электросопротивление на уровне 149 мкОм·см.

Испытания штампованных образцов на механические свойства показали преимущество интерметаллида полученного из молотых порошков, табл. 2.

Таблица 2.

Механические свойства горячештампованных интерметаллидов.

Материал	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	Трещиностойкость K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	Твердость HV_{10}, МПа	Источник
Fe–14Al	784	13.7	2499	Данная работа
Fe–15Al	1191	19.5	2457	
Fe–16Al	780	15,9	–	[1]

Таким образом, штамповка порошкового интерметаллида Fe_3Al позволяет получать плотный беспористый материал при низких температурах. При этом интерметаллид с ламелеобразной структурой, полученный из размолотых порошков, обладает более высоким комплексом механических характеристик по сравнению, как со штампованным интерметаллидом из неразмолотых порошков, так и аналогичными интерметаллидами, полученными методами консолидации и конденсации.

Благодарность. Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Баглюку Г.А. и консультантам к.т.н. Толочину А. И. и к.т.н. Яковенко Р.В. за помощь в выполнении работы.

Литература.

1. Peng L.M., Li H., Wang J.H., Gong M. Materials Letters. –2006. –Vol. 60. –P.883– 887.

2. Tu J. P., Liu M. S. Wear. – 1997. – Vol. 209. – P. 31–36.

3. Пат. США US5620651 // Iron aluminide useful as electrical resistance heating elements // Sikka V. K., Deevi S. C., Fleischhauer G. S., Hajaligol M. R., Lilly A. C. Pudl. Apr. 15, 1997.

ПРИМЕНЕНИЕ 3D ПЕЧАТИ ВЫПЛАВЛЯЕМЫХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ БИОКЕРАМИКИ

Тютьков Д.А.

Россия, ИМЕТ РАН, naiv.syper@gmail.com

Одним из наиболее активно развивающихся направлений в создании макропористых материалов для инженерии костной ткани является применение методов быстрого прототипирования[1]. 3D печать компьютерной модели дает возможность создания имплантата из биосовместимого или биоактивного материала, повторяющего архитектуру костного дефекта. Объектом исследования данной работы было получение пористых биокерамических материалов на основе гидроксиапатита и карбоната кальция с применением выплавляемых моделей, полученных методом 3D печати. В работе применялся принтер марки PrintBox3D, печать проводилась из полилактидной нити. Полилактид является биоразлагаемым биосовместимым материалом, применяемым в том числе в качестве остеогенного материала[2]. Для печати использовалось программное обеспечение Cura с высокими возможностями контроля параметров. Печать проводилась при температуре 220 ^{o}C, скорость печати – 50 мм/с, диаметр сопла – 0,3 мм, плотность заполнения – 50%, поддержка типа honeycomb. Для получения порошков системы гидроксиапатит – карбонат кальция использовали метод осаждения из водных растворов[3]. Для увеличения активности к спеканию порошков проводили их механохимическую активацию в ацетоне. Порошки были аттестованы методами рентгенофазового анализа, показавшими, что материалы состоят из карбоната кальция с решеткой кальцита и карбонатзамещенного гидроксиапатита. Была измерена удельная поверхность порошков методом БЭТ и определена их морфология методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). В порошки вводили спекающую добавку на основе карбонатов щелочных металлов.



Рис. 1. 3D принтер, применяемый в работе

Заполнение выплавляемой матрицы керамическим порошком проводили методом вибрационного формования и свободной засыпки. Для предотвращения термического разложения материалов спекание проводилось в защитной атмосфере в диапазоне температур от 620 до 700 ^{o}C. Полученные образцы исследовались методом РЭМ. Было исследовано взаимодействие полилактида и керамических порошков, а также изучены температурные режимы удаления выплавляемой модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грантов № 14-08-31204-мол-а и 13-03-12021-офи-м.

1. E. Sachlos and J.T. Czernuszka EE. Making tissue engineering scaffold work. Review on the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffold.// Europin cells and materials. – 2003. – V.5. – P.29-40.

2. Zigang Ge, Xianfeng Tian, Boon Chin Heng, Victor Fan, Jin Fei Ye, Tong Cao Histological evaluation of osteogenesis of 3D-printed poly-lactic-co-glycolic acid (PLGA) scaffolds in a rabbit model.// Biomed. Mater. – 2009. – V. 4. – P.1-7.

3.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.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С. М., к.т.н., м.н.с. Гольдберг М.А. и всем сотрудникам лаборатории ККМ №20 ИМЕТ РАН, а также к.ф.-м.н. ,в.н.с. Шворневой Л. И., к.т.н., в.н.с. Куцеву С.В.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ПОРИСТОСТЬ И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА Fe-26Cr-16Co

Устюхин А.С.

Россия, ИМЕТ РАН, fcbneo@yandex.ru.

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, как в горячем, так и в холодном состоянии, а также обладают довольно редким сочетанием высоких магнитных свойств с пластичностью и коррозионной стойкостью [1,2]. Деформируемые магнитотвердые материалы системы Fe-Cr-Co используются, главным образом, для производства малогабаритных постоянных магнитов. В свойствах магнитотвердых Fe-Cr-Co сплавов заинтересованы разработчики и производители артиллерийских систем наведения, производители высокооборотных гистерезисных двигателей (свыше 100000 об/мин), центрифуг по разделению изотопов урана, гистерезисных и магнитоэлектрических преобразователей энергии, системах управления, навигации и т.д. Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co, благодаря своей высокой пластичности, могут поставляться в виде разнообразных заготовок: прутка, листа, ленты и проволоки и т.д., а постоянные магниты из этих материалов практически не имеют ограничений по форме. Высокая пластичность обеспечивает возможность изготовления деталей сложной формы и использования в условиях высоких ударных и вибрационных нагрузок. В настоящее время объем производства магнитотвердых материалов постоянно растет, а сферы применения расширяются. Одним из наиболее эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение изделий с заданными свойствами и формой, при минимальных отходах и малой трудоёмкости является порошковая металлургия. В отличие от других классов магнитотвердых материалов методы порошковой металлургии для сплавов системы Fe-Cr-Co были применены относительно недавно. Во многом это связано с тем, что в процессе получения используются высокие температуры спекания (около 1400 – 1420ºС [3,4], что практически неприменимо для оборудования, которое используется на предприятиях), приводящие с одной стороны к повышению энергоемкости получения материала и более быстрому износу технологического оборудования, а с другой стороны – к укрупнению структурных составляющих, нестабильности химического состава и снижению функциональных и механических свойств материала. Понижение же температуры спекания приводит к увеличению остаточной пористости и, как правило, ухудшению свойств сплавов. Но насколько сильно её влияние в частности в сплавах системы Fe-Cr-Co – сказать сложно, поскольку эта область мало изучена.

В данной работе методом порошковой металлургии, включающем в себя 4 стадии: 1) приготовление шихты; 2) прессование заготовки; 3) спекание прессовок; 4) термомагнитная обработка; были получены магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co следующих составов: Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W, Fe-26Cr-16Co-2Mo, и Fe-26Cr-16Co-2W. Сплавы также были дополнительно легированы 0,5% Si. 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. Выяснилось, что спекание при температурах от 1350°С и выше позволяет получать образцы с остаточной пористостью около 2-3% для всех составов. При понижении температуры спекания до 1200°С наблюдается постепенный рост остаточной пористости вплоть до 4,5-5% для сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-0,5Si, 5,5-6% для сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si и до 7% для сплава Fe-26Cr-16Co-2W-0,5Si. При дальнейшем понижении температуры спекания до 1100°С относительная пористость для всех материалов составила около 10%.

Результаты измерения магнитных гистерезисных свойств показали, что сплав, легированный совместно Mo и W, обладает повышенной коэрцитивной силой во всем температурном интервале спекания. Коэрцитивная сила магнитотвердых сплавов в интервале 1300 - 1420°С снижается. Для

сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si оптимальная температура спекания в соответствии с результатами измерений магнитных и механических свойств составила 1300-1330°С, в то время как для сплавов отдельно с Mo и W наилучшие свойства были получены при спекании в интервале 1200 - 1300°С. Оказалось, что, несмотря на постепенное увеличение пористости, магнитные свойства сплавов, спеченных при более низких температурах вплоть до 1300-1330°С, наоборот, улучшаются. Наилучшие показатели магнитных гистерезисных свойств получили для образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W-0,5Si, спеченных при 1300°С: B_r = 1,09 – 1,16 Тл, H_c = 57 – 59,5 кА/м, $(BH)_{max}$ = 28,8 – 33,2 кДж/м^3. При температурах спекания ниже 1200°С магнитные гистерезисные характеристики Fe-26Cr-16Co резко падают. Полученные результаты магнитных гистерезисных характеристик для исследованных сплавов с умеренным содержанием кобальта в большинстве своем удовлетворяют требованиям, предъявляемым Fe-Cr-Co магнитотвёрдому сплаву 30Х23КА (ГОСТ 24897-81).

В интервале температур спекания 1350 - 1420°С на магнитных свойствах Fe-Cr-Co сплавов помимо уплотнения сказывается также испарение хрома в ходе спекания. 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. Толщина обедненного хромом слоя при этой температуре составляет ~ 0,5 – 0,6 мм. Поскольку выше 1350°С пористость уже мало уменьшается, а вот испарение хрома наоборот резко возрастает, приводя к возникновению неоднородности химического состава между поверхностным слоем и объёмом образца, то именно этот процесс по всей видимости обуславливает ухудшение магнитных гистерезисных свойств при температуре спекания - 1420°С.

Для исследования режимов дополнительного консолидирования были выбраны сплавы системы Fe-26Cr-16Co, спеченные при 1100°С и 1150°С, в которых пористость после спекания достигает 8 - 10%. Прессование производилось на гидравлическом прессе П-250 при давлении 600 – 700 МПа в подключенной установке для спекания под давлением при нагреве до 700°С. После допрессовки пористость образцов снижалась до 4,5 – 5%. Магнитные свойства после полного цикла ТМО в целом оставались на том же уровне: коэрцитивная сила как правило увеличивалась на 5-10%, но при этом немного снижались остаточная индукция и максимальное энергетическое произведение.

Автор выражает благодарность Алымову М.И., Левинскому Ю.В. и Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Список литературы

1. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980, 224 с.

2. Либман М.А. Магнито-твердые сплавы на основе системы железо-хром-кобальт (обзор). // Материаловедение, 2010, № 9, с. 58-64.

3. 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.

4. 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 НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕДИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Фадеев А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, fadeevandrei@gmail.com.

Интенсификация процессов создания нанопорошков металлических и не металлических материалов в промышленности обуславливает развитие и использование, наряду с традиционными методами, современных высокопроизводительных методов получения нанопорошков. Один из наиболее универсальных и эффективных способов получения нанопорошков элементов, их неорганических соединений – плазмохимический синтез [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 является получение нанопорошков меди, предназначенных для использования в каталлитических процессах, материаловедении, электронной и химической

промышленности.

Выполнены исследования синтеза наноразмерных порошков меди при восстановлении порошка оксида металла (CuO) в потоке водородно-азотной плазмы в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением (рис. 1).



Рис.1 Плазмохимическая установка синтеза нанопорошков металлов и их неорганических соединений (ИМЕТ РАН).

Для генерации термической плазмы использовался многоцелевой электродуговой плазмотрон постоянного тока номинальной мощности 25 кВт. Образование наночастиц меди осуществленно в результате конденсации паров металла (Cu) в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением. Истечение плазменного потока при внезапном расширении канала в цилиндрический объем реактора с водоохлаждающими стенками обеспечивает быстрое охлаждение высокотемпературного потока. При снижении температуры ниже температуры конденсации металлических паров меди происходит образование наноразмерных частиц и их последующий рост. От момента образования наночастиц меди до их выхода из реактора или переноса на его поверхность происходит изменение их дисперсного, фазового и химического составов в результате столкновения частиц меди и взаимодействием с газовой фазой. Управление этими процессами обеспечивалось за счет изменения таких параметров процесса как: энтальпии и скорости истечения плазменной струи, концентрации реагентов. Эксперименты проводились при следующих параметрах: расход азотно-водородной смеси 1÷2 м^3/ч; расход транспортирующего газа (N_2) 0,3 м^3/ч; энтальпия потока плазмы 4,4÷7,6 кВтч/м^3; расход оксида меди 1,6÷14,7 г/мин.

По результатам электронной микроскопии (ТЕМ) конечный продукт (Cu) состоит из наночастиц с размером в диапазоне от 30 до 200 нм. (рис. 2). Наночастицы имеют преимущественно сферическую форму, свидетельствующую о том, что конденсация из газовой фазы завершилась при температуре, превышающей температуру плавления меди и происходила преимущественно по макромеханизму пар-жидкость-кристалл. Удельная поверхность по методу БЭТ составляет 2,1÷7 м^2/г. В результате экспериментальных исследований определено, что при увеличении расхода исходного сырья (CuO) приводит к увеличению среднего размера наночастиц меди за счет процессов указанных ранее.

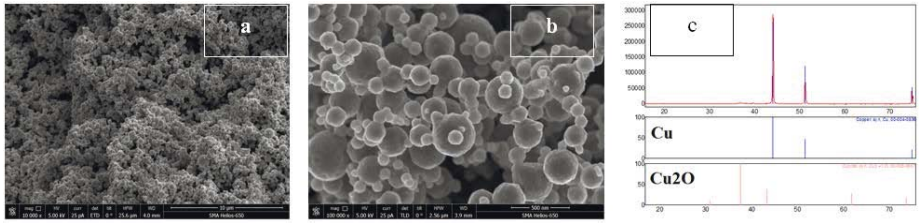


Рис.2. Микрофотографии (SEM) нанопорошка меди (a,b); рентгенофазовый анализ (c).

По данным рентгенофазового анализа в полученном порошке присутствует металлическая медь, а так же её оксидные соединения, образовавшиеся за счет взаимодействия наночастиц с газовой средой. (рис. 2c). Содержание общего кислорода в полученных нанопорошках не превышает 1.5 мас. %.

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.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 13-03-00733а.

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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ УГЛЕРОДА

Федотов М.А.

Россия, ИМЕТ РАН, mikle_fed@mail.ru

Нанодисперсные порошки оксидов железа имеют огромный потенциал использования в таких областях как медицина, ядерная энергетика, сельское хозяйство, очистка сточных вод, лакокрасочная промышленность. Наноразмерные магнитные частицы магнетита (Fe_3O_4) и маггемита (γ-Fe_2O_3) могут выступать в качестве контрастного агента при магнитно-резонансной томографии. Биологически активные наночастицы оксидов железа используются для повышения производительности сельскохозяйственного производства[1]. Магнитные фазы оксидов железа также могут служить заменой ферромагнитных стержней при обработке жидких радиоактивных отходов атомных электростанций для повышения эффективности их утилизации [2].

Ранее была исследована возможность получения магнитных нанодисперсных частиц оксидов железа восстановлением гидроксида железа активированным углем [3]. В данной работе исследована зависимость состава получаемой смеси оксидов железа в зависимости от вида активированного угля.

В качестве восстановителей были использованы два вида активированного угля: уголь фирмы «Медисорб» и древесный активированный уголь марки БАУ-А. В качестве исходного сырья использовался гидроксид железа с удельной поверхностью около 240 $м^2/г$, полученный методом осаждения из водного раствора хлорида железа при добавлении водного раствора аммиака. Высушенный гидроксид железа смешивался с измельченным активированным углем в различном соотношении. Для каждого вида угля было приготовлено по два образца с соотношением гидроксида железа к активированному углю 1:1 и 1:0,5 по массе. Образцы помещались в специальную установку и нагревались до 600 °С.

Продукт восстановления представлял собой смесь оксидов железа и углерода в виде сажи на поверхности частиц оксидов железа. По данным рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии в составе полученного порошка присутствовали следующие фазы оксидов железа: магнетит (Fe_3O_4), маггемит (γ-Fe_2O_3) и гематит (α-Fe_2O_3) в различном соотношении. При проведении рентгеноструктурного анализа пики магнетита и маггемита накладываются друг на друга ввиду их схожести. Рентгеноструктурный анализ показал, что в случае образцов, полученных с использованием активированного угля фирмы «Медисорб», содержание магнитной фазы (мегнетит и маггемит) составляет до 98%, в то время как в образце с углем марки БАУ-А магнитная фаза составляет от 60% до 63% при соотношении исходного гидроксида к активированному углю 1:1 и 1:0,5 соответственно. Увеличение магнитной фазы в случае использования активированного угля фирмы «Медисорб» объясняется присутствием в его составе различных органических веществ, которые выполняют функцию связующих компонентов, массовая доля которых достигает 22%. При нагреве продукты разложения этих связующих также участвуют в процессе восстановления гематита до магнетита.

Результаты анализа удельной поверхности показали, что для всех образцов характерно увеличение удельной поверхности с увеличением содержания угля в исходной смеси от 33,3% по массе до 50%. При этом удельная поверхность образцов, восстановленных углем марки БАУ-А, увеличилась с 195 $м^2/г$ до 290 $м^2/г$, а для образцов с активированным углем «Медисорб» – с 310 $м^2/г$ до 395 $м^2/г$. Такой эффект объясняется меньшим временем на спекание частиц в случае большего содержания углерода. Удельная поверхность образцов, восстановленных активированным углем «Медисорб», выше вследствие более мелкого помола угля по сравнению с углем марки БАУ-А.

Исследования показали, что помимо углерода значительную роль в процессе восстановления гидроксида железа до магнитных оксидов железа играют органические добавки, выступающие в роли связующих компонентов в некоторых видах активированного угля.

Автор выражает благодарность научному руководителю, профессору, д.т.н. Коваленко Л.В., а также д.т.н. Фолманису Г.Э., к.т.н. Михайловой А.Б. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов работы.

Список 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., Васильев Е.В. Использование наночастиц оксидов железа при цементировании жидких радиоактивных отходов с вихревой электромагнитной обработкой // Вестник МГСУ, 2011, №5.- с. 208-213.

3. Федотов М.А. Исследование процесса синтеза магнитных частиц оксидов железа восстановлением активированным углем. // Сборник материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 2013, с. 275-276.

ПЕРЕСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Хлопицкий А.А.

Украина, Украинский государственный химико-технологический университет, oxideZr@rambler.ru

В современном мире при получении материалов и продуктов разного функционального назначения, всегда имеют место отходы, которые образуются, как сопутствующий и неотъемлемый компонент производства. Ученые многих стран работают над тем, куда можно применить эти отходы или хотя бы минимизировать их влияние на человека и окружающую среду. Среди многих отраслей производства теплоэнергетика занимает лидирующие позиции, как по производству продукции (электричества) так и по образованию и накоплению отходов. Под отходами подразумевается образование золы, которая улавливается электрофильтрами и кускового шлака. Эти отходы смешиваются и пневмотранспортом подаются в хранилища, т.н. золотвалы. Площадь которых достигает десятки, а иногда и сотни гектар. Все это дает возможность для дальнейшей работы по утилизации или переработке золошлаковых отходов, при их разнообразии по составу.

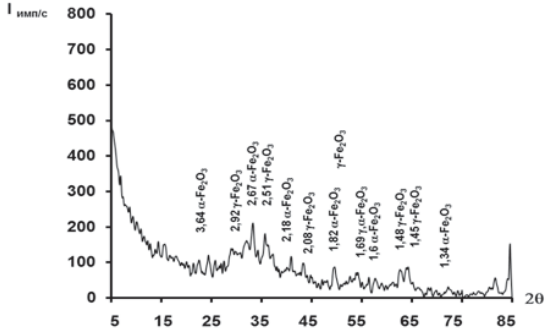
В зольных отходах сконцентрировано большое количество соединений: железа, алюминия, хрома, никеля, марганца, редких и рассеянных элементов - ванадия, германия, галлия, а также ферромагнитные компоненты, которые можно отделить от немагнитных методом магнитной сепарации. Согласно литературным данным, при сжигании каменного угля на электростанциях вместе с золой выбрасывается больше металлов, чем их добывается в природе.

Переработке зольных отходов посвящено большое количество работ, большинство из которых указывает на их применение в строительной индустрии. К сожалению, ограничено число публикаций, касающиеся извлечению ценных микроэлементов и применению зольных отходов в других отраслях промышленности и сельском хозяйстве.

Золу и шлак можно использовать как минеральные добавки к глине при производстве кирпича, керамической плитки, черепицы, дренажных труб. Из шлака можно получать пористые заполнители, которые являются обязательными компонентами при производстве «легких» бетонов (то есть обладающих меньшей плотностью), а также используются как тепло- и звукоизоляционный материал. Строительные материалы – наиболее очевидное, но далеко не единственное направление в утилизации золоотвалов. Зола и шлак могут стать ценным источником металлов. Металлы находятся в угле в составе различных минералов и металлоорганических соединений. При сжигании углей значительная их часть переходит в золу.

Нами проработан метод выщелачивание золошлаковых отходов с целью последовательного получения оксидов железа, алюминия, титана и кальция. В качестве реагента было использовано царскую водку, соляную кислоту концентрированную и разбавленную. При определенном соотношении фаз Т:Ж и при влиянии технологических параметров было установлено, что наиболее подходящим реагентом на начальной стадии переработки, является соляная кислота концентрированная.

Ниже представлены результаты анализа образца при его получении на первой стадии.



Рентгеновская дифрактограмма образца, Cu-K_a излучение

Элемент	Интенс.	Конц.
Fe_2O_3	273474	99.68%
TiO_2	267	0.28%
Al_2O_3	52	0.04%

Данные спектрального анализа

Таким образом, полученный образец состоит из оксида железа с небольшими примесями оксидов алюминия и титана.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., А.С. Баскевичу за анализ результатов исследований.

РАЗРАБОТКА БЕЗГАЗОСТАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ

Черничкин Е.Е.

Россия, Волгоградский Государственный Технический Университет, john-qwerty@mail.ru

В данной работе описывается способ получения композиционных материалов, в частности пропитка углеграфитового каркаса сплавом алюминия. Приводится сравнение литейного сплава алюминия с другими возможными металлами для пропитки углеграфитового каркаса.

Целью данной работы является получение композиционных материалов, пропитанных новыми матричными сплавами с хорошими литейными свойствами: минимальная усадка, хорошая жидкотекучесть, наибольшая заполняемость пор, а так же. краевой угол смачивания должен быть $<90^0$.

Предлагаемый способ получения композиционных материалов основан на термическом расширении материалов при повышении температуры (рис. 1). [3]

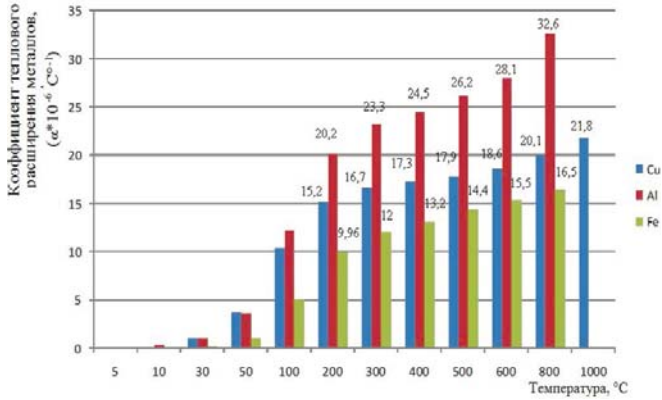


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплового расширения от температуры.

Из опыта получения композиционных материалов методом пропитки известно, что для повышения их устойчивости в агрессивных средах и улучшения механических и физических свойств, необходимо их пропитывать сплавами, обладающими хорошими литейными свойствами. Преимущество пропитки сплавами на основе алюминия: наилучшая возможность повысить прочность, твёрдость, улучшить износостойкость материала. Алюминий обладает высокой

коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, хорошими антифрикционными свойствами. А значение коэффициента теплового расширения алюминия, при повышении температуры, значительно больше чем для стали, особенно в «рабочем» диапазоне температур пропитки 700-1000^{0}С. [1]

Значительная доля алюминиевых сплавов, выплавляемых в основном из вторичного сырья, приходится на сплавы для фасонного литья. Силумины уже многие десятилетия сохраняют свои лидирующие позиции среди литейных сплавов благодаря своим хорошим литейным свойствам. В то же время их механические и коррозионные свойства, определяющие эксплуатационные характеристики изделия, значительно ниже, чем у алюминиевых сплавов других систем. Однако все эти сплавы из-за широкого интервала кристаллизации имеют низкие литейные свойства, что сильно затрудняет изготовление из них качественных отливок современными методами литья.

Условно пропитку КМ можно разделить на несколько этапов, отличающихся использованием различных технологических приемов. Выделим основные стадии процесса:

1) подготовка образца к пропитке, включающая взвешивание до и после пропитки образца с водой, дальнейшая просушка в термошкафу.

2) погружение пористого углеграфита в расплав матричного сплава, при этом заливаем каркас сплавом, так чтобы он его полностью покрыл. На этом этапе повышают температуру до 600^{o}С с выдержкой 20-25 минут.

3) для интенсификации процесса вакуумирования одновременно используются процесс вибрации и обработка металла ультразвуком.

4) нагрев устройства, при нагреве дополнительно проводят пропитку заготовки в две стадии, при этом повышают температуру расплава. На первой стадии производят пропитку углеграфита за счет разряжения от перегретого пара и вакуумирования, а на второй создается избыточное давление, за счет термического расширения расплава свинца.

5) пропитка под действием избыточного давления в емкости для пропитки. Пропитка осуществляется после вакуумирования, в образующуюся чашу заливают сплав до резьбы и вкручивают «горячий» 800 ^{0}С болт окончательно герметизируя объем емкости, затем нагрев с выдержкой.

6) извлечение композита, последующее его охлаждение и кристаллизация матричного расплава.

Контроль степени заполнения пор образца осуществляется весовым методом и определением плотности на аналитических весах. [2]

Выводы. Перспектива использования указанных композитов очевидна. Благодаря своим уникальным свойствам углеграфитовые материалы находят все более широкое применение в технической практике, например разрабатываемые КМ приобретают как свойства углеграфита (высокие антифрикционные свойства, устойчивость при высоких температурах, химическую стойкость и т.д.), так и свойства металлов (высокую механическую прочность, пластичность, электро- и теплопроводность).

Научный руководитель работы - к.т.н., доц. Гулевский В.А.

Список использованных источников

1. Антифрикционные материалы на основе углерода // Проспект фирмы «Шунк» (SchunkKohlenstofftechnikGmbH), Германия, 2006. - 22 с.

2. Патент РФ №1759932, МПК С22С1/09, В22F3/26. Бусалаев И.Д., Соловьев И.А., Рубенчик Ю.И., Гулевский В.А. Способ изготовления композиционных материалов. Опубл. 07.09.92 г.

3. П. м. 135555 РФ, МПК В22F3/26, С22С47/12. Устройство для изготовления композиционного материала / В.А. Гулевский, С.Э. Власов, Н.А. Кидалов, В.И. Антипов, А.Г. Колмаков, Л.В. Виноградов,; ВолгГТУ. – 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Чижиков А.П.

Россия, ИСМАН РАН, chiz_an_pz@mail.ru

Современные методы получений изделий из наноматериалов можно разделить на две группы. Первая содержит в себе так называемые методы «сверху-вниз». При использовании этих методов наноструктура достигается в результате химической либо механической обработки исходных микронных порошков. Во второй группе, объединяющей методы «снизу-вверх», наноструктура образуется в результате «выращивания» материала на специальных прекурсорах. В данной работе предлагается использовать метод СВС-экструзии, позволяющий достичь наноструктуры в результате сочетания послойного горения материала и последующего высокотемпературного деформирования.

В данной работе предполагается получить новый нанокристаллический керамический материал с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками по технологии СВС-экструзии. В ходе процесса под действием осевых и радиальных напряжений происходит объемное деформирование синтезированного материала, что обеспечивает высокую степень деформации и, как следствие, получение наноразмерных элементов структуры. Высокие скорости охлаждения экструдированного материала и образующиеся в ходе процесса тугоплавкие бориды, оксиды, не образующие между собой химических соединений и проявляющие свойства ингибиторов, препятствуют укрупнению зерен структурных составляющих.

Выполнение проекта позволит разработать и получить керамический электродный материал с наноразмерной структурой. Предполагается исследовать всю технологическую цепочку получения электродного материала, начиная с приготовления исходных порошковых шихтовых заготовок, получения материала методом СВС-экструзии, и заканчивая его применением для нанесения покрытий на рабочие кромки режущего инструмента и штамповой оснастки из углеродистых, легированных, быстрорежущих сталей методом электроискрового легирования.

Работа выполняется в лаборатории пластического деформирования ИСМАН, научный руководитель д.ф.-м. н. Столин А.М.

УЛУЧШЕНИЕ ВАРОЧНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТРОНЦИЙ-АЛЮМО-СИЛИКАТНОГО СИТАЛЛОВОГО СТЕКЛА ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ

Шелаева Т. Б.

Россия, ОАО «Научно-исследовательский институт технического стекла», shelaeva_tatyana@mail.ru

Направленная кристаллизация стекол системы SrO-Al_2O_3-SiO_2 позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических и диэлектрических свойств. Основная кристаллическая фаза – стронциевый анортит ($SrAl_2Si_2O_8$), выделяющаяся при ситаллизации обеспечивает высокую жаропрочность, радиопрозрачность, механическую прочность и химическую устойчивость синтезируемой стеклокерамики. Температура плавления алюмосиликата стронция (1760 °С) значительно превышает температуры плавления сподумена, эвкриптита, кордиерита, на основе которых синтезируют технические ситаллы, применяемые в промышленности [1, 2]. Большая температурная устойчивость стронций-алюмо-силикатного ситалла по сравнению с аналогами расширяет диапазон его применения и обеспечивает конкурентное преимущество.

Однако бесщелочные алюмосиликатные стекла относятся к тугоплавким, и требуют поддержания в процессе варки температур не менее 1600 – 1650^{O}С. Стекловарение в таких экстремальных условиях неизбежно вызывает чрезвычайно интенсивную коррозию огнеупоров, быстрый износ технологического оборудования, высокий расход энергоресурсов [3]. Кроме того, низкая химическая активность сырьевой смеси, а также наличие в ней труднорастворимых в расплаве компонентов (SiO_2 и Al_2O_3), существенно осложняет процесс гомогенизации стекломассы. В связи с этим весьма актуальной задачей является разработка новых технологических приемов направленных на улучшение варочной способности подобных шихт.

В качестве интенсифицирующего фактора стадии высокотемпературной обработки была опробована механическая активация шихты посредством тонкого измельчения [4, 5]. Объектом исследования являлось стекло состава: 40 масс.% SiO_2, 30 масс.% Al_2O_3, 20 масс.% SrO и 10 масс.% TiO_2. Для приготовления стекольной шихты использовали кварцевый песок (ВС-050-1), технический глинозем (порошок, Ч), карбонат стронция (порошок, ХЧ) и оксид титана (пудра, ХЧ). Исходное сырье просеивали через сито № 08. Механическую активацию стекольной шихты осуществляли в планетарной мельнице МП/4×0,5. Помол вели по сухому способу. Длительность помола составляла 60 мин. При дальнейшем увеличении времени измельчении имела место полная агрегация шихты. Удельную поверхность полученного порошка определяли методом воздухопроницаемости (ПСХ-11(SP)), она составила 0,9 м^2/г. Микроскопическое исследование полученной шихты показало, что достигаемый размера зерен сырьевых компонентов не превышает 15 мкм, а основную фракцию составляют частицы диаметром 2 мкм.

В исходной и активированной шихте методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch STA 449c) была изучена последовательность фазовых превращений. Для исчерпывающей интерпретации процессов, происходящих при варке исследуемых шихт, произвели их термообработку

при температурах: 950, 1050, 1100, 1150, 1200, 1300, 1400, 1450, 1500 и 1550 ^{O}C, с последующим определением фазового состава полученных образцов («ДРОН 3М» с медным анодом).

Сравнительный анализ термограмм выявил, что в активированной шихте имеет место снижение площади эндо-эффекта соответствующего фазовому переходу α-кварц→β-кварц по сравнению с шихтой традиционной гранулометрии. Это говорит о частичной аморфизации зерен кварца в процессе измельчения. Химическое взаимодействие в исследуемых шихтах начинается с разложения карбоната стронция, в активированной шихте соответствующий эндо-минимум смещен в сторону меньших температур на 25 ^{O}C. Высвобождающийся оксид стронция вступает в реакцию с TiO_2 с образованием титаната стронция. В случае активированной шихты данное взаимодействие завершается при 1100 ^{O}C, в неактивированной шихте – при 1200 ^{O}C. При дальнейшем увеличении температуры титанат стронция реагирует с другими компонентами шихты с образованием стронциевого анортита. При 1300 ^{O}C в активированная шихта представляет собой плотный спек, в котором по данным РФА обнаруживается $SrAl_2Si_2O_8$ и небольшое количество непрореагировавшего кварца. Подобное состояние для шихты традиционной гранулометрии достигается только при температуре более 1450 ^{O}C. При температуре около 1400 ^{O}C в активированной шихте идет обильное образование жидкой фазы, а при выдержке в течение часа при 1550 ^{O}C получено полностью проваренное рентгеноаморфное стекло. Процесс стеклообразования в неактивированной шихте имеет место при 1550 – 1600 ^{O}C. 2-х часовая выдержка неактивированной шихты при 1600 ^{O}C позволила получить стекло, однако в нем осталось небольшое количество нерастворившегося кварца.

Однородность стекла оценивали посредством визуального осмотра образцов подвергнутых термообработке при различных температурах. При повышении температуры в стронций-алюмо-силикатном стекле проходят процессы ликвации и кристаллизации, сопровождающиеся изменением окраски и прозрачности образцов. В стекле из неактивированной шихты, по мере увеличения температуры и образования гетерофазы, проявилась слоистость (рис. а). Это свидетельствует о наличии в нем химических неоднородностей размером в сотни мкм, и подтверждает факт неполной гомогенизации стекломассы. В стекле из активированной шихты изменение прозрачности и окраски носило объемный характер без видимых флуктуаций. Это говорит о равномерном распределении гетерофазы в нем (рис. б), что возможно только при условии высокой однородности исходного стекла.

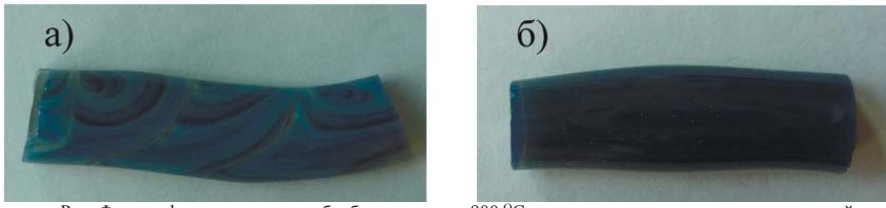


Рис. Фотографии стекла, термообработанного при 900 ^{O}C: а – сваренного из шихты традиционной гранулометрии, б – сваренного из механоактивированной шихты.

Таким образом, механическая активация стекольной шихты посредством тонкого помола оказывает интенсифицирующее действие на физико-химические процессы, протекающие при стекловарении, а так же приводит к увеличению однородности получаемого стекла, по сравнению с шихтой традиционной гранулометрии. Это обеспечивает стабильность процесса ситаллизации, вследствие чего улучшаются эксплуатационные свойства выпускаемой продукции. Такое качественное изменение возможно благодаря сочетанию следующих явлений. Во-первых, совместное тонкое измельчение компонентов шихты приводит к гомогенизации смеси на микроуровне, то есть имеет место вынос существенной доли процесса гомогенизации из печи в аппарат-активатор. Во-вторых, снижение размера зерен шихты обеспечивает большую площадь контакта взаимодействующих веществ при меньшей толщине слоя продуктов реакций, это частично нивелирует влияние низких скоростей диффузии. В результате увеличивается выход продуктов реакций при силикатообразовании, и массовая доля компонентов сочетающихся в эвтектической пропорции при стеклообразовании. В-третьих, происходит увеличение химической активности компонентов шихты. При помоле в планетарной мельнице зерна шихты испытывают многократные ударные воздействия. Часть энергии удара запасается в веществе в виде дефектов кристаллической решетки, что в нашем случае проявляется как частичная аморфизация кварца. Накопление структурных дефектов приводит к значительному увеличению внутренней энергии вещества, что уменьшает энергетические затраты на фазовые переходы, растворение и химические реакции [4, 5].

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. профессору Солинову В. Ф. и научному консультанту к.т.н. Михайленко Н. Ю.

Список литературы:

1. Бобкова Н.М., Силич Л.М. Бесщелочные ситаллы и стеклокристаллические материалы – Минск: Наука и техника, 1992 – 278 с.
2. Бардин В.А. Стронций в стекле: Обзор литературы / Бардин В.А., Задемидко Г.А., Касымова С.С. // М.: Гиредмет. – 1974. – 24 с.
3. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов: учеб. для вузов. – М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
4. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
5. Ходаков Г. С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. 308 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПОРОШКЕ TiO_2, ПОЛУЧЕННОМ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Шоков В. О.

Россия, ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», keramik@pm.pstu.ac.ru

Дисперсные порошки диоксида титана широко применяются при создании газовых сенсоров, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Особенный интерес представляет высокая фотокаталитическая активность диоксида титана, благодаря которой могут быть реализованы эффективные каталитические процессы [1, 2]. Материалы на основе TiO_2 могут применяться и для преобразования солнечной энергии [3]. Свойства порошков диоксида титана во многом зависят от способа получения порошка.

Цель проведенного исследования – изучение свойств порошка диоксида титана, синтезированного с использованием приемов золь-гель технологии [4].

При получении порошка для оптимизации температуры прокаливания дифференциально-термический анализ (ДТА) высушенного осадка проводили на дериватографе Q-1500D системы *Paulic-Paulic-Erdey* до температуры 800 ^{0}C со скоростью нагревания 5 ^{0}C/мин. На основе полученных данных была предложена максимальная температура нагрева 500-530 ^{0}C. Порошки после прокаливания вплоть до 800 ^{0}C были монофазными и состояли по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) только из анатаза [4].

Для формирования пористых и компактных изделий представляет интерес поведение полученного порошка при более высоких температурах. Дифференциальный термический анализ (ДТА) полученного порошка проводили до температуры 1200 ^{0}C со скоростью нагрева 7,5 ^{0}C/мин. На полученных дериватограммах (рис. 1) присутствует сильный эндоэффект. Началу эндоэффекта соответствует температура 930 ^{0}C, при максимуме эндоэффекта температура исследуемого порошка падает до 890 ^{0}C, концу эндоэффекта соответствует температура 935 ^{0}C. Эндоэффект не сопровождается изменением массы. По видимому, этот эндоэффект связан с фазовым переходом анатаз-рутил. Для подтверждения данного предположения образцы исходного осадка были прокалены при температурах 900 ^{0}C и 950 ^{0}C в течение одного часа.

Фазовый состав прокаленного порошка определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света *«SENTERRA» (Bruker)* при длине волны излучающего лазера 532 нм. Оба порошка по полученным данным представляют собой смесь фаз и состоят из анатаза и рутила, т.е. можно утверждать, что частичный переход анатаза в рутил уже происходил в интервале температур 800-900 ^{0}C.

КР-спектры порошков, прокаленных при 800 ^{0}C, 900 ^{0}C, и 950 ^{0}C приведены на рис. 2. В качестве характеристики относительного содержания анатаза взяли соотношение абсолютных интенсивностей пиков I_{143}/I_{235}, относящихся соответственно к анатазу и рутилу. Эти пики относятся к конкретным модификациям и суммирование их интенсивностей с интенсивностью других пиков отсутствует. Полученные результаты позволяют утверждать, что содержание анатаза в порошке, прокаленном при 950 ^{0}C, существенно меньше (I_{143}/I_{235}=24 у порошка, прокаленного до 900 ^{0}C и I_{143}/I_{235}=10 после прокаливания до 950 ^{0}C). Однако окончательный переход анатаза в рутил не отмечен и при температуре 1000 ^{0}C. При этой температуре фиксируется наиболее интенсивный пик анатаза, положение которого соответствует волновому числу 143 см$^{-1}$. Пик сохраняется вплоть до температур спекания материала, хотя интенсивность его после 1000 ^{0}C очень незначительна. Таким образом, по

данным КР-спектроскопии процесс перехода анатаза в рутил происходит в интервале не менее 150-200 ^{0}C. При этом эндоэффект, связанный с этим процессом, ограничен очень узким интервалом 930-935 ^{0}C.

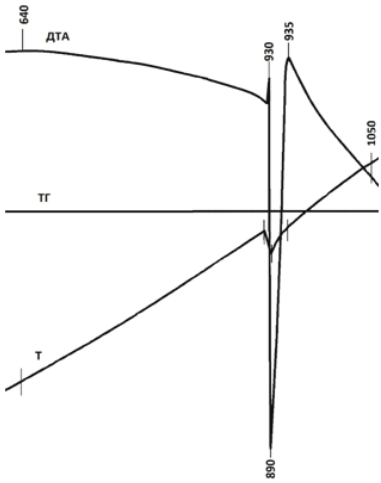


Рис. 1. Дериватограмма порошка TiO_2.

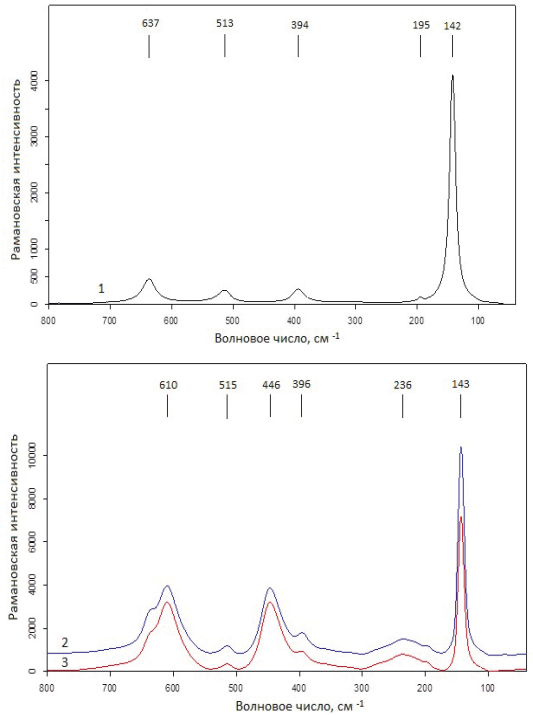


Рис. 2. КР-спектры порошков, прокаленных при: 1 – 800 ^{0}C, 2 – 900 ^{0}C, 3 – 950 ^{0}C

Как показывают проведенные исследования, при температуре 900-950 ^{0}C полученный порошок способен достаточно легко изменять свою кристаллическую модификацию (например, под воздействием магнитного поля), т.е. переход анатаза в рутил в этом интервале является обратимым.

Автор выражает благодарность профессору кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», д.т.н. Порозовой Светлане Евгеньевне за постановку задачи и помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана / Л.Л. Юркова, В.К. Иванов, А.С. Лермонтов и др. / // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. №5. С. 713–717.

2. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, В.Т. Калинников и др. // ДАН. 2012. Т. 443. № 2. С. 195–197.

3. Titania nanotubes go commercial: Potential use in fuel cells, solar panels. URL: http://phys.org/news/2012-11-titania-nanotubes-commercial-potential-fuel.html.

4. Гуров А.А., Порозова С.Е. Получение диоксида титана из водно-этанольных растворов с полимерными добавками // Функциональные материалы и высокочистые вещества: сб. материалов III Всерос. молодёжн. конф. с элементами научной школы (2012); 28 мая-1 июня 2012, Москва. М.: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 187-188.

СЕКЦИЯ 5 «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

КОМПЛЕКСЫ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА (II) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ

Абдуллаева Ф.А.

Узбекистан, Ургенчский Государственный университет, afazilat@bk.ru

Разнолигандные координационные соединения все чаще применяются во многих отраслях науки и производства, а также в мероприятиях по охране окружающей среды. В биохимических системах синтезы некоторых разнолигандных координационных соединений могут служить моделями процессов, протекающих в живых организмах. В химической технологии использование разнолигандных координационных соединений связано с оптимизацией процессов разделения компонентов смеси. Приведенные выше, а также другие случаи обращения к разнолигандным координационным соединениям основаны на том, что свойства комплексов с гетерогенной координационной сферой не являются аддитивными свойствами соответствующих однороднолигандных или бинарных комплексов. Более широкому применению разнолигандных координационных соединений препятствует недостаточность сведений о закономерностях их образования: какие ионы металлов склонны к образованию разнолигандных координационных соединений, какими свойствами должны обладать лиганды для их совместимости в координационной сфере комплексов [1].

Анион стеариновой кислоты в зависимости от условий синтеза и соседних лигандов может координироваться моно- и бидентатно. Амиды и никотиновая кислота являются амбидентными молекулами, содержащими в своем составе электронодонорные атомы кислорода и азота, а тиокарбамид содержит атомы серы и азота. Определение центров координации амидов, тиокарбамида и никотиновой кислоты в присутствии анионов стеариновой кислоты вызывает большой интерес.

Также следует отметить, что разнолигандные координационные соединения содержащие амиды и соли ацетатов, олеатов, пальмитатов изучались многими авторами. В ряду синтезированных ими соединений найдены вещества, обладающие биологической активностью. Некоторые из синтезированных соединений стимулируют рост и развитие хлопчатника [2-5].

Синтез координационных соединений стеарата кобальта (II) с амидами и никотиновой кислотой проводили методом механохимической активации при комнатной температуре.

В агатовой ступке растирали смесь $M(St\text{-}H)_2$:L_1:L_2 компонентов взятых в мольном соотношении 1:1:1, периодически через каждые 15 минут со стенок ступки и пестика с помощью скальпеля соскабливали прилипшие частицы, в тоже время брались образцы для рентгенофазового и дериватографического анализа. Данная операция повторялась 10-12 раз. После 9-11 повторений не наблюдались изменения в дифрактограммах и дериватограммах образцов, что показывает индивидуальность полученных соединений. Все разнолигандные комплексы двухвалентного кобальта с амидами и никотиновой кислотой получены по вышеприведенному способу (табл. 1.).

Таблица 1

Условия синтеза разнолигандных координационных соединений стеарата кобальта (II)

Соединение	$Co(St\text{-}H)_2 \cdot H_2O$ моль	Лиганды					
		АА Моль	К моль	ТК моль	НТК моль	АНК моль	НК моль
$Co(St\text{-}H\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot K \cdot H_2O$	0,005	0,005	0,005				
$Co(St\text{-}H\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot TK \cdot H_2O$	0,005	0,005		0,005			
$Co(St\text{-}H\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot HTK \cdot H_2O$	0,0025	0,0025			0,0025		
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot AHK \cdot H_2O$	0,005	0,005				0,005	
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot HK \cdot H_2O$	0,005	0,005					0,005
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot TK \cdot H_2O$	0,005		0,005	0,005			
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot HTK \cdot H_2O$	0,0025		0,0025		0,0025		
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot AHK \cdot 2H_2O$	0,005		0,005			0,005	
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot HK \cdot H_2O$	0,005		0,005				0,005
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot HTK \cdot H_2O$	0,0025			0,0025	0,0025		
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot AHK \cdot 2H_2O$	0,005			0,005		0,005	
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot HK \cdot H_2O$	0,005			0,005			0,005
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot HTK \cdot AHK \cdot H_2O$	0,0025				0,0025	0,0025	
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot HTK \cdot HK \cdot H_2O$	0,0025				0,0025		0,0025

Количество металлов в синтезированных соединениях определяли согласно [6]. Азот определялся по микрометоду Дюма [7], углерод, водород и сера сжиганием в токе кислорода.

Таблица 2.2

Результаты элементного анализа разнолигандных координационных соединений стеарата кобальта (II)

Соединение	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %	
	Найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot K \cdot H_2O$	7,76	7,72	-	-	5,60	5,51	61,42	61,39	10,76	10,70
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot TK \cdot H_2O$	7,62	7,56	4,20	4,12	5,43	5,39	60,20	60,13	10,53	10,48
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot HTK \cdot H_2O$	7,40	7,29	-	-	6,98	6,93	57,94	57,97	10,02	9,98
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot AHK \cdot H_2O$	7,20	7,14	-	-	5,20	5,09	64,12	64,05	10,20	10,14
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot AA \cdot HK \cdot H_2O$	7,18	7,15	-	-	3,50	3,39	64,08	64,00	9,90	9,70
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot TK \cdot H_2O$	7,61	7,55	4,17	4,11	7,24	7,18	58,60	58,51	10,45	10,34
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot HTK \cdot H_2O$	7,20	7,28	-	-	8,69	8,66	56,50	56,42	10,00	9,84
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot AHK \cdot 2H_2O$	7,18	7,13	-	-	6,83	6,78	62,61	62,52	10,06	10,00
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot K \cdot HK \cdot H_2O$	7,16	7,14	-	-	5,13	5,08	62,53	62,47	9,76	9,68
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot HTK \cdot H_2O$	7,20	7,14	4,00	3,89	8,53	8,49	55,40	55,32	9,76	9,65
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot AHK \cdot 2H_2O$	6,94	6,86	3,81	3,73	6,60	6,51	60,11	60,05	9,90	9,84
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot TK \cdot HK \cdot H_2O$	6,95	6,99	3,86	3,80	4,93	4,98	61,27	61,26	9,73	9,68
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot HTK \cdot AHK \cdot H_2O$	6,85	6,77	-	-	8,15	8,03	59,34	59,29	9,40	9,37
$Co(St\text{-}H)_2 \cdot HTK \cdot HK \cdot H_2O$	6,90	6,77	-	-	6,51	6,43	59,32	59,24	9,00	8,96

На основании данных ИК - спектроскопии установлено: карбамид, ацетамид, нитрокарбамид координируются с центральным атомом через атом кислорода карбонильной группы, тиокарбамида через атом серы, а никотинамида и никотиновой кислоты через гетероатом азота пиридинового кольца. Электронные спектры диффузного отражения синтезированных соединений показали, что кобальт проявляет координационное число 6. На основании квантово–химического расчета молекул синтезированных соединений рассчитаны энергетические параметры разнолигандных координационных соединений. Установлено, что геометрия координационного узла всех комплексных соединений имеет конфигурацию искаженного октаэдра.

Автор выражает благодарность, за помощь оказанную при подготовке материала, к.х.н. Хасанову Ш.Б.

Использованная литература:

1. Лукачина В. В. Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 181 с.

2. Мелдебекова С.У. Псевдоамидоацетатные координационные соединения ряда 3d-металлов.: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Т.: НУУ. 2006. – 22 с.

3. Азизжанов Х.М. Некоторые смешаннолигандные координационные соединения олеатов ряда 3d-металлов.: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Т.: НУУ. 2010. – 23 с.

4. Азизов О.Т. Комплексные соединения пальмитатов, олеатов, стеаратов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами.: Автореф. дис. канд. хим. наук. –Т.: НУУ. 2006.- 22 с.

5. Сулейманова Г.Х. Особенности строения комплексных соединения пальмитатов ряда 3d-металлов с некоторыми амидами.: Автореф. дис. канд. хим. наук. –Т.: НУУ. 2006.- 22 с.

6. Пришибл П. Комплексоны в химическом анализе. – Москва: ИЛ. 1960. -72 с.

7. Климова В.А. Основы микрометода анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1967. – 19 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ (ОД) УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Асадов С.М.

Азербайджан, Институт химических проблем НАНА, salim7777@gmail.com

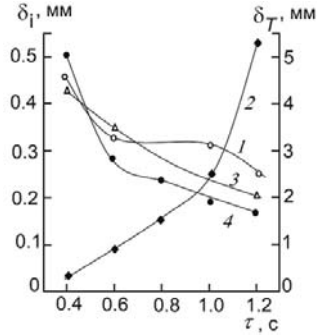
Измерения выполнены при стационарной активности оксидного катализатора. Опыты проводились при заданных исходных парциальных давлениях исходных компонентов каталитической системы.

Параметры варьировали путем изменения степени разбавления исходных углеводородов водяным паром при парциальном давлении 1.9–15.6 кПа, кислорода 1.2–14.6 кПа и температуре 863–903 К.

Объемная скорость подачи исходных углеводородов варьировалась в интервале 50–1000 $ч^{-1}$. Увеличение парциального давления кислорода 1.2–14.6 кПа в реакционной зоне повышает как суммарную скорость превращения исходных углеводородов в промежуточные целевые соединения, так и скорости накопления остальных углеводородов и образования диоксида углерода.

С учетом наблюдаемых закономерностей процесса ОД, на примере, *n*-бутана в бутилены и дивинил, а также метилциклопентана (МЦП) в циклены (метилциклопентен (МЦПЕ) и метилциклопентадиен (МЦПД) были разработаны математические модели кинетики процессов. Модель включает системы нелинейных дифференциальных уравнений и учитывает скорости накопления ключевых веществ процесса ОД исходных углеводородов.

На рисунке приведены профили толщины пограничных слоев парциальных давлений и тепла процесса ОД МЦП на зерне оксидного катализатора.



[τ = 0; $P_{МЦП}$ (0) = 11.4 кПа, P_{O2} (0) = 4.6 кПа, T (0) = 783 К]. Профили *1* – $P_{МЦП}$, *2* – $P_{МЦПЕ}$, *3* – T; *4* – O_2.

Вид кривых, на рисунке объясняется, в частности, высокой экзотермичностью, сложностью реакций и наличием конкурирующих процессов. С увеличением времени контакта, толщина диффузионного пограничного слоя продуктов реакции расширяется, а для исходных компонентов сужается, что объясняется отсутствием продуктов реакции и избытком исходных компонентов в газовом потоке.

Выражаю благодарность д.т.н. Ахундову А.А. за поставленную задачу и обсуждения результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГЕМАТИТА (α-Fe_2O_3) В ЖЕЛАТИНЕ

Балуян Т.Г.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, tarinax@yandex.ru

Наночастицы размером меньше тридцати нанометров удается эффективно использовать нанотехнологиях, однако, получение наночастиц таких размеров сопряжено с трудностями, связанными с их коагуляцией во время высушивания за счет поверхностных и магнитных эффектов. Ультразвуковое измельчение частиц позволяет получать частицы нужных размеров, однако такое измельчение проводится в жидкой среде. Дистиллированная вода (как стандартная среда для ультразвуковой обработки) в данном случае не подходит, так как измельченные частицы выпадают в осадок и вновь слипаются. Для решения этой проблемы было предложено использовать в качестве среды для измельчения желатин. В данной работе методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии был исследован процесс измельчения наночастиц гематита (α-Fe_2O_3) в желатине.

Целью данной работы было исследовать, как ультразвуковое измельчение влияет на размер частиц гематита. Для этого методами рентгеновской дифрактометрии и мессбауэровской спектроскопии исследовались два образца : порошок гематита, полученный путем химического

соосаждения гетита (α-FeOOH) с последующим его прокаливанием в течение часа при температуре 400ºС, и тот же порошок, помещенный в желатин и подвергнутый в нем ультразвуковому воздействию в течение десяти минут.

Сравнительный анализ рентгенограмм порошка гематита до и после измельчения в желатине показал уширение пиков, что свидетельствует об уменьшении размеров частиц после их ультразвуковой обработки в желатине. Мессбауэровское исследование порошка гематита показало, что образец не был однофазным: в составе образца содержалось 11-18% недоокисленного гетита, а так же распределение частиц гематита по размерам : 56 % частиц гематита размером до 30 нм, 17% частиц размером до 18 нм и 7% частиц размером до 9 нм. Сравнительный же анализ мессбауэровских спектров порошка до и после ультразвукового взаимодействия показал, что изменилось распределение частиц по размерам. После измельчения в образце содержалось 48% частиц размером до 25 нм, 22% частиц размером до 15 нм и 7% частиц размером до 9 нм. Размер изначально маленьких (< 10нм) частиц гетита при этом не изменился.

В итоге было обнаружено, что полученный химическим методом порошок гематита содержал в своем составе недоокисленный гетит, было обнаружено наличие в исходном порошке распределения частиц по размерам. Также была установлена эффективность желатина в качестве среды для ультразвукового измельчения наночастиц. При этом эффективность ультразвукового измельчения, как показало исследование, высока для частиц размером порядка тридцати нанометров, но уменьшается при уменьшении размеров частиц до пятнадцати нанометров. Частице же размером меньше десяти нанометров при ультразвуковом воздействии вообще не измельчаются.

Список литературы

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии - от Фарадея до Пригожина. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2.Химия. – 2001. №5.

2. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов. / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова – Томск: Изд-во ТПУ, 2008.

3. Антипова Л.В, Нам До Л.Х. Свойства желатина из вторичных продуктов переработки прудовых рыб. // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. - 2012. - № 1.

4. Краткий курс физической химии. / Киреев В.А. Издательство «Химщ»,1978

5. A.M. Kraan. Mossbauer effect studies of surface ion of ultrafine α-Fe2O3 particles. // Phys. Status Solidi, A18, (1973), 215-226.

6. Maeda Y., Marsuo Y., Suguhara S. // Corrosion Science, 3 (1992) No.10, p. 1557-1562.

В работе принимали участие : Манджиева Ю.Б, Колесников Е.А.

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Новакова А.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ ZnO

Блинов А.В.

Россия, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», blinov.a@mail.ru

Анализ литературных данных показал, что существует прямая зависимость между вязкостью гелей и их устойчивостью [1]. В связи с этим был проведен ряд опытов по выявлению значений параметров синтеза гелей оксида цинка, при которых достигается максимальная вязкость последних. Были выбраны следующие параметры синтеза: начальная концентрация цинксодержащего прекурсора (в пределах от 0,1 до 0,4 М), pH геля (7 ÷ 8,5), температура (20 ÷ 50 °С) и продолжительность синтеза (5 ÷ 20 мин.).

Гель оксида цинка в водной среде получали золь-гель методом [2]. Выполнено 16 синтезов с варьированием выбранных параметров; измерение вязкости производилось на реовискозиметре Хепплера [3, 4]. Результаты серии опытов были обработаны с привлечением методов дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализа (использовались программные пакеты фирмы Statistica 8.0). Кроме того, применен пакет программ Statistica Neural Networksv 4.0e для получения функции отклика (динамическая вязкость геля ZnO) от переменных параметров (вышеуказанные параметры синтеза) в каждом опыте.

На основании полученных результатов определены оптимальные условия синтеза. Наиболее вязкие гели ZnO были синтезированы при комнатной температуре, $pH = 8$ и $C(Zn^{2+})$в пределах от 0,05 до 0,2 М.

Полученные данные могут быть использованы в целях получения более стабильных гелей оксидов металлов, их соединений и композитов.

Автор выражает благодарность научному руководителю – д. т. н., профессору Серову Александру Владимировичу.

Список использованных источников

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии Поверхностные явления и дисперсные системы. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

2. Хорошилова, С.Э. Выбор оптимального прекурсора для синтеза наноразмерного ZnO золь-гель методом / С.Э. Хорошилова, М.А. Ясная, А.В. Блинов, А.А. Кравцов // XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». 2012. С. 276 – 278.

3. Инженерная реология / Мартемьянова Л.Е., Гаврилова Н.Б., Щетинин М.П., Лисин П.А. – Омск, Барнаул: Издательство АлГТУ, 2003. – 315 с.

4. Инженерная реология / Доня Д.В., Леонов А.А.– Кемерово: Издательство КемТИПП, 2008. – 123 с.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Блинова А.А.

Россия, ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», blinov.a@mail.ru

Предметом внимания представленной работы служат разработка и оптимизация методики синтеза наночастиц серебра (НЧ *Ag*), стабилизированных бромидом дидецилдиметиламмония (ДДАБ).

Синтез образцов золей наночастиц серебра, стабилизированных таким четвертичным аммониевым соединением, как дидецилдиметиламмония бромид, осуществляли путем восстановления водных растворов нитрата серебра боргидридом натрия при интенсивном перемешивании и контроле различных параметров реакционной смеси. Использование в качестве восстановителя раствор $NaBH_4$ позволяет вести синтез при комнатной температуре. С целью предотвращения процессов агрегации наночастиц серебра использовали дополнительную обработку реакционной системы ультразвуком [1].

Предварительные эксперименты и анализ литературных данных позволили выявить факторы (переменные параметры), оказывающие наиболее значимое влияние на процесс формирования наночастиц серебра в водных растворах ДДАБ.

В качестве переменных параметров были выбраны [1, 2, 3]:

1. Массовое соотношение прекурсор : стабилизатор = $m(AgNO_3)$: m(ДДАБ);
2. Массовая доля ω (ДДАБ), %;
3. Объемная скорость подачи (υ) восстановителя в реакционную систему, мл / мин;
4. Мольное соотношение восстановитель : прекурсор = $n(NaBH_4)$: $n(AgNO_3)$.

Функцией отклика (выходным параметром) являлась:

$Y_{баф}$ – массовая доля биологически активной фракции наночастиц серебра ($\leq$ 50 нм) по данным фотокорреляционной спектроскопии, %.

Для исследования четырех факторов при их варьировании на четырех уровнях был применен ортогональный план из 16 опытов в трехкратной повторности. Матрица планирования эксперимента была получена методом греко-латинских квадратов[2, 3].

На следующем этапе осуществлялась обработка экспериментальных данных стандартными методами дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализа. В результате обработки массива данных нейронной сетью были получены наиболее оптимальные параметры синтеза препарата наночастиц серебра, обеспечивающие максимально возможный выход биологически активной фракции наночастиц серебра [1]. Проведенный синтез в соответствии с оптимальными значениями факторов позволил получить оптимизированные образцы. С помощью фотокорреляционной спектроскопии определяли размер наночастиц в синтезированных образцах. Одна из гистограмм распределения наночастиц серебра по размерам представлена на рис. 1.

Анализ полученной гистограммы распределения НЧ *Ag* по размерам (рис. 1) показал, что в оптимизированном образце присутствуют две фракции. Средний гидродинамический радиус первой фракции составляет 4,5 нм, а второй – $r_{ср}$ = 20 нм. Необходимо отметить, что наночастицы серебра имеют достаточно узкое распределение по размерам.

Таким образом, был синтезирован концентрат наночастиц серебра, входящий в состав комплексного препарата наночастиц серебра с минимальными размерами и максимальной агрегативной устойчивостью.

Автор выражает благодарность научным руководителям – д.т.н., профессору, академику РАСХН Храмцову Андрею Георгиевичу и д.т.н., профессору Серову Александру Владимировичу, а также Блинову Андрею Владимировичу.

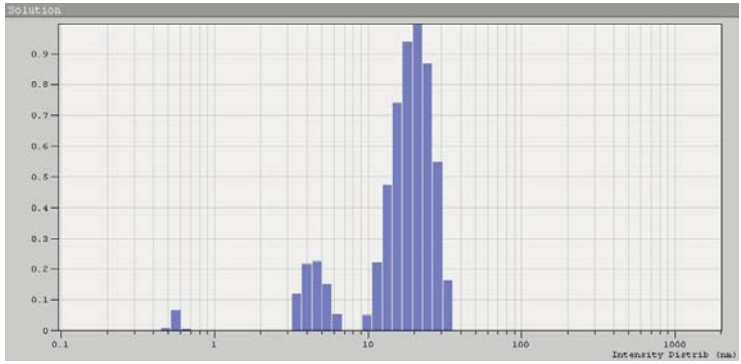


Рис. 1. Гистограмма распределения гидродинамического радиуса наночастиц серебра в оптимизированном образце

Список литературы:

1. Шевченко, И. М. Разработка технологии комплексного антимикробного препарата на основе наночастиц серебра для защиты поверхности варено-копченных колбасных изделий [Текст]: дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук : 05.18.04 / Шевченко Ирина Михайловна. Ставрополь, 2011. – 125 с.
2. Ахназарова, С. Л. Оптимизация экспериментов в химии и химической технологии [Текст] / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1978. – 319 с.
3. Грачев, Ю. П. Математические методы планирования экспериментов / Ю. П. Грачев. – М.: Пищевая промышленность, 2005. – 296 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $YBaCo_{2-Y-Z}Fe_YCu_ZO_{6-\Delta}$

Брюзгина А.В.

Россия, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, anna.bryuzgina@mail.ru

Настоящая работа посвящена изучению изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложных оксидов, образующихся в системе Y-Ba-Fe-Co-Cu-O при 1273 К на воздухе.

Образцы для исследования получали по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Всего было приготовлено более 90 образцов с различным соотношением металлических компонентов. Заключительный отжиг которых проводили при 1237 К, 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.

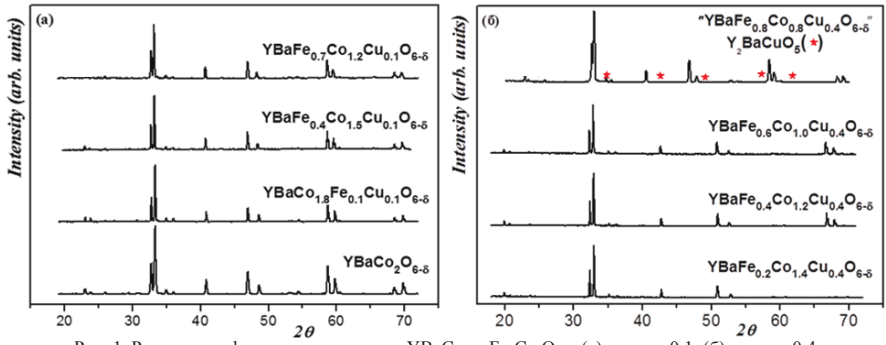


Рис. 1. Рентгенографические данные для $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{6-\delta}$: (а) при z = 0.1, (б) при z = 0.4

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что однофазные сложные оксиды $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ образуются в интервале $0 \le y < 0.7$, $0 \le z \le 0.9$, при y = 0.7 $0.4 \le z \le 0.9$ (рис. 1). А также ряд твердых растворов был получен на основе $YBaFeCuO_{5+\delta}$.

Дифрактограммы однофазных твёрдых растворов $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ с $0 \le y \le 0.6$, $0 \le z \le 0.15$ хорошо описываются тетрагональной ячейкой типа $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*)(рис. 2 а), а с $0 \le y < 0.7$, $0.15 < z \le 0.9$ в тетрагональной ячейкой типа $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. *P4/mmm*)(рис. 2 б).

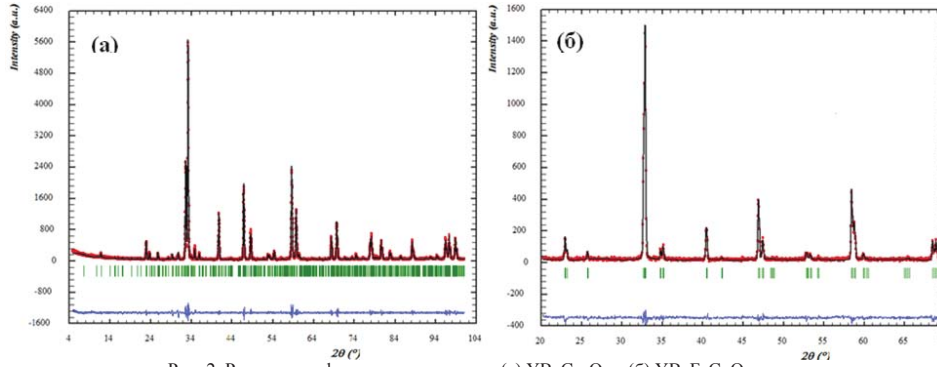


Рис. 2. Рентгенографические данные для (а) $YBaCo_2O_{6-\delta}$, (б) $YBaFeCuO_{6-\delta}$

Показано, что увеличение содержания меди в $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ приводит к монотонному увеличению параметров и объёма ячеек, что можно объяснить размерным эффектом (рис. 3).

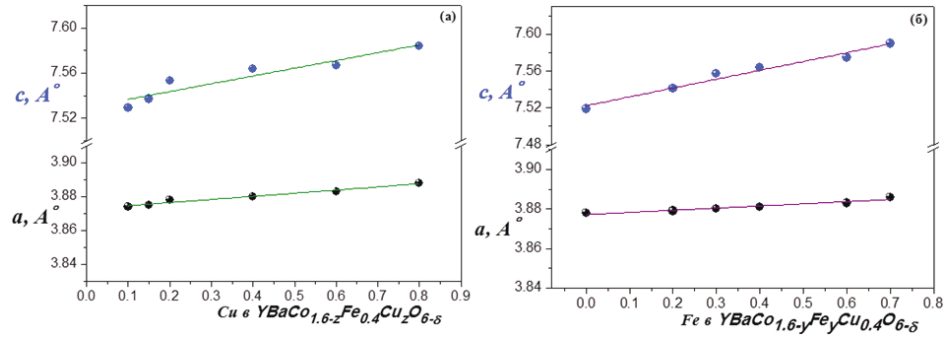


Рис. 3. Зависимости параметров элементарных ячеек для $YBaCo_{1.6-y}Fe_{0.4}Cu_zO_{3-\delta}$ от содержания Cu(а), $YBaCo_{1.6-y}Fe_yCu_{0.4}O_{3-\delta}$ (б) от содержания Fe

Для рядов твердых растворов с $0 \le y < 0.7$ и z = 0.4 были рассчитаны структурные параметры.

По результатам РФА всех исследованных образцов предложена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы, базирующейся на сложных оксидах состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$-«$YBaFe_2O_{5+\delta}$»-«$YBaCu_2O_{5+\delta}$» при 1273 К на воздухе (рис. 4).

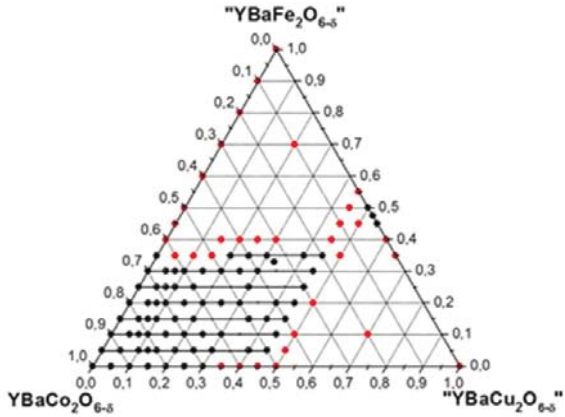


Рис. 4. Иллюстрация составов сложных оксидов $YBaCo_{2-y-z}Fe_yCu_zO_{5+\delta}$ при 1273 К на воздухе.

Коэффициенты термического расширения (КТР) кобальтитов измерены на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1273 К на воздухе.

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., доценту Аксёновой Т.В. и ассистенту Урусовой А.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СУЛЬФИДА МЕДИ(II) НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ЧАСТИЦ

Булгакова А.В.

Украина, ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, bulgakova.alena.vladimirovna@gmail.com

Сульфид меди(II) был получен осаждением из 0.1 М раствора нитрата меди(II) тиомочевиной в четырехкратном избытке с добавлением водного раствора аммиака до pH 8 и 12. Осаждение проводили в микроволновом поле при температуре 150ºС в течение 30 минут на микроволновой установке MARS (GEM Corporation Matthews, USA). По результатам рентгенографических исследований в обоих случаях фиксируется образование гексагональной фазы CuS и присутствует примесная фаза Cu_2S. Размер частиц составляет 0.1-1 (при pH осаждения 8) и 0.5-2 мкм (при pH осаждения 12).

Точка нулевого заряда (ТНЗ), наиболее важная характеристика поверхности раздела фаз сорбент/водный раствор электрической природы, была определена методом потенциометрического титрования Паркса. Точка пересечения трех кривых потенциометрического титрования при ионных силах фонового электролита 0.001, 0.01 и 0.1 М соответствует точке, в которой заряд поверхности перестает зависеть от ионной силы, и определяет значение $pH_{ТНЗ}$.

Была изучена сорбция кадмия из водных растворов частицами сульфида меди(II), осажденными при pH 8 и 12. Сорбцию проводили 0.1 г сорбента из 50 мл раствора нитрата кадмия с концентрацией кадмия 10-100 мг/л в течение 24 часов в термостате при температуре 25. pH 5, 6 и 7 создавали с помощью растворов HNO_3 и NaOH. После сорбции суспензию отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию кадмия на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой TRACE SCAN Advantage фирмы Thermo Jarrell Ash (США).

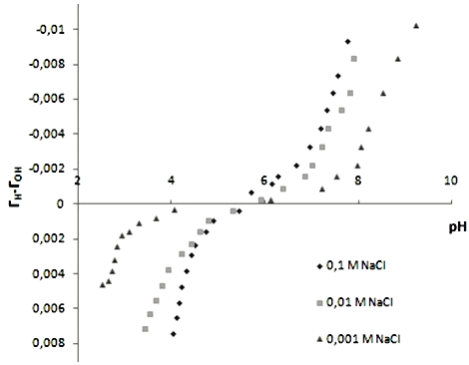


Рис. 1. Зависимость разности поверхностного избытка концентрации H^+ и OH^- от pH частиц сульфида меди(II), осажденного при pH 8.

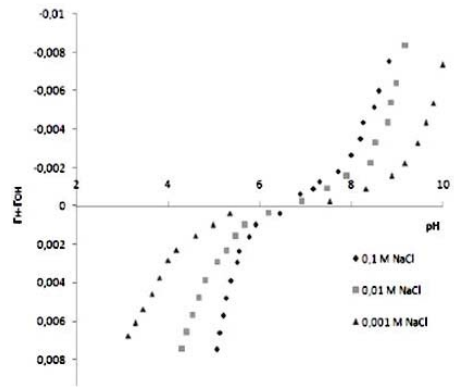


Рис. 2. Зависимость разности поверхностного избытка концентрации H^+ и OH^- от pH частиц сульфида меди(II), осажденного при pH 12.

Зависимость разности поверхностного избытка концентрации H^+ и OH^- частиц сульфида меди(II), осажденного при pH 8, от pH представлена на рис.1. Значение $pH_{ТНЗ}$ составляет 5.7. Значение $pH_{ТНЗ}$ частиц сульфида меди(II), осажденного при pH 12, составляет 6.7 (рис.2).

Рассчитанные по изотерме Ленгмюра значения сорбционной емкости сульфида меди(II) по ионам кадмия составляют 7.03, 11.43, 13.65 мг/г при pH 5, 6, 7 соответственно на частицах, осажденных при pH 8, и 5.12, 8.34, 10.38 мг/г на частицах, осажденных при pH 12.

С повышением pH сорбция кадмия увеличивается. Более низкая сорбционная емкость сульфида меди(II) при pH ниже $pH_{ТНЗ}$ связана с увеличением растворимости сорбента в кислой среде, что препятствует сорбции, а также с тем, что поверхность сорбента в данных условиях заряжена положительно, поэтому исключается электростатическое взаимодействие с катионами кадмия. Частицы, осажденные при pH 12, обладают более низкой сорбционной емкостью, чем частицы, осажденные при pH 8, что связано с их морфологией и электростатическими свойствами.

Автор выражает благодарность к.х.н. Брылевой Е.Ю. за проведение атомно-эмиссионных измерений и научному руководителю д.х.н. Чебанову В.А.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНОЙ И ПРИМЕСНЫХ ФАЗ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Вербенко И.А.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, ilich001@yandex.ru

В последние годы стремительно растёт интерес к мультиферроикам – обширному классу веществ, в которых может происходить упорядочение по двум из возможных типов параметров порядка (магнитному, дипольному или упругому). Из них наиболее интересны как с практической, так и с теоретической точек зрения, – сегнетомагнетики, в которых сочетаются упорядочения магнитной и сегнетоэлектрической подсистем.

$BiFeO_3$, благодаря высоким значениям температур сегнетоэлектрического (СЭ) ($T_c \sim 1083$ К) и магнитного ($T_N \sim 643$ К) упорядочений, считается удобным объектом для создания магнитоэлектрических материалов. Однако, уровень магнитоэлектрических свойств в нём не столь высок, что обусловлено, с одной стороны, особенностями магнитной и кристаллической структур, а с другой, - большой разницей между температурами антиферромагнитного и СЭ фазовых переходов. Кроме того, существует ряд технологических трудностей. В ряде работ приводятся расчеты термодинамических потенциалов для реакций образования феррита висмута, из которых следует, что он является не самым устойчивым из возможных соединений в системе $Bi_2O_3 – Fe_2O_3$. Известны также результаты исследования температурной стабильности феррита висмута, полученного «мокрым» низкотемпературным методом, и отмечается, что при повышенных температурах ($> 700^0$C) это соединение медленно разлагается.

Таким образом, твердофазный синтез феррита висмута осложнён, с одной стороны, необходимостью термической активации системы до определённой температуры с целью преодоления активационного барьера реакции (кинетический контроль), с другой – термодинамической неустойчивостью продукта реакции при высоких температурах (термодинамический контроль). В связи с тем, что наиболее промышленно рентабельной технологией создания активных материалов для твердотельной электроники является именно твердофазный синтез с последующим спеканием по обычной керамической технологии, актуальным является изучение последовательности образования основной и примесной фаз и поиск путей оптимизации технологических режимов.

Для достижения поставленной цели провели следующий эксперимент. Смесь оксидов железа и висмута, соответствующую стехиометрии феррита висмута, подвергали обжигу при температурах $T_{синт.1}$ = (400÷600)°C в течение $\tau_{синт\ 1}$ = 10 час., температурный исследовательский шаг составил ΔT = 50°C. Второй синтез проводили в интервале $T_{синт.2}$ = (700÷900)°C в течение $\tau_{синт\ 2}$ = 10 час., ΔT = 50°C. Фазовый состав и полноту синтеза проверяли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-7 с использованием отфильтрованного $Co_{K\alpha}$-излучения (фокусировка по Брэггу-Брентано).

Рентгенофазовый анализ показал, что после $T_{синт.1} \leq 400$°C реакционная смесь содержит лишь исходные реагенты Bi_2O_3 и Fe_2O_3. С ростом температуры до 450°C, наряду со следами $BiFeO_3$, в смеси появляется фаза - $Bi_{25}FeO_{40}$. При дальнейшем увеличении $T_{синт.1}$ до 600°C фаза $Bi_{25}FeO_{40}$ становится основной, а содержание $BiFeO_3$ лишь незначительно возрастает. При $T_{синт.1} > 600$°C резко увеличивается концентрация феррита висмута, что сопровождается появлением второй примесной фазы – $Bi_2Fe_4O_9$. Проведение второго синтеза при $T_{синт.2}$ = (700÷790)°C приводит к увеличению содержания феррита висмута, что свидетельствует о его термодинамической стабильности в указанном температурном интервале.

Анализ полученных данных свидетельствует, что кинетически наиболее легко формирующаяся фаза - $Bi_{25}FeO_{40}$, которая, по-видимому, является промежуточным соединением при синтезе $BiFeO_3$. Формирование же фазы $Bi_2Fe_4O_9$ неразрывно связано с увеличением содержания $BiFeO_3$ в реакционной смеси, что свидетельствует о значительном перекрывании интервалов термодинамической устойчивости этих соединений. С другой стороны, при $T_{синт.2}$ = (700÷790)°C происходит увеличение содержания $BiFeO_3$ и снижение концентрации $Bi_2Fe_4O_9$, что явно указывает на существование между этими соединениями подвижного равновесия и его смещении в указанном температурном интервале в сторону образования $BiFeO_3$. Очевидно, определение механизма образования и взаимодействия между $BiFeO_3$ и $Bi_2Fe_4O_9$ требует проведения дополнительных исследований, что предполагается осуществить в рамках настоящей работы.

Автор благодарит за помощь в проведении исследований и их обсуждении Шилкину Л.А, Резниченко Л.А., Сорокун Т.Н.

ХИМИЧЕСКОЕ ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ZnO КАК СПОСОБ ИНЖЕНЕРИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Вохминцев К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, VoKirill@gmail.com

В настоящем сообщении обсуждаются результаты декорирования наночастиц ZnO одним или двумя оксидами металлов (Bi, Ce, Cr, Cu, Ni, Y, Zr) при мольной доле последних 2-3%. В качестве основы был взят нанопорошок ZnO со средним размером кристаллитов 32 нм (по данным РФА), прокаленный при 500°C. Оксиды второго и третьего металлов наносили на него из золей, с эквимолярным отношением металлов и моноэтаноламина. Свежеприготовленные ксерогели прокаливали при 550°C в течение 1 ч.

Для исследования характера взаимодействия между декорирующими частицами и поверхностью ZnO и доказательства факта химического декорирования полученные порошки были исследованы методом Фурье-ИК-спектроскопии [1]. На Рис. 1 представлены ИК-спектры ZnO, декорированного Bi_2O_3, NiO и одновременно обоими оксидами. В области, где следует ожидать полос от обертонов колебательных частот связей Zn-O, 800-1100 $см^{-1}$, прослеживается влияние на связь Zn-O оксидов висмута и никеля в случае тройной системы.

В образце ZnO, декорированного Bi_2O_3, в этой области проявляются две полосы 850 и 1014$см^{-1}$, присутствие NiO приводит к проявлению в этой области трех полос от связей Zn-O: 875, 813 и 1030 $см^{-1}$. В спектре тройного композита наблюдаются четыре полосы: 868, широкая 838-820, 1030 и 1006

см$^{-1}$, т.е. наблюдаются полосы, характерные как для ZnO, декорированного NiO, так и для ZnO декорированного Bi_2O_3. При этом спектр тройной системы не является простым наложением спектров образцов двойных систем. Практически все полосы сдвинуты, что указывает на существование взаимодействия структурных элементов всех трех оксидов. Это является доказательством химической природы взаимодействия между частицами ZnO и декорирующими добавками и формирования 2D интерфейса между ними, который не проявляется в картине рентгеновской дифракции.

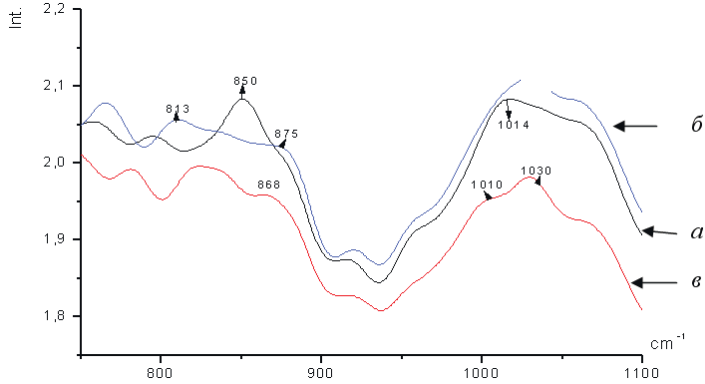


Рис. 1. ИК-Спектры порошков: ZnO-Bi_2O_3 (*а*), ZnO-NiO (*б*) и ZnO-Bi_2O_3-NiO (*в*)

Для установления влияния декорирования на физико-химические свойства ультрадисперсных порошков было проведено их сравнительное исследование методами УФ- и КРС-спектроскопии. Ширина запрещенной зоны полученных порошков была рассчитана по методу Tauc на основе результатов УФ-спектроскопии (Таблица 1). Показано, что декорирование оказывает существенное влияние на ширину запрещенной зоны, ее величина изменяется в интервале от 2,81 до 3,15 эВ.

Таблица 1

Ширина запрещенной зоны (Eg) ультрадисперсного ZnO, частицы которого декорированы оксидами металлов

Состав	Eg, эВ	Состав	Eg, эВ	Состав	Eg, эВ
ZnO-Cr_2O_3	3,00	ZnO-CuO	3,04	ZnO-Bi_2O_3-CuO	3,15
ZnO-Bi_2O_3	2,81	ZnO-CeO_2	3,08	ZnO-Bi_2O_3-CeO_2	3,10
ZnO-Y_2O_3	2,81	ZnO-NiO	3,06	ZnO-Bi_2O_3-Y_2O_3	2,97
ZnO-ZrO_2	3,12	ZnO-Bi_2O_3-NiO	2,87	ZnO-Bi_2O_3-Cr_2O_3	3,02 и 2,33
		ZnO-Bi_2O_3- ZrO_2	3,03		

Особого внимания заслуживает композит ZnO-Bi_2O_3-Cr_2O_3, в котором наблюдали структурирование запрещенной зоны ZnO. Оно проявилось в формировании примесного уровня (2,33 эВ) внутри запрещенной зоны за счет допирования поверхностных монослоев ZnO, в результате чего величина Eg уменьшилась до 3,02 эВ. Кривая Tauc, построенная в координатах $(\alpha h\nu)^2$-hν по данным УФ-поглощения, показывает наличие двух линейных участков, что свидетельствует о двухэтапном поглощении в композите ZnO-Bi_2O_3-Cr_2O_3 (Рис. 2*а*).

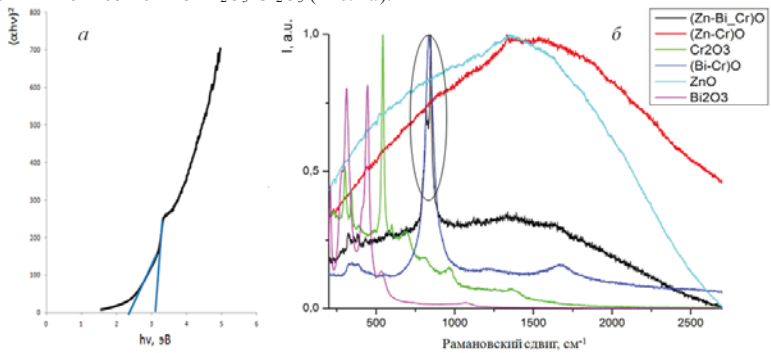


Рис. 2: *а* - кривая Tauc для композита ZnO-Bi_2O_3-Cr_2O_3, *б* - КРС-спектры композитов на основе ZnO, Bi_2O_3, Cr_2O_3.

Для объяснения обнаруженного эффекта порошковые композиты на основе ZnO, Bi_2O_3,Cr_2O_3 были изучены методом КРС-спектроскопии (Рис. 2*б*). Видно, что спектр декорированной системы ZnO-Bi_2O_3-Cr_2O_3, имеет ту же полосу, что и спектр Bi-Cr-оксидной системы. Детальное рассмотрение области 810-850 $см^{-1}$ (выделена на Рис. 2*б*) показывает, что в случае тройной системы пик расщепляется, и это свидетельствует об изменении симметрии связи Cr-O-Bi и формировании дополнительных колебательных уровней. Установленный факт можно рассматривать как доказательство формирования 2D-интерфейса между поверхностью наночастиц ZnO и декорирующими добавками оксидов Bi_2O_3 и Cr_2O_3, которые изменяют ближний порядок связи ZnO, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Трусовой Е.А., заведующему лаб. № 31 д.ф.-м.н. Белоусову В.В., а так же к.х.н. Кириченко А.Н. и к.т.н. Шелехову Е.В. за проведение инструментальных исследований полученных образцов и помощь в интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №№ 13-03-350_а и 14-02-00517_а

1. E.A. Trusova, K.V.Vokhmintcev, J. Am. Ceram. Soc., 97 [1] 135–140 (2014)

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ ДЛЯ ВОДООЧИСТКИ

Ву Тхи Лиен

Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет НИУ "БелГУ", bimatcuahanhphuc.2012@yandex.ru

Загрязнение водоемов является в последнее время проблемой не меньшей, чем истощение запасов пресных вод. При этом удаление из воды железа одна из самых сложных и распространенных задач в водоочистке. Для очистки сточных вод наибольшими значениями обладают сорбционные методы, поскольку эти методы весьма эффективны для извлечения из сточных вод ценных растворенных веществ с их последующей утилизацией и использования очищенных сточных вод в системе оборотного водоснабжения промышленных предприятий. В настоящее время поиски недорогих легкодоступных сорбентов для извлечения экологически опасных ионов является актуальными.

Известно, что гидроксиапатит обладает сорбционными свойствами к целому ряду катионов и анионов, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам [1-2]. Поэтому в данной работе исследовали способность использования модифицированных гидроксиапатитов в качестве нового типа сорбента для извлечения ионов железа из сточных вод.

Объектами исследования были карбонатсодержащий (КГАП) и кремнийсодержаций (Si-ГАП) гидроксиапатиты.

Для оценки сорбционной способности гидроксиапатитов сначала рассчитали удельную поверхность сорбента, которая является важной характеристикой сорбента. Удельная поверхность определяется классическому методу по адсорбции метиленового голубого [3]. Было установлено, что сорбция метиленового голубого на поверхности синтезированных модифицированных гидроксиапатитов описывается изотермой мономолекулярной адсорбции. Значение удельной поверхности составило 6,65$м^2$/г для КГАП и 7,27 $м^2$/г для Si - ГАП.

В дальнейшей работе проводили сорбцию из растворов Fe^{3+} в статических условиях, при комнатной температуре. Равновесные концентрации растворов ионов металлов были определены спектрофотометрическим методом.

Адсорбция ионов Fe^{3+} была обработана моделями изотерм адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха. Установлено что сорбция железа на КГАП может быть описана двумя моделями, а сорбция Si-ГАП лучшим образом описывается моделью Лэнгмюра. Изотермы сорбции ионов железа на обоих сорбентах имеют различные виды. Максимальная величина адсорбции ионов Fe^{3+} на Si-ГАП примерно в 2 раза больше чем на КГАП. Предполагали что ионы железа (III) адсорбируются на изучаемом сорбенте по хемосорбционному механизму.

Оценку энергии взаимодействия сорбата с сорбентом проводили по значению величины свободной энергии ΔG_o, рассчитанной по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

где ΔG^0 - свободная энергия Гиббса, Дж/моль;

Т – температура, К;

Кр – константа сорбционного равновесия, входящая в уравнение Лэнгмюра, л/моль;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль.К).

Полученное значение ΔG^o при адсорбции ионов Fe3+ на Si-ГАП и КГАП составляет соответственно -4,94 кДж/моль и -6,5 кДж/моль. Отрицательные значения ΔG^0 свидетельствует о самопроизвольности протекания процесса адсорбции.

Несмотря на низкое полученное значение удельной поверхности, сорбционная способность модифицированных ГАП довольно высокая, что возможно использовать в качестве сорбента для водоочистки.

Выражаю благодарность научному руководителю кандидату биологических наук, доценту Габрук Н.Г.

Список литературы

1. Chen X., Wright J.V., Conca J.L., et al. // Water, Air, and Soil Pollution. 1997. - V. 98. - P. 57-78.

2. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. и др.// Радиохимия. 2005. - Т. 47. –№ 1. - С. 80-84.

3. Ву Тхи Лиен, Нгуен Динь Тьиен. Сорбционная активность поверхности синтезированных модифицированных гидроксиапатитов // Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник докладов V Всероссийской научно-практической конференции. Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во ТПУ. 2012. –Т.1. - С. 330-334.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Sm-Ca-Fe-Co-O

Галайда А.П.

Россия, Уральский федеральный университет, anastasia.galayda@yandex.ru

Целью данной работы явилось изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системе Sm-Ca-Fe-Co-O. В рамках данной работы квазитройные системы Sm-Ca-Co-O и Sm-Fe-Co-O рассматривались при температуре 1100ºС и давлении кислорода Po_2=0.21 атм.

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, что в системе Sm-Fe-Co-O образуется ряд твердых растворов $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ в интервале составов $0 \le x \le 1.0$. Рентгенограммы сложных оксидов $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при $0 \le x \le 1.0$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*. Для всех образцов данного ряда определены параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

Абсолютное содержание кислорода в сложных оксидах $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x=0.5;1) определяли методами прямого восстановления в токе водорода и дихроматометрического титрования. Результаты экспериментов, проведенных в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. Средние значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$, приведенные к комнатной температуре, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Абсолютное содержание кислорода в сложных оксидах $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ на воздухе

Состав	Содержание кислорода	Метод
$SmFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	3.00±0.01	Восстановление водородом
$SmCoO_{3-\delta}$	3.01±0.05	Дихроматометрическое титрование

Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида $SmFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°С) на воздухе. Исходя из полученных данных, установлено, что содержание кислорода в образце состава $SmFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Методом контактных отжигов исследована химическая совместимость сложных оксидов $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x=0.2; 0.5; 0.8) с материалами электролитов топливных элементов $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$. Материал электролита смешивали со сложными оксидами $SmFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ в массовом соотношении 1:1 и отжигали последовательно при температурах 800°С, 900°С, 1000°С и 1100°С в течение 24 часов. После каждого отжига проводили рентгенофазовый анализ. Установлено, что электролит $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ индифферентен к образцам $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x=0.2; 0.5; 0.8) во всем изученном интервале температур, в то время как электролит на основе диоксида циркония не взаимодействует с указанными твердыми растворами при температурах 800-1000°С включительно.

По результатам рентгенофазового анализа 37 образцов с различным содержанием металлических компонентов был построен изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния квазитройной системы Sm-Co-Fe-O при 1100ºС на воздухе, приведенный на рис. 1. Данная диаграмма была разбита на 7 фазовых полей, состав которых представлен в таблице 2.

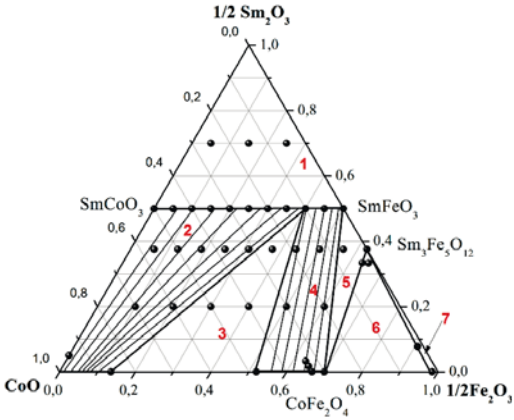


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Sm-Co-Fe-O при 1100ºС на воздухе

Таблица 2.

Состав фазовых полей диаграммы состояния Sm-Co-Fe-O

Область	Состав
1	Sm_2O_3, $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0\le x\le 1.0$)
2	$Co_{1-y}Fe_yO$ ($0\le y\le 0.13$), $SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0.2\le x\le 1.0$)
3	$Co_{0.85}Fe_{0.15}O$, $Co_{1.35}Fe_{1.65}O_4$, $SmFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$
4	$SmFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0\le x\le 0.2$), $Co_{1+z}Fe_{2-z}O_4$ ($-0.1\le z\le 0.35$)
5	$SmFeO_3$, $Sm_3Fe_5O_{12}$, $Co_{0.9}Fe_{2.1}O_4$
6	$Sm_3Fe_5O_{12}$, $Co_{0.9}Fe_{2.1}O_4$, $Fe_{1.985}Co_{0.015}O_3$
7	$Sm_3Fe_5O_{12}$, $Fe_{2-u}Co_uO_3$ ($0\le u\le 0.015$)

В рамках изучения системы Sm-Ca-Co-O были изучены квазибинарные системы Sm-Ca-O, Sm-Co-O и Ca-Co-O при температуре 1100ºС и давлении кислорода P_{O_2}=0.21 атм. В квазибинарной системе Sm-Co-O в данных условиях было подтверждено образование единственного соединения $SmCoO_{3-\delta}$. В системе Sm-Ca-O получен ряд твердых растворов $Sm_{2-z}Ca_zO_3$ ($0\le z\le 0.1$). В системе Ca-Co-O не было обнаружено соединений, существующих в указанных условиях.

Согласно рентгенографическим данным в системе Sm-Ca-Co-O при 1100°С на воздухе образуется ряд твердых растворов $Ca_{3-y}Sm_yCo_2O_{6-\delta}$ с областью гомогенности $0.6\le y\le 0.8$. Рентгенограммы полученных оксидов были проиндексированы в рамках ромбоэдрической элементарной ячейки (пр.гр. *R-3C*). Для всех однофазных оксидов рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов.

В рамках исследования влияния допанта на стабильность соединений со структурой шпинели Sm_2CoO_4 было подтверждено образование сложного оксида $SmCaCoO_{4\pm\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4. Кристаллическая структура данного соединения была описана в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*.

Кислородная нестехиометрия оксида $SmCaCoO_{4\pm\delta}$ была изучена методами дихроматометрического титрования и термогравиметрического анализа. По результатам исследований при комнатной температуре абсолютное содержание кислорода в образце составляет 3.80±0.05, средняя степень окисления кобальта равна 2.60±0.05.

По результатам исследований построен изобарно-изотермический разрез диаграммы фазового состояния системы Sm-Ca-Co-O при температуре 1100ºС и давлении кислорода P_{O_2}=0.21 атм.

Автор выражает благодарность научным руководителям работы, д.х.н, профессору ИЕН УрФУ Черепанову В.А., к.х.н., доценту ИЕН УрФУ Гавриловой Л.Я. и аспиранту ИЕН УрФУ Волковой Н.Е. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

НЕПРЕРЫВНЫЙ МИКРОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

Герасина Ю.С.

Россия, Донской государственный технический университет, ygerasina@gmail.com

Нанокластеры серебра используются и исследуются давно. В настоящее время обстоятельно изучены их химические, физико-химические, физические и биологические свойства. Ряд уникальных характеристик ультрадисперсного серебра и, в частности, его золей в органических и неорганических растворителях обеспечивает ему широкую известность и популярность. Коллоидные растворы серебра отличаются повышенной стабильностью, проявляют ярко выраженную биологическую и антимикробную активность, не разрушаются при действии длительного γ-облучения, могут применяться для диагностики и лечения онкологических заболеваний [1,2].

Известно большое количество традиционных и нетрадиционных методов [1] синтеза наночастиц серебра, таких как цитратный и боргидридный методы, синтез в двухфазных водно-органических системах, методы синтеза в обратных мицеллах, лазерная абляция, радиолитические методы, электроконденсационный метод Сведберга, биологические методы и т.д.

В настоящей работе впервые изучена возможность непрерывного синтеза наночастиц серебра с использованием непрерывной проточной микрореакторной системы.

Химические технологии на базе микроструктурированных реакторов (микрофлюидика) представляют собой относительно новое направление в технологии химического и биологического синтеза, главным отличием которых от обычных объемных реакторов является ламинарное течение потоков жидких или газообразных реагентов [3]. При работе таких реакторов можно использовать капилляры диаметром до 4 мм, не превышая при этом критических значений числа Рейнольдса [4], что обеспечивает идеальное диффузионное смешение реагентов, исключает образование градиентов концентраций и температур в объеме и во времени, снижает риск образования побочных и промежуточных продуктов [5]. Кроме того, микрореакторные системы благодаря эффективному теплообмену и идеальному смешению позволяют осуществлять непрерывный мониторинг и точное регулирование таких реакционных параметров как температура, давление или соотношение скоростей потоков, что дает возможность более тонко регулировать скорости осуществляемых химических превращений, обеспечивая повышение выхода и чистоты целевых продуктов.

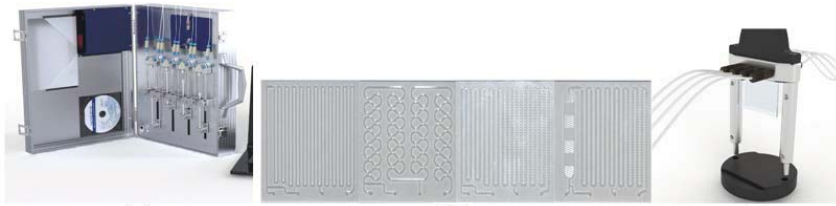
При выполнении данной работы использовалось проточная система edyFLOSYS швейцарской фирмы Wingflow AG (рис.1.), состоящая из четырех высокоточных наносных модулей для генерации двух непрерывных потоков, набора микрореакторов (микрочипов), соединительных капилляров и фитингов. Все узлы и соединения системы выполнены из химически стойких материалов (табл.1), что позволяет проводить химические реакции и в агрессивных средах, а для промывки системы использовать растворы кислот и щелочей умеренных концентраций.

Получение нанокластеров серебра в потоке осуществлялось по классическим методикам цитратного и боргидритного методов [1] с варьированием скорости потока и соотношения скоростей потоков окислителя - водного раствора нитрата серебра и восстановителя - цитрата или боргидрида натрия соответственно. При проведении экспериментальных работ использовались только свежеприготовленные растворы. Микрочип в ходе протекания реакции термостатировался (нагревался до 90 ^{o}C или охлаждался до 0 ^{o}C в жидкостном термостате фирмы PHYWE). Потоки восстановителя и окислителя смешивались под углом 90^{o}. В качестве стабилизатора образующихся в микрореакторе наночастиц использовали поливинилпирролидон. Скорости и соотношение скоростей подачи потоков варьировали от 2 до 32 мкл·с$^{-1}$ и от 16:1 до 1:16 соответственно.

Полученные коллоидные растворы серебра подвергались седиментационному анализу и электронной спектроскопии в видимой области спектра для определения размеров и распределения частиц по размерам и массе. Форма и размеры частиц, а также их конгломератов дополнительно исследованы методом туннельной микроскопии.

Из полученных данных следует, что микрофлюидная технология позволяет получать и регулировать размеры наночастиц серебра как в цитратном, так и в боргидридном методе. Влияние технологических режимов на размеры частиц представлено на рис.2. Как видно увеличение скорости

скорости подачи реагентов при неизменном их соотношении приводит до определенных пределов к уменьшению размеров частиц. Спектры солитонного поглощения подтверждают эту закономерность.

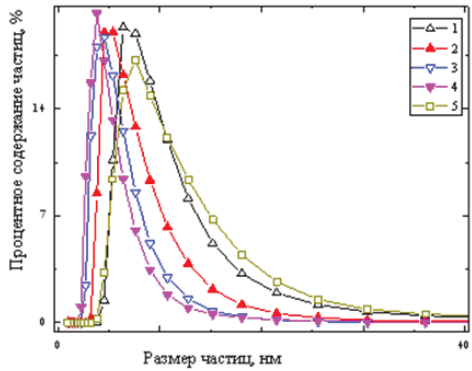


(а) (б) (в)

Рис. 1. Комплект оборудования eduFLOSYS: а - общий вид установки, б - набор микрочипов, в - жесткая рамка для крепления микрочипа.

Таблица 1

№	Узлы системы	Материал
1	Микрореактор	Боросиликатное стекло
2	Т-соединитель	PPS (Polyphenylensulfid)
3	Обратный клапан	PEEK (Polyetheretherketon)
4	Прокладка обратного клапана	FFKM (Perfluorkautschuk, Kalrez®)
5	Капилляр	PTFE (Polytetrafluorethylen)
6	Феррул	ETFE (Ethylen-Tetrafluorethylen)



1 – 2 мкл/с: 2 мкл/с (8 нм);
2 – 4 мкл/с: 4 мкл/с (6 нм);
3 – 8 мкл/с: 8 мкл/с (5 нм);
4 – 16 мкл/с: 16 мкл/с (4 нм);
5 – 32 мкл/с: 32 мкл/с (9 нм).

Рис. 2. Распределение частиц по размерам в коллоидных растворах серебра с указанием соотношения скоростей:

Существование предельной скорости, выше значений которой данная зависимость не выполняется, как, например, для образца 5 на рис.2, связано с тем, что реакция при данных скоростях не успевает пройти в микроканалах реактора и окончание реакции восстановления серебра происходит уже в объеме.

Из представленных результатов очевидно, что в условиях проводимых исследований, а данные туннельной микроскопии это подтверждают, полученные и проанализированные коллоидные растворы серебра содержат как отдельные частицы, расмер которых находится в пределах от 4 до 15 нм, так и их конгломераты со значительно большими до 100 нм размерами.

Таким образом, в результате выполненной работы можно утверждать, что микрофлюидные технологии могут быть легко адаптированы к синтезу наночастиц металлов, обеспечивая при этом непрерывность процесса, его универсальност и экологическую безопасность.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы профессору Кужарову А.С. и доктору A.Herbst за любезно предоставленное микрореакторное оборудование.

Список литературы

1.Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. - Успехи химии. - №77(3). - 2008. - С. 242-269.

2.Коляда Л.Г., Ершова О.В., Ю.Ю. Ефимова, Тарасюк Е.В. Синтез и исследование наночастиц серебра. - Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота. - № 10(77). - 2013. - С. 79-82.

3. Яруллин Р., Гербст А. Непрерывные проточные реакторы, The Chemical Journal, январь-февраль 2012, 2012. - С. 44.
4. Абдулаев С., Нагиев Ф. Наногидромеханика, 2011. - 158с.
5. Евдокимов А.А. Получение и исследование наноструктур: лабораторный практикум по нанотехнологиям. 2010. - 146с.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $La_{2-X}Sr_XNi_{1-Y}Fe_YO_{4\pm\delta}$

Гилев А.Р.
Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, dip-90@mail.ru

Сложный оксид $La_2NiO_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4, относящийся к фазам Раддлесдена-Поппера $(LaO)_nLaNiO_3$ где n=1, на данный момент достаточно полно изучен как с точки зрения применения в качестве катода для твердооксидных топливных элементов, так и дефектной структуры. В такой структуре помимо образования кислородных вакансий возможно размещения междоузельного кислорода, способствующего быстрому кислород-ионному транспорту. Достаточно низкая общая электропроводность и химическая устойчивость фазы $La_2NiO_{4+\delta}$ к материалам твердооксидных электролитов ограничивает его применение на практике. В настоящем исследовании изучается влияние одновременного допирования как в подрешетку лантана катионами стронция (акцепторная примесь), так и в подрешетку никеля катионами железа (донорна примесь относительно никеля) на функциональные свойства фазы $La_2NiO_{4+\delta}$.

В работе были исследованы следующие твердые растворы из системы La-Sr-Ni-Fe-O: $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$ (6419), $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.2}Ni_{0.8}O_{4-\delta}$ (6428), $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.3}Ni_{0.7}O_{4-\delta}$ (6437), $La_{1.2}Sr_{0.8}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4-\delta}$ (6455), $LaSrFe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4-\delta}$ (5555), , $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$ (7319), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.2}Ni_{0.8}O_{4+\delta}$ (7328), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.3}Ni_{0.7}O_{4+\delta}$ (7337), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (7346), $La_{1.4}Sr_{0.6}Fe_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ (7355), $La_{1.5}Sr_{0.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (752519), $La_{1.5}Sr_{0.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (752528), $La_{1.5}Sr_{0.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O_{4+\delta}$ (752546).

Все соединения были получены по цитратно-нитратной технологии с последующей серией отжигов при 1100°С на воздухе. Для достижения однофазности и получения высокоплотной керамики необходимо спекание образов в виде брусков при 1350°С на воздухе в течении 48 часов. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры были установлены при помощи рентгенографического анализа (РФА). По результатам РФА все полученные соединения были однофазны и изоструктурны исходной тетрагональной фазе $La_2NiO_{4+\delta}$, кристаллизующейся в пространственной группе *I4/mmm.*

Кислородная нестехиометрия была исследована как функция температуры на воздухе методом термогравиметрического анализа (рис.1). Абсолютное значение нестехиометрии было получено восстановлением образцов в смеси 50%-ой смеси H_2/N_2. При увеличении температуры содержание кислорода в исследуемых соединениях уменьшается.

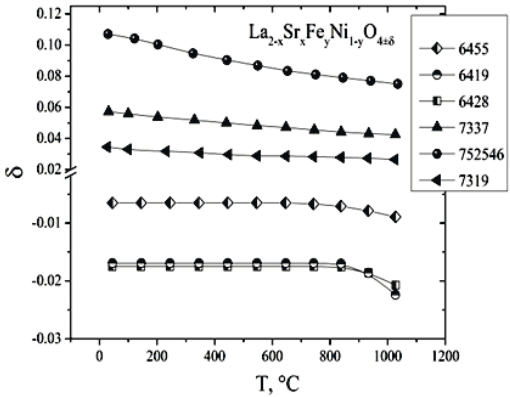


Рис. 1. Температурная зависимость кислородной нестехиометрии $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Fe_yO_{4\pm\square}$

Как видно из рис. 1 допирование значительно влияет на кислородную нестехиометрию. При увеличении концентрации стронция значение нестехиометрии постепенно меняется от положительного к отрицательному значению, при этом изменяется характер температурной зависимости. Уменьшение содержания кислорода при допировании стронцием в данном случае объясняется выходом из решетки междоузельного кислорода O_i'' и образованием кислородных вакансий $V_O^{\bullet\bullet}$, что связано с компенсацией возникающего отрицательного заряда Sr'_{La}. В случае допирования железом наблюдается обратный эффект ввиду донорных свойств железа $Fe^{\bullet}_{Ni}$ по отношению к никелю, который выражен в меньшей степени из-за переменной степени окисления обоих 3*d*-металлов.

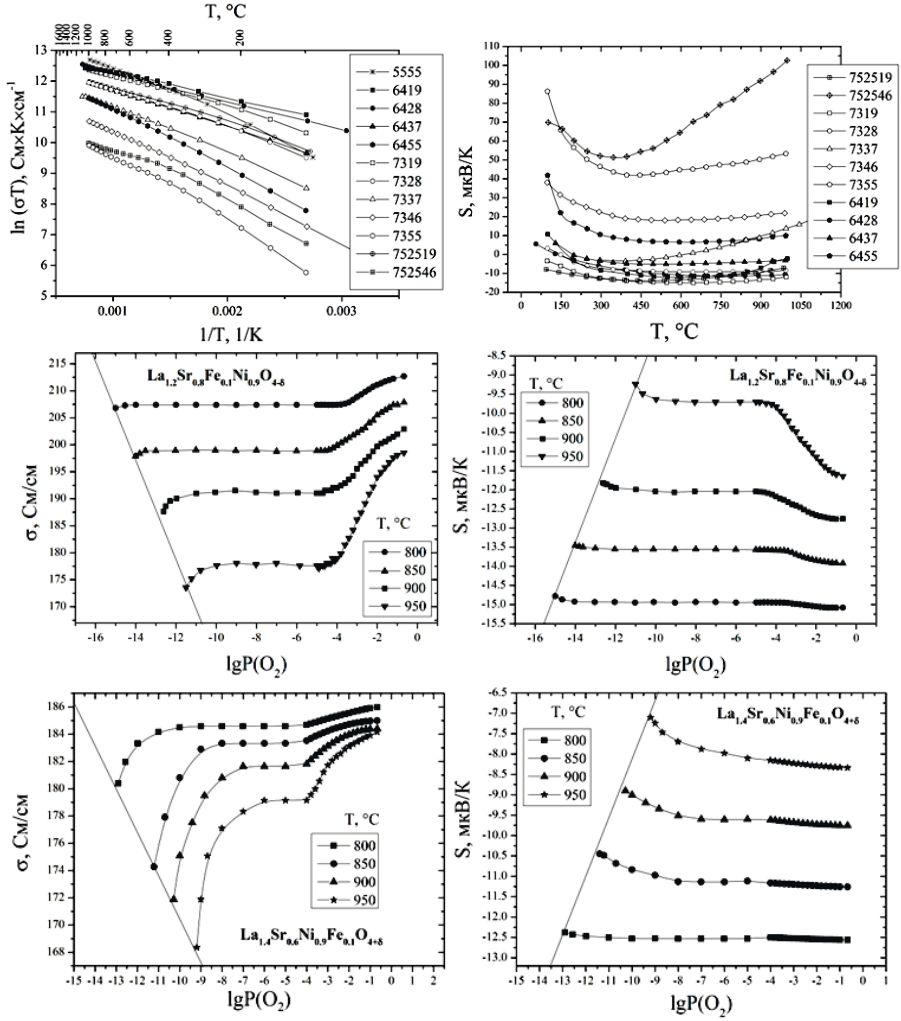


Рис. 2. Зависимость электропроводности и термо-эдс от температуры и парциального давления кислорода.

Общая электропроводность, измеренная 4-контактным методом на постоянном токе, и термо-эдс исследованы как функции температуры и парциального давления кислорода (рис. 2). Для всех исследуемых соединений электропроводность носит полупроводниковый активационный характер и в

координатах $\ln(\sigma T)=f(1/T)$ имеет линейный вид. По измерениям кислородопроницаемости было установлено, что ионная составляющая проводимости в исследуемых соединениях на несколько порядков меньше электронно-дырочной составляющей. Таким образом, смешанная проводимость в исследуемых твёрдых растворах реализуется за счет преобладания электронно-дырочной проводимости. Возрастание коэффициентов термо-эдс и убывание общей электропроводности с уменьшением парциального давления кислорода $p(O_2)$ во всем диапазоне исследуемых термодинамических параметров (см. рис. 2) свидетельствует о преимущественно дырочном характере проводимости.

Установлено, что составы с бóльшим содержанием стронция обладают более высокими значениями общей электропроводности, что может быть связано с частичным окислением 3*d*-металлов до $Me_{Ni}^{\bullet}$ в процессе компенсации возникающего отрицательного заряда $Sr_{La}^{/}$. При увеличении концентрации железа наблюдается обратная тенденция к понижению электропроводности, несмотря на то, что концентрация дырок $Fe_{Ni}^{\bullet}$ увеличивается. Такое поведение может быть обусловлено избыточной концентрацией электронных дырок относительно основного состояния $[Me_{Ni}^{\bullet}]>[Me_{Ni}^{\times}]$, что объясняет наблюдаемые отрицательные значения термо-эдс для наиболее электропроводных составов и высокие значения электропроводности при низких $p(O_2)$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00958).

Выражается благодарность научным руководителям: к.х.н. Киселеву Е.А. и д.х.н. проф. Черепанову В.А.

ВЫРАЩИВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С РЕЗКИМИ P-N-ПЕРЕХОДАМИ МЕТОДОМ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

Горский А.А.

Россия, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), 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 твёрдых растворов $In_xGa_{1-x}As$, $In_xAL_{1-x}As$. Гетероструктуры с чередованием нанослоёв таких материалов используются при создании оптоэлектронных приборов среднего ИК диапазона (0б9-2 мкм). Это квантово-каскадные лазеры, лавинные фотодиоды и другие приборы с эффектами квантования.

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 ОАО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха). Все условия процесса роста взяты с реального процесса, а теплофизические параметры материалов из справочников. В качестве исходных компонентов (прекурсоров) использовались три-метил-индий (TMI), три-этил-галлий (TEG), три-метил-аллюминий (TMA) и арсин (AsH_3). В качестве газа-носителя используется водород (H_2). Так как процесс проводят при температурах более 600ºС 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).

Для обеспечения более резкого p-n-перехода на предприятии был предложен газовый смеситель, прямоугольной формы с раздельными трубками подачи смеси исходных компонентов элементов V-той группы с водородом и смеси арсин-водород. Такой смеситель позволит не только сократить путь и размер газопровода, но и может обеспечить более резкие p-n-переходы, с помощью контроля соотношения прекурсоров. Для смешения в объёме используется сетка из нержавеющей стали (диаметр отверстия 50 мкм), которая создаёт перепад давления и, как предполагалось, обеспечит равномерное смешение исходных компонентов. Для определения целесообразности смесителя такого типа для данной установки, мы создали физико-химическую модель смесителя. В модель входят уравнение Навье-Стокса и уравнения бинарной диффузии прекурсоров в газе носителе. Условия для решения модели были взяты с реальных процессов: перепад давления в 5 раз – с 200 мБарр до 40 мБарр, температура 25 ºС, начальные скорости компонентов рассчитывались с учётом расходов газа и температур в барбатёрах.

В результате проведённых исследований в программной среде COMSOL Multiphysics был сделан вывод о нецелесообразности применения газового смесителя такого типа для реакторов горизонтального типа, так как в рабочих диапазонах давлений и расходов образуется три равномерные струи по краям и в центре смесителя. Эти результаты были подтверждены исследованиями на практике. При этом такие газовые смесители подходят для реакторов МОС-гидридной эпитаксии душевого типа.

Научный руководитель работы - в.н.с., к.х.н. Берлинер Л.Б.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Денисова А.Г.

Россия, Тольяттинский государственный университет, aliony_rules@mail.ru

В настоящее время ведутся интенсивные работы по получению и изучению свойств частиц с развитой поверхностью. Они обладают особыми физическими и химическими характеристиками и могут иметь широкую область применения в химической промышленности. Поэтому поиск методов получения развитой поверхности частиц, является актуальным.

В работах [1-3] предлагаются способы получения нанопористых материалов на основе оксида меди. Особенность таких материалов состоит в том, что формирование развитой поверхности осуществляется на икосаэдрических малых частицах электролитического происхождения в процессе отжига в кислородосодержащей среде.

В данной работе мы предлагаем увеличивать удельную поверхность икосаэдрических малых частиц меди методом химического травления.

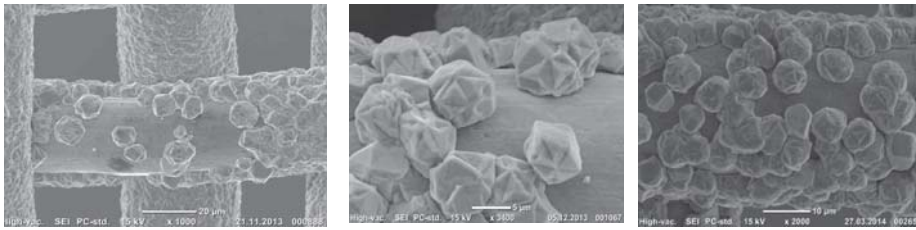
Первоначально на металлическую подложку в виде сетки из никеля методом электролитического осаждения наносились икосаэдрические малые частицы (ИМЧ) меди. Электроосаждение проводилось из раствора сернокислого электролита (pH электролита (1,8±0,1)), для приготовления которого использовались реактивы марки «Ч». Сам процесс осуществлялся с использованием автоматизированной установки, включающей в себя потенциостат ElinsP150G, разработанный на базе высококачественного операционного усилителя и встроенного микропроцессора с выходом на персональный компьютер. Режим осаждения был выбран потенциастатический. Исследования сеток с медными пентагональными частицами до и после травления проводилось на сканирующих электронных микроскопах Jeol и Zeiss SIGMA.

На рис. 1 показаны сетки с ИМЧ меди полученные при разных режимах осаждения. На рис. 1а можно увидеть, что электролитический осадок при этом режиме осаждения состоит как из пентагональных частиц, так и сплошного покрытия (около 50% процентов сетки покрыто медными ИМЧ). При двух других режимах осаждения (на рис. 1б-в) частицы распределены более равномерно, еще не срослись в сплошное покрытие. Микрофотографии показали, что при этих режимах осаждения порядка 80-90% составляют пентагональные частицы.

Для проведения химического травления использовался раствор, состоящий из соляной кислоты, хлорного железа и дистиллированной воды. Травление образцов проводилось в интервале времени от 5 до 220 секунд при температурах (20-24°С) с pH раствора равным от 0,6-0,7.

Известно [1–3], что ИМЧ обладают 6 осями симметрии 5-го порядка, имеют структуру, содержащую частичные дисклинации и обрывающиеся на них двойниковые границы. Важной особенностью этих частиц является большая запасенная в них внутренняя энергия, которая сильно

зависит от размеров частиц. Поэтому травление таких частиц осуществляется интенсивнее в местах выхода дисклинаций.



η=-50мВ, τ=35минут | η=-60мВ, τ=25минут | η=-57мВ, τ=20минут

а б в

Рис. 1. Вид никелевых сеток с осажденной медью при различных режимах осаждения

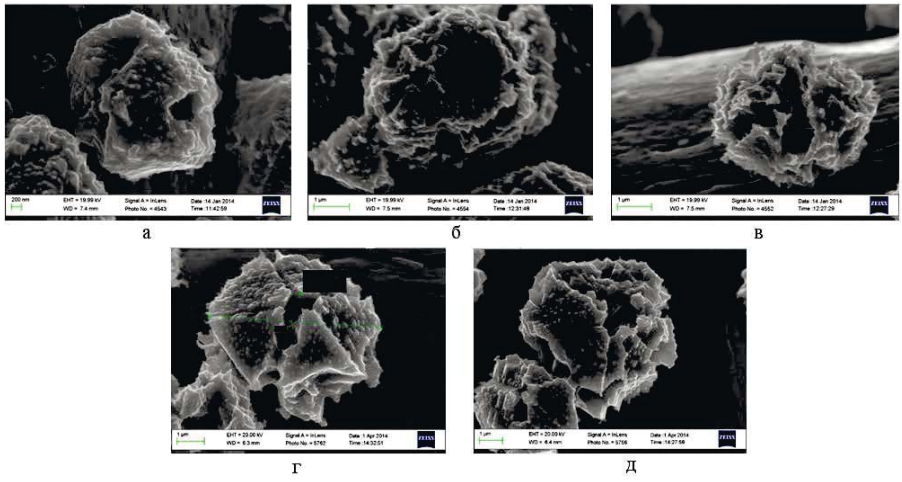
При травлении образцов от 5 до 15 секунд можно наблюдать незначительные изменения в размерах частиц, вызванные интенсивным стравливанием поверхностного окислого слоя, которым покрываются частицы меди после осаждения и выдержки какое-то время на воздухе (рис. 2).



а б

Рис. 2. Вид одной и той же частицы (а) до и после (б) травления

При увеличении времени травления в местах выхода дисклинаций начинают появляться ямки травления (рис. 3 а-б), которые постепенно разрастаются и приобретают пентагональную форму (рис. 3г-д). Замечено также интенсивное протравливание по двойниковым границам (рис. 3в), при этом рельеф поверхности частицы становится гофрированным.



а б в

г д

Рис. 3. Этапы увеличения ямок травления и гофрированного рельефа ИМЧ

Эксперименты показали, что после химического травления частицы приобретали весьма развитую поверхность.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., доценту Грызуновой Н.Н.

Список литературы:

1. Викарчук А.А. Физические основы получения принципиально новых нанокатализаторов на основе меди / А.А. Викарчук, А.Е. Романов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. - №1. – С. 87-99.

2. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В. Комбинированная методика получения нанопористого материала на основе металла // Материаловедение. – 2011. - №8. – С. 48-51.

3. Викарчук А.А., ГрызуноваН.Н., Дорогов М.В. Нанопористые покрытия на основе металлических пентагональных микрочастиц // XIX Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 2010 г.: сборник материалов. – Ч. 2. - СПб., 2010. С. 97-98.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Sm-Ba-Cu-Fe-O И Sm-Sr-Cu-O

Дерябина К.М

Россия, УрФУ, deryabina.ksenia@yandex.ru

Перовскитоподобные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-переходных металлов являются перспективными материалами для использования в различных электро-химических устройствах, в связи с этим целью данной работы явилось оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных фаз, образующихся в системе Sm-Me-Cu-Fe-O (Me=Sr, Ba).

Сложные оксиды состава $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5\pm\delta}$, где $-0.5\leq x\leq 0.5$, $Sm_{1-y}Sr_yCuO_{3-\delta}$ ($0\leq y\leq 1$) и $Sm_{2-z}Sr_zCuO_{4\pm\delta}$ ($0\leq z\leq 1$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1000°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. 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 в ряду твердых растворов $Sm_{1-y}Sr_yCuO_{3-\delta}$, полученных в условиях эксперимента, существует единственное соединение $SrCuO_{2-\delta}$, рентгенограмма была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Cmcm*). Сложные оксиды $Sm_{2-z}Sr_zCuO_{4\pm\delta}$ при 1000°C на воздухе существуют при $z=0$. Купрат самария $Sm_2CuO_{4-\delta}$, рентгенограмма которого была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *I4/mmm*) и имеют структуру типа K_2NiF_4. Твердые растворы $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5\pm\delta}$ являются однофазными в интервале составов $x=-0.3\leq x\leq 0.3$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *P4/mmm.* Согласно рентгенографическим данным твердые растворы $Sm_{1-y}Sr_yCuO_{3-\delta}$ ($0\leq y\leq 1$) в указанных условиях не образуются. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов рассчитаны для всех однофазных оксидов из рентгенографических данных.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида $SmBaCuFeO_{5+\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1000°C) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методом йодометрического титрования, для чего образцы были медленно охлаждены до комнатной температуры. На рис. 1 представлены зависимости содержания кислорода для сложных оксидов $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5\pm\delta}$.

Электротранспортные свойства сложного оксида $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$ изучали с помощью 4-контактного метода в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода (рис. 2).

Видно, что общая электропроводность образца $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$ растет с увеличением парциального давления кислорода и температуры, что свидетельствует о полупроводниковом типе проводимости.

Получена зависимость коэффициента Зеебека при разных температурах от парциального давления кислорода для $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$; коэффициент термо-ЭДС принимает положительные значения

во всем исследуемом интервале температур и парциальных давлений кислорода, что свидетельствуют о преимущественном дырочном типе проводимости.

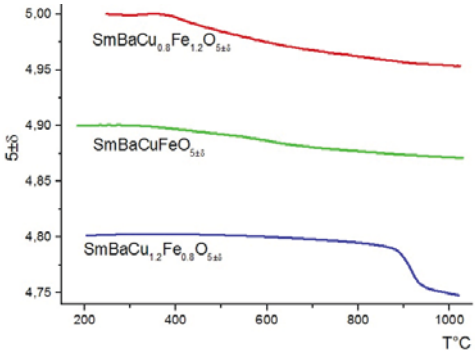


Рис. 1. Температурные зависимости содержания кислорода в образцах состава $SmBaCu_{1-x}Fe_{1+x}O_{5\pm\delta}$, ($x$= -0.2, 0, 0.2)

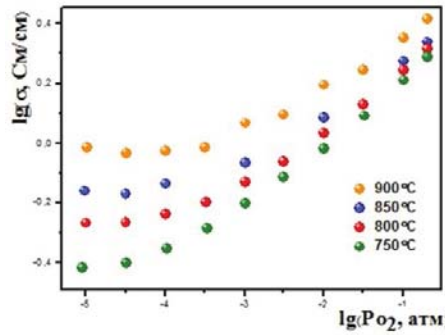


Рис. 2. Барическая зависимость общей электропроводности оксида $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$

Термомеханические свойства $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$ исследовали в широком интервале температур на воздухе. Средний коэффициент термического расширения для $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$, рассчитанный из дилатометрических в температурном интервале 25-800°C, составил 14.5×10^{-6} K^{-1}

В рамках данной работы была исследована химическая совместимость оксида $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$) при 800≤T,°C≤1050 на воздухе. Установлено, что $SmBaCuFeO_{5\pm\delta}$ не взаимодействует со стабилизированным оксидом церия вплоть до 900°C и реагирует с оксидом циркония уже при 800°C.

Выражаю благодарность за помощь и поддержку своим научным руководителям асс. Волковой Н. Е., к.х.н., доцент Гавриловой Л. Я.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НИТРАТНОАММОНИЙНОКАЛЬЦИЕВЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Дехканов З.К.

Узбекистан, Институт общей и неорганической химии АН РУз, igic@rambler.ru

В последнее время в Институте общей и неорганической химии интенсивно ведется поиски по химическому обогащению высококарбонатных фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой. Целью способа является получение химически обогащенного фосфоконцентрата, легко перерабатываемого на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), тем самым аммофоса и других концентрированных фосфорных удобрений. Известно, что в процессе азотнокислотного обогащения образуется нитратно-аммонийнокальциевые растворы (НАКР), которые необходимо упаривать для переработки их комплексные жидкие удобрения либо твердый гранулированный продукт.

При решении вопросов, связанных с выпариванием НАКР, особенно в вакуум-выпарных аппаратах необходимы данные по давлению паров над НАКР, при различных концентрациях и их температурах кипения в зависимости химического состава исходной и упаренных НАКР.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называются насыщенным паром, а жидкость, равновесную с её паром, иногда называют насыщенной жидкостью. Состояние равновесия отвечает определенной для данной температуры и концентрации пара. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или с твердым телом), называется давлением насыщенного пара [1].

Регулирование давление пара над НАКР является важным физико-химическим методом улучшения технологических результатов и достижения, минимальных энергозатрат на выпаривание, а также изучение условия для использования НАКР в качестве жидкого удобрения. По экспериментальным данным о давлении пара летучего компонента раствора, где при различных

температурах в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клайперона и его модификациями считывают теплоты испарения, кипения, являющиеся основой теплового баланса упаривания НАКР.

В работе [2] найдены линейные зависимости теплоемкости, плотности, теплопроводности и температуропроводности расплава нитрата кальция от температуры. Давление пара над 50% раствором азотнокислого кальция в диапазоне температур от 70 до 110°С возрастает от 135 до 730 мм.рт.ст., а над 75% раствором в диапазоне 90-110°С возрастает от 90 до 740 мм. рт. ст. Раствор с концентрацией 77,9% кипит при 143,3°С под нормальным давлением и при 117°С под давлением 300 мм рт. ст. Экспериментальные данные по исследованию давления насыщенных паров над жидкими азотнокальциевыми удобрениями и водными растворами азотнокислого кальция изучены в работах [3, 4].

В данном сообщении излагаются результаты лабораторных исследований по изучению давления насыщенных паров (кПа) над НАКР и температура кипения неосветленных растворов $Ca(NO_3)_2$ при различных давлениях.

Процесс получения НАКР осуществляется следующим образом. Вначале низкосортный фосфорит обрабатывается азотной кислотой, затем пульпа аммонизируется до значения pH 3 после чего из неё нитрат кальция выщелачивается органическим растворителем. Извлекаемый при этом раствор выпаривается с целью отгонки из раствора нитрата кальция органического растворителя и получения концентрированного НАКР.

Давление насыщенных паров над НАКР, полученного при химическом обогащении фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой изучали динамическим методом, основанного на измерении температур кипения при различных давлениях. Зависимость давления насыщенных паров от температуры подчиняется уравнению lgP=A-B/T. Методом наименьших квадратов рассчитаны значение констант А, В и выведены эмпирические уравнения для определения насыщенности паров НАКР при различных температурах. Температуру кристаллизации НАКР определяли визуально – политермическим методом.

Данные результаты изучения давления насыщенных паров (кПа) над растворами НАКР приведены на таблице. Значения А и В в зависимости от концентрации НАКР колеблются в пределах 7,6636-7,8727 и 1936,9-2085,2 соответственно. Давление насыщенных паров НАКР в интервале 20-40°С составляет 0,44-6,38 КПа, что свидетельствует о малой летучести их даже при сравнительно высоких температурах, т.е. в жарких климатических условиях Центральной Азии. Температура кристаллизации упаренных растворов в зависимости при концентрации НАКР (в процентах): $Ca(NO_3)_2$ = 50-62, NH_4NO_3 = 3,02-3,71 находятся в пределах 12,0 ÷ (- 75)°С, которые позволяют широко использовать их в осеннее-летнее время, в качестве жидкого азотнокальциевого удобрения. При высоких концентрациях НАКР: $Ca(NO_3)_2$ = 64-80 : NH_4NO_3 = 3,83-4,77 их температура кристаллизации находятся в пределах 29-60°С. Такая концентрация не приемлема для хранения и использования, из-за выпадения кристаллов в осадок.

Далее мы изучали температуру кипения неосветленных растворов НАКР при различных давлениях. Данные показывают, что по мере увеличения концентрации НАКР, повышается их температура кипения. Например, при концентрации НАКР : $Ca(NO_3)_2$ = 50% : NH_4NO_3 = 3,02% температура её кипения равняется при 760 мм.рт.ст. 108°С (381°К), в то же время при концентрации НАКР: $Ca(NO_3)_2$ = 80% : NH_4NO_3 = 4,77% она равна 152ºС (425°К). Снижение атмосферного давления естественно приводит к уменьшению температуры кипения. Например, если температура кипения НАКР с концентрацией $Ca(NO_3)_2$ = 50% : NH_4NO_3 = 3,02% при 760 мм. рт. ст. составляет 108°С (381°К), то при таком концентрации НАКР при 460 мм. рт.ст. она равна 92°С (365°К). Аналогичная картина наблюдается при остальных концентрациях раствора НАКР.

Таким образом, результаты выполненных исследований показывают, что полученные НАКР в пределах концентрации $Ca(NO_3)_2$ = 50-62% : NH_4NO_3 = 3,02-3,71% обладают удовлетворительными физико-химическими свойствами, которые обеспечивают их стабильность в условиях длительного хранения.

Таблица

Давление насыщенных паров (кПа) над нитратноаммонийнокальциевыми растворами (НАКР) и температуры кристаллизации этих растворов в зависимости от их концентрации

Концентрация НАКР, %	Состав НАКР, вес. %		Вид уравнения lgP = A - B/T	Температура, °С							Температура кристаллизации, °С
	$Ca(NO_3)_2$	NH_4NO_3		20	30	40	50	60	70	80	
53,02	50	3,02	lgP=7,8727-1936,9/T	2,43	4,03	6,38	10,11	14,96	22,13	31,98	- 75
55,11	52	3,11	lgP=7,8311-1948,2/T	2,02	3,85	5,43	8,41	12,73	18,83	27,22	- 66
57,23	54	3,23	lgP=7,8130-1955,7/T	1,88	3,05	4,84	7,67	11,61	17,17	24,82	- 54
59,34	56	3,34	lgP=7,7971-1975,1/T	1,46	2,54	4,08	6,38	9,79	14,62	21,18	- 32
61,48	58	3,48	lgP=7,7711-1989,2/T	1,36	2,16	3,43	5,43	8,35	12,44	18,23	- 27
63,60	60	3,60	lgP= 7,7659-1990,4/T	1,24	2,10	3,39	5,31	8,18	12,16	17,98	- 12
65,71	62	3,71	lgP=7,7506-1995,7/T	1,16	1,93	3,12	4,95	7,67	11,35	16,40	12
67,83	64	3,83	lgP=7,7448-2001,4/T	1,08	1,84	2,98	4,73	7,16	10,84	15,66	29
69,94	66	3,94	lgP=7,7301-2019,6/T	0,92	1,53	2,54	4,03	6,09	9,22	13,64	40
72,06	68	4,06	lgP=7,7233-2027,9/T	0,84	1,43	2,34	3,67	5,68	8,61	12,73	45
74,20	70	4,20	lgP=7,7144-2039,6/T	0,75	1,27	2,10	3,35	5,18	7,85	11,61	47
76,31	72	4,31	lgP=7,7015-2044,5/T	0,70	1,19	1,97	3,12	4,84	7,33	10,84	50
78,43	74	4,43	lgP=7,6991-2054,7/T	0,64	1,11	1,80	2,92	4,52	6,84	10,11	54
80,54	76	4,54	lgP=7,6856-2067,1/T	0,57	0,96	1,60	2,54	4,03	6,09	9,01	56
82,67	78	4,67	lgP=7,6759-2076,5/T	0,52	0,94	1,57	2,37	3,67	5,56	8,22	58
84,77	80	4,77	lgP=7,6636-2085,2/T	0,44	0,80	1,33	2,16	3,35	5,07	7,67	60

Научный руководитель работы - д.т.н., профессор Намазов Шафоат Саттарович.

Литература:

1. В.А. Киреев. Курс физической химии // Учебное пособие. - М. - Химия, 1975. - С. 229-230.

2. Takeo Hattori, Iwadate Yasuhiko, Igarashi Kazuo, Kawamura Kazutaka. Термические характеристики расплава тетрагидрата кальция // Дэнки Кагаку оёби когё буцури кагаку. - 1986. - т.54. - №9. - С. 804-805. Англ.

3. Ахундов Т.С., Ахмедова И.Н., Искендеров А.И., Таиров А.Д. Термические свойства растворов азотнокислого кальция // Известия ВУЗов. Нефть и газ. - 1989. - №8. - С. 95-96.

4. Шеркузиев Д. Ш. Жидкие и твердые комплексные удобрения на основе разложения Кызылкумских фосфоритов при неполной норме азотной кислоты // Автореф. дисс.… канд. техн. наук. – Ташкент. - 2011. - 16 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО МОНОКРИСТАЛЛА $(K_X(NH_4)_{1-X})_9H_7(SO_4)_8\ H_2O$

Дмитричева Е.В.

Россия, ИК РАН, MsDmitrichEVa@yandex.ru

Одним из интересных и практически важных свойств кристаллов семейства $Me_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (*Me* = K, Rb, Cs, NH_4; *X* = S, Se, As, P) [1] является протонная проводимость при относительно невысокой температуре, которая является структурно-обусловленным свойством и практически не зависит от влажности. Эти кристаллы представляют собой особый класс водородосодержащих соединений, в которых фазовые переходы (ФП) приводят к частичному или полному разупорядочению водородных связей. В результате происходит радикальное изменение физико-химических свойств кристаллов, и в том числе в них регистрируется появление протонной проводимости порядка 10^{-3}–10^{-1} Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$. Благодаря таким свойствам кристаллы этого семейства являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств и активно исследуются на протяжении последних десятилетий.

В настоящей работе приведены результаты исследований замещенных монокристаллов $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8\ H_2O$ [2, 3]. Эти кристаллы, как и незамещенные монокристаллы $K_9H_7(SO_4)_8\ H_2O$ [4] впервые были синтезированы в ИК РАН, и пока являются единственными представителями семейства $M_9H_7(XO_4)_8\cdot xH_2O$. С целью изучения влияния изоморфного замещения на кинетику ФП исследованы оптические, диэлектрические и тепловые свойства монокристаллов в интервале

температур от 295 до 420 K и определена их кристаллическая структура при температуре 295 K. На основании проведенного уточнения структуры, анализа и сравнения основных кристаллографических характеристик с незамещенным кристаллом $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ можно утверждать, что в состав исследуемого соединения вошло не менее 4% аммония. Модель атомной структуры кристалла представлена на рис.1.

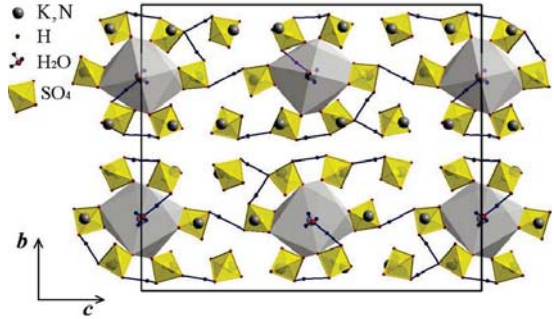


Рис.1. Атомная структура соединения $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$.

Проведенные исследования оптических (рис. 2), диэлектрических (рис. 3а) и тепловых (рис. 3б) свойств исследуемых кристаллов и кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ в интервале температур от 295 до 420 K показали, что замещение атомов калия аммонием снижает температуру структурного фазового перехода на 8 K, что может быть связано с менее упорядоченной структурой этих кристаллов и изменением их блочности.

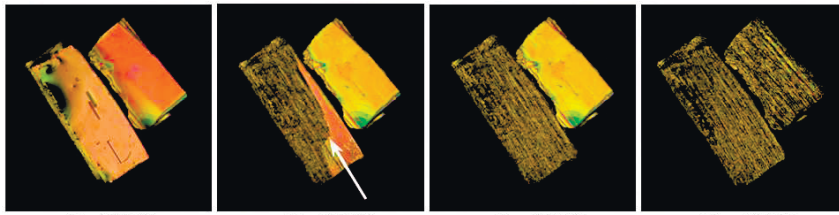


Рис.2. Кристаллы $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (слева) и $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ (справа) в поляризованном свете при различных температурах. Формирование новой фазы показано стрелкой.

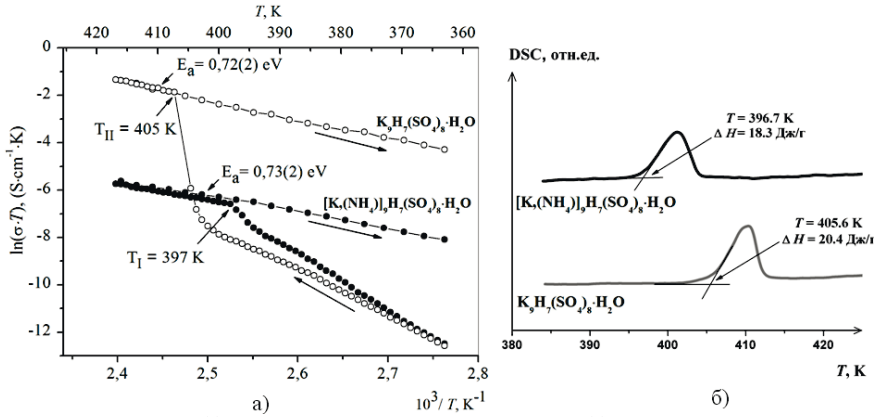


Рис.3. Проводимость (а) и температурные зависимости сигнала ДСК (б) исследуемого "замещенного" монокристалла и кристалла $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

График проводимости (рис. 3а) показывает, что оба кристалла имеют одинаковые значения энергии активации, что указывает на одинаковые пути миграции ионов. В то же время величина проводимости различна. Это объясняется тем, что фазовый переход происходит с потерей кристаллизационной воды, что приводит к образованию каналов проводимости, заполненных калием – в случае незамещенного кристалла, и калием с аммонием – для замещенного кристалла. Таким образом, в кристаллах $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ аммоний, сидящий в этом канале, мешает двигаться калию, что приводит к уменьшению величины проводимости на 4 порядка.

Автор выражает благодарность В.В. Долбининой за предоставленные кристаллы, а также И.П. Макаровой и В.В. Гребеневу за помощь в получении экспериментальных данных и обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-92693) и ведущей научной школы (НШ-2883.2012.5).

1. Баранов А.И. // Кристаллография (2003), 48(6), с.1081.
2. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография (2014), 59(3), с. 391.
3. Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. et al. // Solid State Ionics (2014). В печати.
4. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. etc .// Acta Cryst. B (2014), V. 70, p. 218.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ГИДРАТИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЕГО ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ

До Тхюи Май

Москва, Российский университет дружбы народов

Получаемый золь-гель методом высокодисперсный диоксид циркония используется в качестве катализатора, носителя катализаторов и прекурсора тонкой керамики. Введение наночастиц металлов на стадии формирования геля позволяет получить нанокомпозитный материал – гибрид золя и геля с однородным распределением активного компонента в оксидной матрице. Нами в качестве «гостя» структуры геля $ZrO_2 \times nH_2O$ были выбраны наночастицы золота (НЧAu). Коллоидное золото нашло применение в иммунохимических методах экспериментальной медицины, в которых диагностика по Au-маркерам основана на особенностях оптических свойств НЧAu. Наночастицы Au показывают и высокую активность в каталитических реакциях, например, в окислении CO, конкурируя с Pt-катализаторами [1]. Состояние НЧAu характеризуют спектры оптического поглощения, из анализа которых можно получить информацию о взаимодействиях донорно-акцепторного типа при адсорбции и катализе на наночастицах и их агрегированности [2].

В работе по методике золь-гель процесса [3,4] с реакцией гидролиза $ZrOCl_2$ гидроксидом аммония (25^0, 2 ч., постоянное перемешивание с контролем дисперсности) был получен гидрогель, в который вводили НЧ золота устойчивого металлоколлоида, варьируя концентрацию Au. Из гидрогеля после термообработки (180^0, 2 ч.) формируется ксерогель $ZrO_2 \times nH_2O$ с n~1, кислотность поверхности которого тестируется по адсорбции тестовых молекул методом спектрофотометрии.

Цель работы – сравнить активность кислотных электроноакцепторных центров (ЭАЦ) гидратированного диоксида циркония без и с наночастицами золота, введенными в конце золь-гель синтеза.

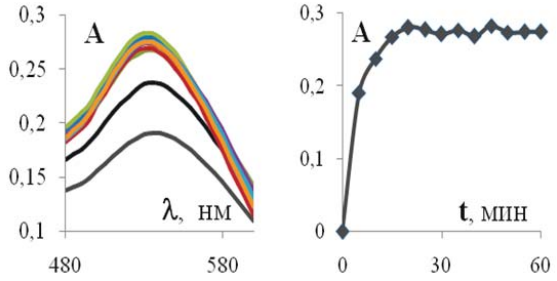


Рис 1. Кинетика образования золя Au 0,001%: спектры поглощения и зависимость поглощения при λ_{max}= 532 нм от времени

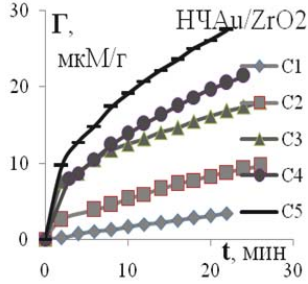


Рис.2. Кинетика адсорбции пиридина при различных концентрациях

Кинетические зависимости гиббсовской адсорбции пиридина из октана показаны на рис.2. Они нелинейной формы, поэтому скорости адсорбции W рассчитывались, используя методику работы [3] по уравнению $\Gamma = a + bt$: начальная скорость $W_1 = a\ (t \to 0)$ найдена по отрезку, отсекаемому по оси ординат линейным участком Γ–t для $t \geq 8$ минут, а наклон этой прямой $b = W_2$ – это скорость адсорбции пиридина Ру на менее активных кислотных центрах. Значения W_1 и W_2 приведены ниже.

Ксерогель	W, мкМ/г×мин	C^0 Ру , мМ				
		C_1= 0,2	C_2 = 0,36	C_3 = 0,6	C_4 = 0,8	C_5 = 1
1. $ZrO_2 \times nH_2O$ без Au	W_1	-	2,37	6,53	6,88	9,99
	W_2	0,17	0,25	0,35	0,57	0,74
	W_1 / W_2	-	9,5	18,7	12,1	13,5
2. с Au 5×10^{-4} %	W_1	-	2,51	8,31	8,97	12,0
	W_2	0,16	0,28	0,36	0,56	0,72
	W_1 / W_2	-	9,0	23,1	16,0	16,7

При концентрации C^0_1= 0,2 мМ кинетические зависимости адсорбции Ру выходят из нуля и линейны на всем временном интервале непрерывной регистрации спектров (аналитическая п.п. 252 нм, экстинция Е=1738 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$).

Из данных таблицы видно, что скорости W_1 в несколько раз превышают W_2 и характеризуют адсорбцию с участием более активных ЭАЦ. С увеличением начальной концентрации тест-основания (C^0_{Py}) скорости адсорбции пиридина на центрах разной активности W_1 и W_2 возрастают линейно с регрессионным коэффициентом R^2~*0,95-0,96* у W_1 и R^2~*0,97-0,98* для W_2. Такими центрами млгут быть координационно-ненасыщенные ионы циркония и вакансии кислорода, как более активные ЭАЦ. Присутствие НЧ золота не влияет на W_2, тогда как значения W_1, а также тангенс угла наклона зависимости W_1 от C^0_{Py} (константа скорости адсорбции) для Au-содержащего образца выше на 20-30%. Это говорит от том, что в состав центров 1-го типа входят НЧAu, усиливающие их электроноакцепторную способность по отношению к пиридину как тесту кислотности поверхности. Отметим, однако, что в случае не донорных молекул адсорбата, например акриловых кислот, наночастицы золота могут быть и донорами электронов, что вызывает сдвиг максимума поглощения плазмонного спектра НЧAu в длинноволновую область [2].

Из сравнения скоростей W_1 / W_2 видно соотношение адсорбционной активности кислотных центров двух типов, которое зависит от начальной концентрации пиридина в растворе и имеет максимальное значение при C^0_{Py} = 0,6 мМ как у образца без Au, так и с Au.

Представленные данные были получены для максимального содержания золота в геле, которое составляло 0,01%вес.Au от массы $ZrO_2 \times H_2O$. Аналогичные опыты проведены с образцами, содержащими 0,003 и 0,007%вес.Au.

Известно, что введение в золь-гель синтез полимеров как структуроуправляющих агентов позволяет увеличить удельную поверхность порошков оксидов, в том числе и диоксида циркония. В нашем случае в гидрозоле золота присутствует танин (пентадигаллоидглюкоза), который является восстановителем и стабилизатором НЧAu, образующихся из $AuCl_3$-прекурсора, и поэтому введения полимера в золь-гель процесс не требуется. Данная методика получения гибридной системы НЧ-полимер-оксид отличается от введения полимер-стабилизированных НЧ на поверхность оксида методом пропитки, предложенного для системы НЧAu-ПВП-Al_2O_3 в работе [5].

Изучение влияния полимеров – поливинилпирролидона (ПВП) и крахмала на текстуру, пористость и удельную поверхность получаемых золь-гель синтезом образцов аморфного и кристаллического ZrO_2, их адсорбционные и каталитические характеристики было выполнено нами в сотрудничестве с ИМЕТ РАН [3,4]. Введение полимеров в золь-гель процесс позволило повысить удельную поверхность ZrO_2 в 2-3 раза и стабилизировать поры диаметром 4-5 нм. Данная работа продолжает эти исследования, расширяя список вводимых в структуру геля полимеров и функциональных добавок в виде наночастиц металлов I Б группы.

Результаты представленной работы показывают эффективность введения НЧAu в золь-гель синтез ZrO_2 для усиления кислотных (электроноакцепторных) свойств поверхности оксида, что важно для регулирования адсорбционной и каталитический активности системы нанопористый ZrO_2 – полимер – НЧAu.

Литература.

1.Chow P.E. (ed.) Gold Nanoparticles: Properties, Characterization and Fabrication. — N.-Y.: Nova Science Publisher, 2010. —250 p.

2.Кононова Е.А. Получение, криостабильность, адсорбционные и бактерицидные свойства наночастиц Ag,Au, Ag-Au золей и на носителях. Дисс…. канд. хим. наук .–М.:РУДН,2010.

3.Михайлина Н.А., Май До, Михаленко И.И, Куцев С.В., Подзорова Л.И.– V Всероссийская конф.по наноматериалам.– г.Звенигород.–2013г.–Сборник материалов www.nano.imetran.ru

4.До Тхюи Май, Подзорова Л.И., Михаленко И.И.– Всероссийская конференция «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции».– С-Петербург,16-20 июня. –2014.–Мат. конф.С.41.

5.Есмурзаева Н.Н., Тумабаев Н.Ж., Благих Е.В., Селенова Б.С., Кудайбергенов С.Е. КазНТУ им.К.И. Сатпаева, статья в сборнике «Технические науки — от теории к практике»: материалы XVI международной заочной научно-практической конференции. (12 декабря 2012 г., Новосибирск); [под ред. Я. А. Полонского] sibac.info/index.php/2009-07-01.../5502

Выражение благодарности: Научный руководитель: Проф. Ирина Ивановна Михаленко, РУДН; сотрудник лаборатории керамики Людмила Ивановна Подзорова, ИМЕТ РАН ,РФ.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УКРЕПЛЕННОГО ТЕХНОГЕННОГО ГРУНТА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА КАРЬЕРНЫХ ДОРОГ

Егоров Г.В.

Россия, Институт проблем нефти и газа СО РАН, СВФУ им. М.К. Аммосова, egorovgrigoriadf@yandex.ru

Реферат. Показана возможность использований техногенных грунтов Накынского кимберлитового поля Республики Саха (Якутия), полученных в результате углубления карьера, для строительства оснований карьерных дорог крутонаклонных съездов. При этом в качестве стабилизатора рекомендовано использование поверхностно-активного препарата «ANT», действие которого направлено на создание прочного минерального скелета из имеющихся в грунте элементов. Установлено, что применение «ANT» позволяет получать конструктивные материалы с высокими механическими свойствами.

Ключевые слова: нижние горизонты карьеров, технологические карьерные дороги, укрепленные грунты, горные породы, портландцемент, глинистые грунты Туранахского месторождения РС (Я), механические свойства.

Завершение открытых горных работ на основных алмазорудных месторождениях, имеющих существенное значение в формировании минерально-сырьевого баланса компании "АЛРОСА" и необходимость перехода на некоторых из них на подземный способ добычи в сложных горно-геологических условиях Севера обуславливает необходимость индивидуального подхода к стратегии и технологии освоения каждой трубки. В результате произошло углубление карьеров, что привело к необходимости введения зоны интенсивной углубки на нижних горизонтах с применением крутонаклонных съездов с углом подъема до 37°.

Конструкция крутонаклонного съезда должна обеспечивать безопасность работы автотехники и требует совершенствования дорожной одежды. Известно, что дорожная одежда выполняется в один или несколько конструктивных слоев. В работе в качестве слоя основания предлагается использовать грунты Накынского кимберлитового поля Республики Саха (Якутия), полученные в результате углубления карьера, укрепленные ионным стабилизатором "ANT".

Для проведения исследований были представлены крупнообломочные образцы следующих горных пород: долериты, доломиты, алевролиты, известняки, мергели.

В качестве стабилизатора использован поверхностно-активный препарат «ANT», полученный в результате катализа органических веществ. Действие стабилизатора направлено на создание прочного минерального скелета из имеющихся в грунте элементов (SiO_2, $CaCO_3$, AL_2O_3 и т.д.). Мощный каталитически-связующий процесс, происходящий в грунте под действием препарата, повторяет физико-химические процессы укрепления грунтов и образования каменистых отложений, происходящие в земной коре, но со значительной временной разностью. Для увеличения показателей водостойкости и морозостойкости укреплённого грунта, рекомендуется применение различных минеральных наполнителей, таких как: неорганические вяжущие, промышленные и горнодобывающие отходы. В связи с тем, что общедоступным к использованию является портландцемент, в качестве минерального вяжущего для производства материалов был выбран портландцемент 400-Д20 Мохсоголлохского месторождения Республики Саха (Якутия), производства ОАО ПО «Якутцемент», который обладает 26,5 МПа (кгс-кв.см) активностью при пропаривании (средняя за месяц), 2 группой эффективности при пропаривании, 27 % густотой цементного теста, без

признаков ложного схватывания, менее 370 Бк/кг удельной эффективной активностью естественных радионуклидов.

Для изготовления образцов горные породы были измельчены в щековой дробилке и фракционированы для получения оптимальной гранулометрии. При этом содержание глинистых частиц (фракции менее 0,071мм) в укрепляемом материале должно составлять от 10 % до 60 % от общей массы, содержание частиц фракции более 0,25 мм в грунте должно составлять не менее 40 % от общей массы.

С целью корректировки состава укрепляемого грунта в его состав были введены предварительно высушенные при температуре 110 ºС в течение 24 часов и измельченные добавки глинистого грунта Туранахского месторождения РС (Я).

Навески глины, техногенных грунтов и цемента тщательно перемешивались, добавлялось необходимое количество воды и стабилизатора ANT. Готовая смесь засыпалась в металлическую форму и прессовалась при давлении 3 МПа на гидравлическом прессе. Полученные образцы в виде цилиндров диаметром 50 мм и высотой от 50 мм выставлялись для твердения при комнатных условиях на 28 суток.

После прессования, и по истечении 3, 7, 14 и 28 суток снимались замеры массы, диаметра и высоты образцов. Рассчитывались значения плотности, воздушной усадки, остаточной влажности образцов.

Установлено, что основное количество влаги в материалах всех рецептур удаляется в первые 3 суток, причем скорость десорбции и количество остаточной влаги (около 2 мас.%) не зависит от исходной влажности сырья. Это объясняется тем, что в начале сушки, когда в глинистых грунтах имеется свободная вода, ее передвижение по капиллярам к поверхности испарения происходит с достаточно большой скоростью. При дальнейшей сушке силы, удерживающие влагу на поверхности частиц, возрастают, что служит причиной постепенного уменьшения подвижности влаги и замедления процесса сушки. Процесс сушки считается законченным по истечении 28 суток. Высушенные до постоянной массы образцы считаются исходными и готовыми для проведения экспериментов.

Испытания материалов проводили согласно соответствующих действующих ГОСТ и известных методик.

Научной основой методов укрепления грунтов добавками различной природы является воздействие последних на тонкодисперсную часть грунта. При этом должно быть обеспечено направленное использование присущей грунтам физико-химической и химической активности в целях обеспечения оптимальных условий структурообразования в искусственно создаваемом материале – укрепленном грунте [1].

Главной особенностью методов является то, что правильный выбор веществ в их оптимальных сочетаниях и дозировках, в достаточно широком диапазоне концентраций, позволяет изменять и повышать активность исходного глинистого материала, ускорять процессы формирования более прочной и монолитной структуры искусственного строительного конгломерата [2].

Таким образом, с целью улучшения эксплуатационных показателей материалов из исходного сырья была проведена стабилизация этих материалов структурообразующими добавками [3].

Результаты исследования плотности образцов в зависимости от количества вводимых добавок глинистого сырья показали (рис. 2.), что плотность образцов увеличивается с увеличением количества вводимых добавок и позволяют предположить улучшение физико-механических свойств материалов, содержащих в своем составе глинистые грунты в количестве 30 мас. %, цемент в количестве 5 мас.% и стабилизатор «ANT» - 0,007 мас.%.

Воздушная усадка образцов также увеличивается с увеличением количества вводимого глинистого грунта (рис. 3), однако максимальное значение составляет всего 1,37 %, что будет благоприятно сказываться на показателях трещиностойкости реальных укрепленных грунтов.

Установлено, что прочность при сжатии образцов (рис. 4) повышается с увеличением времени сушки и количества вводимого глинистого грунта. Максимальные значения прочности при сжатии наблюдаются у образцов с содержанием глинистого грунта в количестве 30 мас.% и твердеющих в течение 28 суток. При этом прочность при сжатии образцов данной рецептуры составляет 3,4 МПа, что в 1,7 раз выше нормативной, регламентируемой СТО 60929601.001-2010.

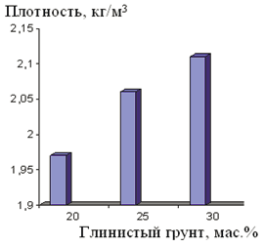


Рис. 3. Зависимость воздушной усадки образцов от содержания глинистого грунта

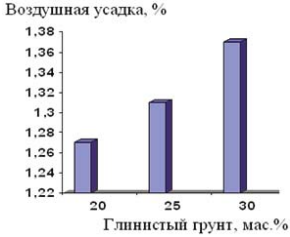


Рис. 2. Зависимость плотности образцов от содержания глинистого грунта

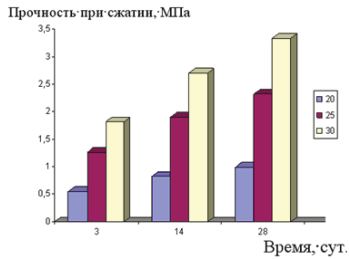


Рис. 4. Прочность при сжатии образцов

Полученные результаты исследования прочности при сжатии образцов позволяют рекомендовать материалы следующего состава: вода – 12 мас.%, цемент – 5 мас.%, «ANT» - 0, 007 мас.%, глинистый грунт – 30 мас. %, техногенный грунт – остальное, позволяющие получать конструктивные материалы для строительства оснований карьерных дорог с высокими механическими свойствами.

Литература

1. Дорожные одежды из местных материалов. П/р Славуцкого А.К. –М.: Транспорт, 1977. –364с.

2. Славуцкий А.К., Еленович А.С., Курденков Б.И. Дорожные одежды из местных материалов. –М.: Транспорт, 1965. –270 с.

3. Безрук В.М., Еленович А.С. Дорожные одежды из укрепленных грунтов. –М.: ВШ, 1969. –330с.

Соавтор работы - Андреева А.В.

Научный руководитель: Буренина О. Н., к. т. н., ведущий нучный сотрудник, ИПНГ СО РАН, г. Якутск, bon.ipng@mail.ru

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ $EuCl_2 \cdot (THF)_2$ В ТГФ

Елисеева С.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, eliseevasm@yandex.ru

Соединения двухвалентных лантанидов обладают рядом уникальных свойств, благодаря чему находят широкое практическое применение в качестве люминофоров [1], одноэлектронных восстановителей и селективных катализаторов в органическом синтезе [2,3]. Особенно большое значение на практике получили соединения двухвалентного европия, которые используются при изготовлении люминесцентных ламп и красок, полевых эмиссионных и плазменных дисплеев, оптических отбеливателей бумаги и т.д. В связи с этим разработка новых способов получения комплексов двухвалентных лантанидов, в частности Eu^{2+}, и изучение их люминесцентных свойств является актуальной задачей.

В настоящей работе сообщается о новом подходе к синтезу растворимых соединений Ln^{2+} на примере двухвалентного европия, основанный на взаимодействии кристаллогидрата (КГ) трихлорида европия $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ с диизобутилалюминийгидридом Bu^i_2AlH в среде ТГФ.

При добавлении Bu^i_2AlH (0.4 ммоль) к взвеси КГ $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.01 ммоль) в ТГФ (1 мл) в атмосфере аргона (298 K) наблюдается бурное газовыделение (Bu^iH, H_2) и практически мгновенное исчезновение КГ с образованием гомогенного раствора. При этом раствор окрашивается в соломенно-желтый цвет, характерный для двухвалентного иона Eu^{2+}.

С применением метода элементного анализа (содержание C, H, O), метода Фольгарда (содержание Cl^-) и прямого комплексонометрического титрования (Eu^{2+}) установлено, что состав полученного комплекса европия соответствует брутто-формуле $EuCl_2 \cdot (ТГФ)_2$. Координирование молекул ТГФ к иону Eu^{2+} было доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Так, ИК-спектры комплекса $EuCl_2 \cdot (ТГФ)_2$ содержат полосы при 860 и 1032 $см^{-1}$, отвечающие за валентные колебания связи $Ln–OC_4H_8$. Аналогично, в спектре ЯМР ^1H и ^{13}C комплекса $EuCl_2 \cdot (ТГФ)_2$ наблюдаются химические сдвиги координированного ТГФ при 2.05, 3.51 м.д. и 25.75, 67.86 м.д. соответственно.

Полученные спектральные характеристики связанной молекулы ТГФ хорошо коррелируют с известными литературными данными [4,5].

Факт восстановления ионов Eu^{3+} до Eu^{2+} также подтверждается существенным отличием спектра ФЛ полученного гомогенного раствора от спектра исходного кристаллогидрата. Спектр ФЛ $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ в H_2O содержит узкие максимумы (λ_{em} = 586, 594, 613 нм), характерные [6] для излучательных *f–f* переходов в ионе Eu^{3+}. После взаимодействия КГ с Bu^i_2AlH эти максимумы исчезают, и появляется новый диффузный максимум *f–d* люминесценции Eu^{2+} (λ_{em} = 441 нм), положение которого совпадает с известными максимумами фотолюминесценции (λ_{em} = 440-443 нм) краун-комплексов Eu^{2+} [7].

Таким образом, взаимодействием КГ $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ с Bu^i_2AlH в течение 10 минут при комнатной температуре и атмосферном давлении получен ярко люминесцирующий двухвалентный комплекс европия $EuCl_2 \cdot (ТГФ)_2$, В дальнейшем мы планируем исследовать люминесцентные свойства полученного комплекса в твердых матрицах, а также, изучить его реакционную способность в различных химических реакциях сочетания.

Автор выражает благодарность научным руководителям проф., д.х.н. Булгакову Р.Г. и к.ф.-м.н. Галимову Д.И. за неоценимую помощь и поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00537-А).

Список литературы:

1.R. J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda. Rare-Earth Activated Nitride Phosphors: Synthesis, Luminescence and Applications. Materials, 3 (2010) 3777.

2.H. B. Kagan, J. L. Namy. Lanthanides in organic synthesis. Tetrahedron, 42 (1986) 6373.

3.И. П. Белецкая, Лантаноидорганические соединения в синтезе и катализе, Изв. АН СССР. Сер. хим., 10 (1990) 2211

4.И. Л. Федюшкин, Ю. А. Курский, Т. В. Балашова, М. Н., Бочкарев, С. Дехерт, С. Мюле, Г. Шуман. Диастереоселективное образование анса-металлоценов кальция и иттербия при рекомбинации анион-радикалов гвайазулена (Gaz). Молекулярная структура комплексов ansa-$(\eta^5$- Gaz$)_2$Ca$(THF)_2$ и ansa-$(\eta^5$- Gaz$)_2$Yb$(Py)_2$ (Gaz = 1,4-диметил-7-изопропилазулен). Изв. АН. Сер. хим., 6 (2003) 1291.

5.М. Н. Бочкарев, Г. С. Калинина, Л. Н. Захаров, С. Я. Хоршев, Органические производные редкоземельных элементов, Наука, Москва, 1989, 232 с.

6.Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина,С. В. Бельтюкова, Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов, Наукова думка, Киев, 1989, 256 с.

7.J. Jiang, N. Higashiyama, K.-I. Machida, G.-Y. Adachi, The luminescent properties of divalent europium complexes of crown ethers and cryptands, Coord. Chem. Rev. 170 (1998) 1

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИЭТИЛОВОГО ЭФИРА ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА (II) И ЕГО ГЕКСАГИДРАТОМ

Зиновьева Е.Г.

Россия, ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», zinelgen@mail.ru

Как известно, большинство химических процессов в настоящее время немыслимо без использования различного рода катализаторов и каталитических систем. Широкое применение в качестве катализаторов нашли кислоты Льюиса (например, галогениды металлов и бора), которые используются в каталитическом крекинге, риформинге, изомеризации и других процессах для ускорения реакций, протекающих по карбкатионному механизму [1-4]. Кроме того, кислоты Льюиса способны эффективно ускорять реакции полимерообразования, в частности, полимеризацию непредельных, оксиран- и изоцианатосодержащих полифункциональных соединений [5-12]. Однако, одними из недостатков кислот Льюиса при их использовании для катализа процессов полимеризации являются лиофобность, а также низкая гидролитическая устойчивость, что зачастую, приводит к невозможности получения качественных полимерных изделий. Поэтому *целью* данной работы являлось получение и изучение свойств новых комплексных соединений кислот Льюиса в качестве лиофильных активных катализаторов и модификаторов для полимерных композиций.

В качестве кислот Льюиса в работе использовали хлорид кобальта (II), а также его гексагидрат; электронодонорным реагентом служит триэтиловый эфир ортофосфорной кислоты (триэтилфосфат). Выбор данных реагентов обусловлен: во-первых, их доступностью и низкой стоимостью; во-вторых, что немаловажно, введение молекул триэтилфосфата в составе комплексного соединения в полимерные композиции, должно привести к усилению прочностных характеристик и огнестойкости полимеров, т.е. синтезируемые соединения способны выполнять роль мультифункциональных модификаторов. Синтезы проводили при различных температурах и мольном соотношении

компонентов. Ход реакции контролировали по изменению цвета, вязкости и гравиметрическим способом, для полученных продуктов были определены основные физико-химические параметры. В результате проведенных исследований было выявлено, что взаимодействие реагентов начинается уже в момент их смешения при комнатной температуре и сопровождается изменением цвета раствора с бесцветного на синий; при дальнейшем нагревании при температуре не выше 100°С происходит практически полное растворение соли. В зависимости от соотношения реагентов и температуры возможно образование, как кристаллических продуктов реакции, так и жидкой фазы; состав и строение которых также были предложены в данной работе.

Литература:

1. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника. 2004. 399 с.
2. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука (Сиб. отделение). 1983. 255 с.
3. Шмидт Ф.К. Физико-химические основы катализа. И.: Фрактал. 2004. 190 с.
4. Томас Ч.. Безводный хлористый алюминий в органической химии, пер. с англ., М.: Высшая школа. 1949. 435 с.
5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов, 2-е изд., стер. М.: Издательский центр Академия. 2005. 368 с.
6. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов. М.: Высшая школа. 1992. 511 с.
7. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы. 2008. №2. С. 32-33.
8. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы. 2011. №6. С. 22-24.
9. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Пластические массы, 2011, № 7, 3-5.
10. Алеева Я.И., Старостина И.А., Стоянов О.В., Е.Г. Зиновьева и др. Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6. 179-185.
11. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Патент РФ на изобретение № 2359984 от 27.06.2009. Эпоксидная композиция. // Б.И. 2009. № 18.
12. Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А., Кольцов Н.И. Патент РФ на изобретение № 2383568 от 10.03.2010. Эпоксидная композиция. // Б.И. 2010. № 7.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31803 мол_а.

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Sm_2O_3 - SrO - Fe_2O_3

Зубаткина Л.В

Россия, УрФУ, lada.zubatkina@yandex.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники. Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе Sm-Sr-Fe-O, а также оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств индивидуальных соединений, образующихся в данной системе.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°С на воздухе, в течение 120-240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением или закалкой до комнатной температуры, в зависимости от поставленных задач. 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 результатам РФА закаленных образцов в системе Sm-Sr-Fe-O при 1100°С на воздухе образуются три ряда твердых растворов: $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ и $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$.

Кристаллическая структура незамещенного феррита самария $SmFeO_{3-\delta}$ удовлетворительно описывается в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*), как и твердые растворы на его основе $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.85\leq x\leq 1.0$). Феррит стронция $SrFeO_{3-\delta}$ был обработан в рамках тетрагональной ячейки (пр.гр. *I4/mmm*), а твердые растворы на на его основе $_{-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.1\leq x\leq 0.50$) - в кубической (пр. гр. *Pm3m*). Сложные оксиды $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ ($0.7\leq y\leq 0.8$) имеют структуру типа K_2NiF_4, кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm*. Ферриты $Sr_{3-z}Sm_zFe_2O_{7-\delta}$

($0 \le z \le 0.30$) имеют тетрагональную ячейку (пр. гр. *I4/mmm*). Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Установлено, что для твердых растворов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) величина содержания кислорода незначительно повышается при увеличении концентрации допанта (табл.1).

Таблица 1

Значение величины содержания кислорода в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ при комнатной температуре (где n_{Fe} – средняя степень окисления Fe)

x	n_{Fe}	δ	
		йодометрическое титрование	ТГ
0	3.58	0.21±0.05	0.21±0.01
0.1	3.56	0.17±0.05	0.15±0.01
0.2	3.52	0.14±0.05	-
0.3	3.50	0.10±0.05	-
0.4	3.46	0.07±0.05	-
0.5	3.40	0.05±0.05	-

Измерения относительного увеличения размера образцов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.5$) с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при $P_{O_2} = 0.21$ атм. Показано, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ значение КТР незначительно уменьшается. В качестве примера на рис. 4.6 представлены зависимости относительного линейного расширения $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0.4, 0.5) от температуры на воздухе (рис. 1)

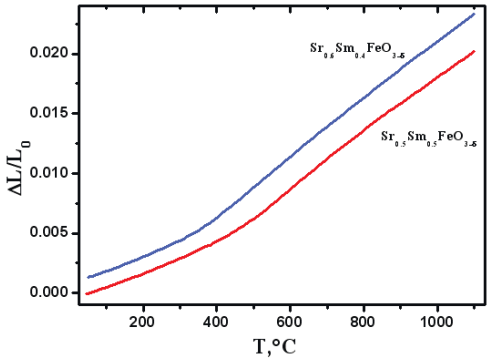


Рис. 1. Зависимости относительного линейного расширения $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ от температуры на воздухе

Исследована химическая совместимость сложных оксидов $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-0.5) и $Sr_{2-y}Sm_yFeO_{4\pm\delta}$ (y=0.8) с материалом электролита топливного элемента в температурном интервале 800-1100°C. Показано, что твердые растворы указанных составов нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, то использование электродов из данных материалов возможно при температурах, не превышающих 1100°C.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, предложена проекция изобарно-изотермического разреза диаграммы состояния системы Sm-Sr-Fe-O при 1100°C на воздухе.

Выражаю благодарность за помощь и поддержку своим научным руководителям асс. Волковой Н.Е., к.х.н., доцент Гавриловой Л.Я., проф. Черепанову В.А.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ХЛОРСИЛАНОВ ПО РЕАКЦИИ КТАЛИТИЧЕСКОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТРИХЛОРСИЛАНА

Иванов А.С.

Россия, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева, sasha_nevsky@mail.ru

В современных опто-, микро- и наноэлектронике широко используются летучие соединения кремния, среди которых моносилан, дихлорсилан и тетрахлорид кремния. Их применяют в производстве кремниевых пластин, для получения эпитаксиальных слоев и высокоомного полупроводникового кремния.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом получения вышеупомянутых соединений кремния является каталитическое диспропорционирование трихлорсилана. Катализировать данный процесс могут несколько типов катализаторов, как гомогенных, так и гетерогенных. Гомогенные катализаторы показали высокую активность, но практически все они являются источником органических примесей в продуктах. Среди гетерогенных катализаторов высокую активность показали анионообменные смолы с полимерной матрицей на основе сополимера дивинилбензола со стиролом. Активность смол не уступала активности гомогенных катализаторов. Первые аниониты, используемые в реакции диспропорционирования трихлорсилана, были выпускаемые зарубежными фирмами смолы марок Amberlyst-21, Amberlyst-26, IRA-400. Среди отечественных анионитов аналогами вышеупомянутых смол являются АН18-12П (аналог Amberlyst-21), АВ17-12П (аналог Amberlyst-26) и АВ27-10П. Каталитическая активность этих анионитов связана с привитой к бензольному кольцу аминогруппой. Однако связь аминогруппы с бензольным кольцом довольно слабая, поэтому применение смол этого типа ограничено их невысокой термостойкостью. Более перспективными оказались анионообменные смолы на основе сополимера винилпиридина с дивинилбензолом. Такие смолы, как показали проведенные исследования, выдерживали нагревание до 200^{o}C без заметного изменения каталитических свойств. Смолы с привитой аминогруппой теряли активность уже при 120^{o}C. Повышенная термостойкость винилпиридиновых смол позволила проводить диспропорционирование трихлорсилана при более высоких температурах, что, как показали проведенные исследования, не только повышало скорость реакции, но и увеличивало выход целевых продуктов.

В ходе проведенного исследования был подтвержден факт, что схожесть химического состава анионита не гарантирует воспроизводимости его каталитической активности. Поэтому обновление рыночного ассортимента смолами данного типа требует исследования их каталитической активности.

В качестве объектов исследования были выбраны аниониты марок ВП-14-КР и ВП-3Ап. Установлено, что каталитической активностью обладал только образец смолы марки ВП-3Ап производства ОАО «ВНИИХТ», имеющий макропористую структуру, матрица которого состоит из сополимера 4-винилпиридина и дивинилбензола. Проведено сравнение каталитической активности винилпиридиновой смолы ВП-3Ап с ранее изученными смолами данного типа. Показано, что смола устойчива к нагреванию до 200°C. Проведение реакции диспропорционирования при температуре до 150^{o}C показало, что каталитическая активность сохраняется с повышением температуры.

Установлено, что внутренняя и внешняя диффузия не являются лимитирующими стадиями процесса диспропорционирования. Из экспериментальных данных получены значения энергии активации реакций диспропорционирования трихлорсилана и дихлорсилана.

Показано, что скорость реакции диспропорционирования лимитируется адсорбционными процессами на поверхности катализатора.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Мочалову Г.М. и заведующему кафедрой НиБ д.х.н. Воротынцеву В.М., а также сотрудникам ООО «Фирма «ХОРСТ» Суворову С.С., Трубянову М.М и Козыреву И.В. за ценные консультации и помощь в проведении экспериментов.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ЦЕОЛИТА СТРУКТУРЫ MFI НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ГИДРОКОНВЕРСИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Исаева Е.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», genchem@gubkin.ru

Цель работы – сравнение физико-химических характеристик и каталтитческих свойств цеолитов структуры MFI, полученных традиционным гидротермальным и новым гидротермально-микроволновым методами, а также изучение влияния процедуры щелочной обработки на структуру и каталитические свойства цеолита. В качестве модельной реакции для тестирования каталитических свойств испотзована реакция гидроконверсии триглицеридов жироных кислот на примере рапсового масла. Ранее нами было показано [1], что промотированные цеолиты структуры MFI, известные под фирменным названием ZSM-5, эффективно катализируют гидроконверсию рапсового масла в ароматические углеводороды.

В настоящей работе нами синтезированы гидротермальным (HZSM-5гт) и гидротермально-микроволновым (HZSM-5мв) цеолиты структуры MFI. Для сравнения исследовался промышленный цеолит ZSM-5, произведенный ОАО "Новосибирский завод химконцентратов" (HZSM-5пр) традиционным гидротермальным методом. Также на основе этих катализаторов, подвергнутых щелочной обработке (десиликатизации) с целью формирования в их матрице дополнительной пористой структуры, получены материалы HZSM-5пр дс и HZSM-5гт дс. На основе цеолитов, приготовленных в водородной форме, синтезировали катализаторы, содержащие модификаторы – ионы цинка и хрома.

Исследование синтезированных цеолитов показало, что удельная площадь поверхности образцов составляет от 240 до 328 $м^2 \cdot г^{-1}$, что типично для цеолитов, однако эти значения снижаются на 7-10% для образцов исследованных после реакции и на 10-17% для десиликатизированных образцов после реакции. Исследованные катализаторы имеют пористую структуру, представленную преимущественно микропорами и некотрым количеством мезопор. Совместное введение цинкового и хромового промоторов приводит к увеличению относительного объёма мезопор в исходном цеолите и не влияет на отношение микро- и мезопор в десиликатизированном цеолите. Процедура десиликатизации вызывает уменьшение удельной поверхности, и одновременно увеличивает относительное содержание мезопор. Все исследованные катализаторы после проведения каталитических экспериментов и окислительной регенерации характеризовались уменьшением удельной поверхности. Одновременно возрастало относительное содержание микропор, за исключением непромотированного десиликатизированного образца. В данном случае наблюдалось возрастание относительного содержания мезопор в общем объёме пор.

Анализ рентгенограмм показал наличие характеристических пиков цеолита структуры ZSM-5 во всех исследованных катализаторах. Наиболее характерным для цеолита структуры ZSM-5 (MFI) является интенсивный пик при $2\theta = 23{,}1^{o}$. Положение и интенсивность характеристических пиков на рентгенограмме не изменились как после промотирования, так и после проведения эксперимента и окислительной регенерации. Процедура десиликатизации вызывала уменьшение интенсивности характеристических пиков, однако их положение не изменилось. Судя по интенсивности характеристических пиков, степень кристалличности HZSM-5мкв выше. Возросшая по сравнению с HZSM-5пр интенсивность пиков в области $2\theta = 6\text{-}8^{o}$ показывает, что синтезированные нами цеолиты имеют менее дефектную структуру.

Данные СЭМ показывают, что промышленный цеолит HZSM-5пр и лабораторные образцы HZSM-5гт HZSM-5мв имеют различную морфологию, что, видимо, связано с разной природой исходных веществ и темплатов, а также особенностями проведения синтеза. HZSM-5пр состоит из частиц неправильной формы размерами 0,2-0,5 мкм. Лабораторный образец, полученный гидротермальным синтезом, содержит однородные по форме эллипсоидальные частицы размером 0,2-0,5 мкм, тогда как образец, полученный гидротермально-микроволновым методом представлен эллипсоидальными частицами размером 2 мкм.

Определение количества кислотных центров показало, что добавление процедура десиликатизации, введение цинкового и хромового промоторов, а также участие катализаторов в превращении рапсового масла с последующей окислительной регенерацией снижают суммарную кислотность цеолита, определенную по термодесорбции аммиака. HZSM-5пр характеризовался максимальной суммарной кислотностью и содержал кислотные центры двух типов сильнокислотные, десорбция аммиака с которых происходит выше 300 ºС, и слабокислотные, десорбция аммиака с

которых происходит в интервале 100-300 °С. Сильнокислотные центры можно соотнести с бренстедовскими кислотными центрами, а слабокислотные – с льюисовскими центрами и силанольными группами.

Результаты гидроконверсии рапсового масла представлены в таблице. Конверсия во всех опытах составила 100%. Из таблицы видно, что при использовании цеолита HZSM-5пр образуются ароматические углеводороды (преимущественно бензол-толуол-ксилольной фракции) с селективностью 28 мас. % и газообразные продукты (алканы и олефины) с селективностью 57 мас. %. На цеолите HZSM-5гт выход ароматических углеводородов составил 21 мас. %, а газообразных - 55 мас. %. На десиликатизированном цеолите HZSM-5пр дс выход ароматики увеличился до 36 мас. %., на катализаторе HZSM-5гт дс выход ароматических углеводородов составил 29 мас. %. Совместное промотирование цинком и хромом промышленного цеолита (HZSM-5пр +1% Zn, 1%Cr) привело к увеличению выхода ароматических соединений до 34 мас. %, а лабораторного цеолита HZSM-5гт +1% Zn, 1%Cr – до 42 масс. %. Промотирование ионами цинка и хрома десиликатизированного цеолита (HZSM-5пр дс +1% Zn, 1%Cr) привело к увеличению выхода ароматических углеводородов до 40%.

Таблица

Результаты гидроконверсии рапсового масла.*

Катализатор	Выход углеродсодержащих продуктов, % мас.			
	Ароматические	Жидкие алифатич.	Углеродсодержащие газы	Кокс, смолы
HZSM-5пр	28	4	57	2
HZSM-5гт	21	4	55	13
HZSM-5пр дс	36	2	49	3
HZSM-5гт дс	29	2	56	2
HZSM-5пр +1% Zn, 1%Cr	34	11	47	5
HZSM-5гт +1% Zn, 1%Cr	42	1	52	1
HZSM-5мв +1% Zn, 1%Cr	27	1	67	1
HZSM-5пр дс +1% Zn, 1%Cr	40	8	40	2

*Условия процесса: t = 595-608°С; W = 0,8±0,1 г/г кат $ч^{-1}$

Полученные результаты показывают, что промотирование цинком и хромом ВК- цеолитов структуры ZSM-5, а также процедура щелочной обработки (десиликатизации) позволяют увеличить выход ценных продуктов нефтехимии – ароматических углеводородов, получаемых гидроконверсией рапсового масла - сырья, альтернативного нефти.

Выражаю благодарности научному руководителю чл.-корр. РАН Дедову А.Г., научному консультанту проф. Локтеву А.С., а также РФФИ (грант № 14-03-31816).

Литература.

1. Дедов А.Г., Локтев А.С., Гехман А.Е., Косакова Т.В., Исаева Е.А., Карташева М.Н., Моисеев И.И. Прямая конверсия триглицеридов жирных кислот в компоненты моторных топлив. // Химическая технология. 2011. Т.12. № 11. С. 654-662.

МЕХАНИЗМ КАТАСТРОФИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ

Климашин А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, klim@imet.ac.ru

Высокая теплопроводность меди позволяет использовать ее в устройствах охлаждения, жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), где медь работает в непосредственном контакте с тугоплавким металлом. В настоящее время жидкий кислород, широко используемый как окислитель в ракетных двигателях, рассматривается и как перспективный охладитель огневой стенки камеры сгорания ЖРД. Известно, что при уровнях температур охлаждаемых поверхностей огневой стенки из медного сплава, характерных для современных ЖРД, кислород может вступать в химическое взаимодействие с материалом стенки. Практика показала, что в присутствии кислорода не все тугоплавкие металлы в контакте с медью обеспечивают достаточный ресурс охлаждающих устройств. Например, в системах Cu–Mo, Cu–V и Cu-W может происходить катастрофическое окисление меди. Проблема ускоренного окисления металлов, включающего в себя горячую коррозию и катастрофическое окисление металлов, уже долгие годы обсуждается в литературе. Установлено, что данные явления вызваны образованием жидкой фазы в продуктах окисления. Для объяснения ускоренного окисления металлов и сплавов, инициированного образованием жидкой фазы в продуктах окисления, были предложены растворный (кислое или основное флюсование) и

диффузионный (ускоренный массоперенос в жидкой фазе) механизмы. Однако единая точка зрения на механизм ускоренного окисления металлов отсутствует. В настоящее время недостаточно изучена кинетика процесса, транспортные свойства и микроструктура оксидных слоев, отсутствует адекватная модель процесса ускоренного окисления металлов. 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 $Cu–MoO_3$, $Cu–V_2O_5$, $Cu-Bi_2O_3$ и $Cu-WO_3$. Термогравиметрическим методом установлены кинетические закономерности катастрофического окисления меди, покрытой различными оксидами на воздухе при 500-1050°C. Показано, что процесс ускоренного окисления меди подчиняется параболическому временному закону. Во всех четырех системах константа параболической скорости окисления меди превосходит константу параболической скорости окисления меди без покрытия на два порядка величины. Независимыми методами установлено, что начальной стадией взаимодействия является окисление Cu^0 до Cu^+ легкоплавким оксидом. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и растровой электронной микроскопии установлено, что катастрофическое окисление меди обусловлено образованием поперечных жидких каналов в оксидном слое, содержащих эвтектический расплав. Газохроматографическим методом показано, что диффузия ионов кислорода по жидким каналам является лимитирующей стадией процесса. Обнаружено две стадии катастрофического окисления меди: быстрая и сверхбыстрая (под толстыми слоями легкоплавкого оксида). При сверхбыстром окислении происходит растворение защитного оксидного слоя в расплаве легкоплавкого оксида, то есть реализуется растворный механизм. В процессе быстрой стадии окисление лимитируется диффузией ионов кислорода по жидким каналам, содержащим эвтектический расплав. Развита диффузионная модель процесса катастрофического окисления меди. Рассчитанные в рамках этой модели константы параболической скорости окисления в системах совпадают по порядку величины с экспериментально полученными константами, что свидетельствует о согласии модели с экспериментом. Разработанная модель была использована 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №14-08-00563.

ОКСОГИДРОКСОФОСФАТЫ ТИТАНА(IV) – СОРБЕНТЫ ДЛЯ НАДЕЖНОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Корнейков Р.И.

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), korneikov@chemy.kolasc.net.ru

При эксплуатации ядерных энергетических установок образуются требующие очистки многокомпонентные жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Основной вклад в удельную активность такого типа отходов вносят изотопы $^{134,137}Cs$, ^{90}Sr, ^{60}Co. Для дезактивации ЖРО широко применяются ионообменные процессы селективного извлечения радионуклидов из сложных по химическому составу растворов. Для эффективного использования этого метода сорбенты должны обладать высокими сорбционными характеристиками (сорбционной емкостью, селективностью к сорбируемым компонентам), образовывать устойчивые соединения с сорбатом с целью обеспечения безопасности при длительном хранении отработанного ионита.

Хотя предложено значительное количество органических и неорганических сорбционных материалов, известные в настоящее время сорбенты не в полной мере отвечают этой совокупности требований. Одни - недостаточно избирательны, другие обладают низкими значениями обменной емкости или не обеспечивают прочную фиксацию радиоактивного сорбата и надежность при длительном хранении отработанного ионита.

Перспективным сорбентом, способным не только селективно извлекать радионуклиды из ЖРО сложного состава, но и обеспечивать надежную иммобилизацию сорбированных компонентов при длительном хранении, являются иониты на основе оксогидроксофосфатов титана(IV) с мольным отношением $P:Ti(IV)\leq 1$ состава $TiO_{(1+x)}(OH)_{2(1-x-y)}(HPO_4)_y \cdot nH_2O$, содержащих координационную (аква-лиганды) и конституционную (гидроксо- и гидрофосфатные группы) воду. Их модифицирование

катионами переходных металлов повышает катионообменные свойства и обеспечивает сорбцию $^{134,137}Cs$, ^{90}Sr, ^{60}Co и других радионуклидов из технологических растворов на фоне высоких концентраций нерадиоактивных элементов в более кислых средах.

Рентгенофазовый анализ воздушно-сухих образцов свидетельствует об их рентгеноаморфности. Введение в состав сорбента в качестве модификатора катионов циркония(IV) приводит к появлению заметного структурирования ионообменной матрицы.

При изучении условий образования кристаллических оксофосфатов титана(IV) при термической обработке установлено, что происходит постадийное удаление воды с последующей кристаллизацией. Так, при температуре 300°С происходит удаление координационной воды. Дальнейшее нагревание в интервале температур 300-400°С соответствующет удалению конституционной воды. А при дальнейшем прокаливании в области температур 600-900ºС происходят кристаллизационные и рекристаллизационные процессы без изменения массы.

При дегидратации аморфного оксогидрофосфата титана(IV) сначала происходит кристаллизация фазы состава $Ti_2O(PO_4)_2$ (рис. 1, дифрактограмма 1), а затем рекристаллизации, сопровождающийся конденсацией фосфатных групп и образованием пирофосфата оксотитана(IV) состава $(TiO)_2P_2O_7$ (рис. 1, дифрактограмма 2). Это позволяет сделать заключение о последовательном протекании реакций:

$$2TiOHPO_4 \rightarrow Ti_2O(PO_4)_2 + 2\ H_2O \text{ и } Ti_2O(PO_4)_2 \rightarrow (TiO)_2P_2O_7.$$

Термическая обработка насыщенного катионами цезия аморфного сорбента состава $TiOHPO_4 \cdot nH_2O$ при температуре менее 200°С сопровождается удалением координационной воды, а при дальнейшем нагревании (600-660°С) наблюдаются процессы кристаллизации с образованием соединения состава M^ITiOPO_4 (M^I – щелочной металл) (рис. 2).

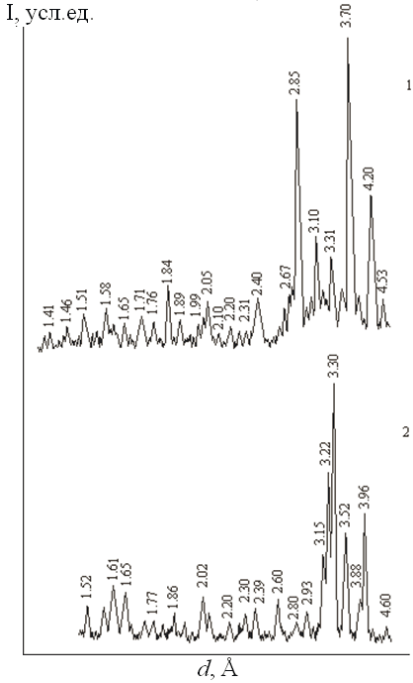


Рис. 1. Результаты ренгенофазового анализа продуктов кристаллизации: 1 – $Ti_2O(PO_4)_2$; 2 – $(TiO)_2P_2O_7$.

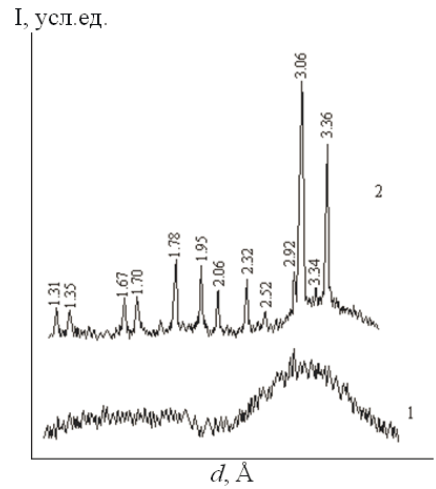


Рис. 2. Дифрактограммы насыщенного катионами Cs^+ (1) сорбента состава $TiOHPO_4 \cdot 3.17H_2O$ до (1) и после (2) термообработки

Проведенные исследования по выщелачиванию сорбата из прокаленных отработанных сорбентов в интервале температур 600-650ºС в течение 1-1.5 часов показали, что в течение 7-ми месячной гидродинамической обработке в интервале значений pH от 4 до 8 деструкции двойного кристаллического фосфата титана и сорбированнго катиона металла не происходит.

Таким образом, термическая обработка отработанного сорбента приводит к образованию кристаллических двойных оксофосфатов титана и катиона сорбированного металла - малорастворимых минералоподобных соединений. Это позволяет рассматривать их как удобные формы для иммобилизации сорбированных радионуклидов. Такие соединения могут быть включены в состав фосфатных керамик, стекол, битумов или бетонов для надежного и безопасного захоронения извлеченных при дезактивации сложных по химическому составу ЖРО радионуклидов $^{134,137}Cs$, ^{90}Sr, ^{60}Co и др.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю в.н.с. д.т.н. Иваненко Владимиру Ивановичу и заведующему лабораторией химии и технологии редкоземельного сырья д.т.н. Локшину Эфроиму Пинхусовичу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-08-00944-а), Программы фундаментальных исследований №8 ОХНМ РАН и гранта Президента России (НШ-487.2014.3).

ХАРАКТЕР ПРОВОДИМОСТИ И ПРИРОДА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В $MeMoO_4$ {Me=Ca, Sr}

Котенёва Е.А.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Ельцина Б.Н., kotenyovaelena@yandex.ru

Сведения о природе ионных носителей заряда в шеелитах $MeMoO_4$ {Me=Ca, Sr}, практически отсутствуют. В настоящей работе керамику $MeMoO_4$ получали из оксидов в ступенчатом режиме. Фазовый состав спеченной керамики ($\rho \approx 0,85$) определяли по РФА и SEM-EDA. Доминирование $\sigma_{ион}$ при T = 550…900^{0}C показали методом ЭДС ($\Sigma t_{ион} \approx 0,85…1.0$) и слабой зависимостью $\sigma(a_{O2})$, $\sigma \sim a_{O2}^{1/m}$ ($|1/m| = 1/15…1/60$. Природу ионных носителей определили методом Тубандта в ячейках (-)Pt|$MeMoO_4$|$MeMoO_4$|Pt(+). Предварительно провели отжиг ячеек MoO_3|$MeMoO_4$|MoO_3 в спонтанных условиях, где обнаружили втягивание MoO_3 (SEM-EDA) на внутреннюю поверхность $MeMoO_4$. Кинетический анализ прироста массы $MeMoO_4$ соответствовал растеканию MoO_3, имеющего низкую поверхностную энергию, по внутренней поверхности керамики молибдата в режиме межкристаллитной диффузии с образованием композита Максвелловского типа, Усредненное по сечению соотношение Mo/Me достигало 1,03. В опытах по Тубандту устойчиво наблюдали убыль массы (+) секции и прибыль массы (-) секции, рис.1, что соответствует кооперативному переносу (Mo-O) положительно заряженных комплексов.

На сегодня мы полагаем, что такими носителями заряда являются катионы молибденила $(MoO_2)^{2+}$. Тогда, электродные реакции можно представить схемой: (+)$MeMoO_4 \rightarrow (MoO_2)^{2+} + MeO + 1/2O_2 + 2\bar{e}$ и (-)$MoO_2^{2+} + 1/2O_2 + 2\ \bar{e} \rightarrow MoO_3$, что приводит к убыли массы (+) секции и прибыли (-) секции. Состав продуктов электролиза подтвержден РФА. Представляется, что распределенный MoO_3 образует с $MeMoO_4$ интерфейсную неавтономную фазу $MeMo_{-s}$. Удаление $MeMo_{-s}$.отжигом керамики в контейнере из $MeCO_3$, очищает внутреннюю поверхность от MoO_3, разрушает мобильную фазу $MeMo_{-s}$, и снижает σ, рис. 2.

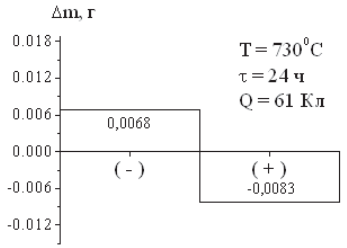


Рис.1. Опыт по Тубандту в ячейке (-)Pt|$CaMoO_4$|$CaMoO_4$|Pt(+)

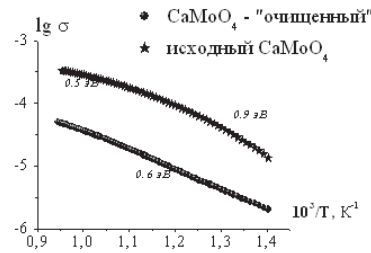


Рис.2. Температурная зависимость проводимости для $CaMoO_4$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ_Урал № 13-03-96114 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.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ Sm-Sr-Co-O:СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

Маклакова А.В

Россия, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, anastasia_maklakova@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$ и $A_2BO_{4\pm\delta}$ (где А – РЗЭ и/или ЩЗЭ; В – Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники.

Благодаря устойчивости к окислительным средам и высоким температурам, высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве катодов CO_2-лазеров, электродов топливных элементов, кислородных мембран, магниторезистеров и катализаторов дожигания выхлопных газов. Поэтому целью данной работы явились оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системе Sm-Sr-Co-O.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при 1100°С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам РФА установлено, однофазные сложные оксиды $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2y}Sm_yCoO_{4\pm\delta}$, образуются в интервале составов $0.05\leq x\leq 0.50$ и $0.9\leq x\leq 1.3$ соответственно. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы I4/mmm. При увеличении концентрации ионов самария наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода однофазных оксидов определяли методами термогравиметрического анализа и йодометрического титрования. Показано, что содержание кислорода уменьшается с ростом температуры и растет с увеличением содержания самария в $Sr_{1x}Sm_xCoO_{3-\delta}$. Установлено, что значение содержания кислорода в кобальтите $Sr_{0.8}Sm_{1.2}CoO_{4\pm\delta}$ близко к стехиометричному во всем исследованном интервале температур.

Исследована химическая совместимость сложного оксида $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4\pm\delta}$ с материалом твердого электролита ($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2\delta}$ и $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2\delta}$) в температурном интервале 800-1000°С. Показано, что сложный оксид $Sr_{0.9}Sm_{1.1}CoO_{4\pm\delta}$ индифферентен к электролиту на основе оксида церия во всем исследуемом интервале температур , а со стабилизированным оксидом циркония взаимодействует уже при 900°С, основная образующаяся фаза $SrZrO_3$.

Выражаю благодарность: Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.

РАЗРАБОТКА ПОЛИРУЮЩИХ ТРАВИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БРОМВЫДЕЛЯЮЩИХ РАСТВОРОВ H_2O_2 – HBr ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ С ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

Маланич Г.П.

Украина, Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, galya_malanich@mail.ru

Присутствие нарушенных слоев на поверхности элементов термоэлектрических модулей, изготовленных на основе объемного PbTe с использованием абразивных технологических операций (разрезание, шлифование и механическое полирование) уменьшает термоэлектрическую эффективность модулей и способствует их деградации. Поэтому важной технологической операцией является химическое удаление таких нарушенных слоев. Кроме того, монокристаллический PbTe используют в качестве подложек для выращивания, например, гетероструктур $PbTe/Pb_{1-x}Sn_xTe$ на основе которых изготавливаются фотоприемники и диодные источники инфракрасного излучения, что требует использования химической обработки поверхности PbTe с полирующим эффектом.

Для химической обработки поверхности PbTe наиболее применяемыми являются бромсодержащие травители Br_2 в HBr, которые хорошо зарекомендовали себя на практике. Следует отметить также недостаточную изученность кинетики и механизмов химического полирования

поверхности PbTe растворами Br_2 в HBr. Кроме того, приготовлению, хранению и использованию бромсодержащих травителей присущи такие недостатки, как высокая токсичность компонентов, а также значительная летучесть элементарного Br_2, что приводит к изменению его состава и невоспроизводимости результатов.

Целью работы является разработка новых эффективных бромвыделяющих полирующих травителей H_2O_2 – HBr с широким интервалом скоростей травления PbTe, а также высоким качеством обработанной поверхности кристаллов после химико-динамического полирования (ХДП).

Для исследований использовали монокристаллы PbTe *p*-типа проводимости. Образцы вырезали из средней части слитков, выращенных методом Бриджмена, перпендикулярно направлению роста с помощью станка струнной резки с нанесенным на струну абразивом со средним размером зерна ~ 40 мкм. Размер образцов составлял 5×7×1,5 мм. Нарушенный слой, образованный на поверхности пластин PbTe в процессе резки, частично удаляли механическим шлифованием пластин с использованием водных суспензий абразивных порошков М10-М1. Нарушенный после резки и шлифования слой толщиной 100-150 мкм удаляли методом химико-механического полирования (ХМП) разработанным травителем H_2O_2 – HBr – этиленгликоль (ЭГ). Химическое травление пластин проводили на установке для ХДП с использованием методики вращающегося диска при температуре 298 К и скорости вращения диска $\gamma = 86$ мин$^{-1}$. Скорость растворения определяли по уменьшению толщины пластин до и после травления с помощью многооборотного индикатора 1МИГП с точностью ± 0,5 мкм. Для приготовления травителей использовали 48 % HBr, 35 % H_2O_2 и этиленгликоль (реактивы марки "х. ч."). Указанные компоненты смешивали в количествах, соответствующих их объёмному соотношению в травильных растворах (состав травителя выражали в об. %). Перед процессом травления растворы выдерживали в течение двух часов до окончательного прекращения газообразования в реакции, происходящей между исходными компонентами травителя:

$$H_2O_2 + 2\ HBr = Br_2 + 2\ H_2O$$

Бромвыделяющие травильные композиции на основе H_2O_2 – HBr похожи по своим свойствам на растворы брома в HBr, поскольку бром, выделяющийся в процессе взаимодействия компонентов H_2O_2 и HBr, растворяется в избытке бромистоводородной кислоты.

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость скоростей травления PbTe растворами H_2O_2 – HBr и показано, что в интервале концентраций от 2 до 10 об. % H_2O_2 наблюдается увеличение скорости растворения образцов от 3,8 до 16,7 мкм/мин, при этом формируется полированная поверхность с зеркальным блеском (область I, рис. 1). Увеличение содержания H_2O_2 в составе травителя до 12 об. % в травильной композиции приводит к уменьшению скорости растворения и появлению на поверхности образцов пленки.

Для определения кинетических закономерностей и лимитирующих стадий процесса растворения PbTe, исследовали зависимости скоростей растворения (v) от температуры и скорости вращения диска (γ) в полирующем растворе состава (в об. %): 6 H_2O_2 – 94 HBr.

Микроструктуру поверхности образцов после различных этапов механической и химической обработки исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-7 (рис. 2) с цифровой видеокамерой eTREK DCM800 (8 Mpix) и настольном сканирующем электронном микроскопе JEOL JCM-5000 NeoScope. Шероховатость полированной поверхности определяли с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, США).

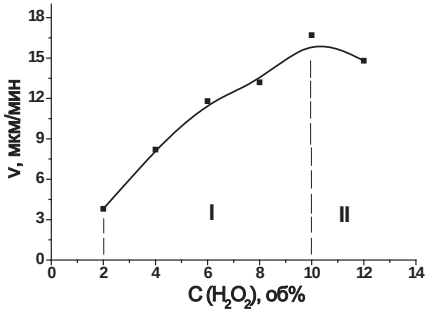


Рис. 1. Зависимость скорости растворения (мкм/мин) поверхности монокристаллов PbTe от концентрации H_2O_2 (об. %) в растворах системы H_2O_2 – HBr (T = 295 K, $\gamma = 86$ мин$^{-1}$; I – полирующие, II – неполирующие растворы).

Промывка образцов после ХДП и ХМП является очень важным этапом. Разработана методика промывки: после завершения процесса травления образцы необходимо быстро извлечь из травителя и сразу же промыть по схеме (по 30 сек в каждом растворе):

$$H_2O \rightarrow 15\ \%\ NaOH \rightarrow H_2O \rightarrow HCl\ (конц.) \rightarrow H_2O$$

После всех этапов промывки образцы высушивали в потоке сухого воздуха.

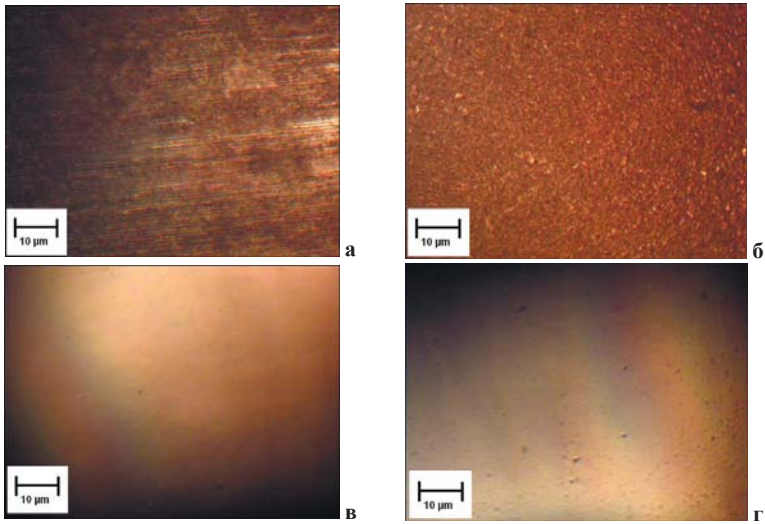


Рис. 2. Микроструктура поверхности PbTe после: (а) – резки струной; (б) – шлифования абразивом М5; (в) – ХМП травителем H_2O_2 – HBr – ЭГ; (г) – ХДП раствором состава (об. %): 10 H_2O_2 + 90 HBr (металлографический микроскоп МИМ-7).

Перспективными травителями для обработки поверхности PbTe являются полирующие смеси на основании 48 % HBr в интервале концентраций от 2 до 10 об. % H_2O_2 в HBr, характеризующиеся средними (3,8-16,7 мкм/мин) скоростями травления. Они могут применяться для контролированного удаления тонких слоев с поверхности образцов. В процессе ХДП значительно уменьшается шероховатость поверхности исследуемых кристаллов по сравнению с ее величиной, полученной после резки и шлифования (параметры шероховатости $\mathbf{R_z} \leq 40$ нм) и соответствует требованиям, предъявляемым к полированным поверхностям полупроводниковых материалов.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Томашику В.Н.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β-Ga_2O_3 ИЗ СОБСТВЕННОГО РАСПЛАВА В САПФИРОВОВМ ТИГЛЕ

Маслов В.Н.

Россия, Санкт-Петербург, ООО «Совершенные Кристаллы»

maslov_vn@hotmail.com

Кристаллы β-Ga_2O_3 были выращены из собственного расплава в сапфировым тигле. Для того чтобы найти альтернативу иридиевому тиглю, который обычно используется для выращивания монокристаллов β-Ga_2O_3, мы изучили реакцию при высокой температуре между β-Ga_2O_3 и сапфиром, BN, молибденом. Среди этих материалов только сапфир был стабильным и не вступил в реакцию с β-Ga_2O_3 при его температуры плавления. Сапфировый тигель был выращен способом Степанова в направлении [0001] и имел вид цилиндра, запаянного с одного конца. Тигель с исходным веществом (порошок β-Ga_2O_3) выдерживали при высокой температуре в атмосфере инертного газа, чтобы его расплавить. После плавления образцы медленно охлаждали до комнатной температуры. В результате были получены игольчатые кристаллы β-Ga_2O_3. Кристаллы росли от стенок тигля к центру, имея ориентацию, совпадающую с кристаллографией сапфира. Учитывая ориентацию сапфирового тигля, можно заключить, что рост кристаллов β-Ga_2O_3 начинался на стенках тигля.

Кристаллы β-Ga_2O_3 изучались с помощью РСА, CL и микрозондового анализа. Анализ РСА выявил присутствие (311), (002) и (400) пиков в выращенных кристаллах. CL исследование, выращенных образцов проводили при 100 К и ускоряющем напряжении 10.5kV. Наблюдались два типичные для β-Ga_2O_3 спектральные линии: наблюдался сильной острый пик при 1,7-1,8 эВ, что соответствует квантовому эффекту удержания в одномерных структуре β-Ga_2O_3; широкий низкой интенсивности УФ-пик, который обычно присутствует в высокотемпературных отожженных кристаллах β-Ga_2O_3. Микрозондовый анализ показал, что существует диффузия Al в объем β-Ga_2O_3. Процентное соотношение Al/Ga составляет около 10 во всем объеме образца.

Хочу выразить благодарность за помощь и поддержку в проведении экспериментов В.М Крымову, М.Н. Блашенкову, А.А. Головатенко, А.И. Печникову, В.И. Николаеву.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕННЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО РАЗЖИЖИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Мозговой Г.В.

Россия, Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, gen13-iv@yandex.ru

Производство санитарных керамических изделий методом литья под давлением является инновационной технологией и она уже успела закрепиться на ведущих заводах России по выпуску санитарных керамических изделий.

Важнейшим вопросом в данной технологии является управление реологическими характеристиками, в частности - тиксотропностью суспензии, которая является ключевым параметром при переходе керамической суспензии из состояния золя - в гель. Именно тиксотропия характеризует степень и скорость коагуляционного взаимодействия между глинистыми частицами на этапе гелеобразования. Регулирование параметров усадки тонкопористой отливки с конденсационно-кристаллизационной структурой позволяет снижает вероятность появления треска на изделиях; повышенная механическая прочность полуфабриката способствует оптимизации скорости производственных процессов, связанных с его обработкой и передвижением. Данный вопрос весьма актуален для литья под высоким давлением, где скорость каждого отдельного процесса увеличена в десятки раз.

Ранее было установлено, что при добавлении в разжижитель второго компонента - оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) – существенно уменьшаются такие характеристики суспензии, как текучесть и тиксотропия [1,2].

Целью настоящей работы является определение оптимального состава комплексной добавки на основе ОЭДФК для роспуска каолина Глуховецкого.

Методом полного факторного эксперимента подобран оптимальный состав комплексного разжижителя с содержанием добавок: 0,15 масс.% жидкого стекла и 0,15 масс.% ОЭДФК, традиционно используется монодефлокулянт — жидкое стекло в количестве 0,23масс.%. Достигнуто снижение пластической вязкости с 0,058 Па·с до 0,006 Па·с и предельного напряжения сдвига с 4,05 Па до 0,7 Па (при комплексном разжижителе); что позволило добиться уменьшения влажности суспензии с 53% при традиционном использовании монодефлокулянта, до 43% для комплексной добавки с ОЭДФК при одинаковом значении вязкости в 0,75 Па с; а также увеличение скорости набора черепа из указанных суспензий с 68,14 г (влажность 33,3%, абс. сух.-45,46 г) до 82,6г (влажность 28,8%, абс.сух.-58,85 г) на гипсовой чаше (экспресс-метод, применительно к традиционному производству санитарных керамических изделий методом литья в гипсовые формы) и с 177,64 г (влажность 30,61%, абс.сух.-123,27 г) до 211,45 г (влажность 26,74%, абс.сух.-154,9 г) на фильтрующей перегородке под давлением в 0,52МПа; снижение воздушной усадки с 2,4% до 2,2%, огневой — с 5,0% до 3,7%; увеличение прочности образцов после обжига при 1100ºС с 3,3 МПа до 4,3 МПа; снижение водопоглощения с 30,8% до 26,8%.

На основе полученных результатов доказана эффективность действия комплексной добавки на основе жидкого стекла и оксиэтилидендифосфоновой кислоты.

Научный руководитель работы - Бутман Михаил Федорович.

1. Г.В. Мозговой, М.Ф. Бутман, Г.П. Козловская, Е.В. Николаева. Стекло и керамика, 2011, 8, 32-34.

2. Г.В. Мозговой, М.Ф. Бутман, Г.П. Козловская. Теория и практика актуальных исследований: Материалы III Международной научно-практической конференции. 30 января 2013г.: Сборник трудов., 2013, 9,

290-296.
3. Г. П. Козловская, Е. В. Козловский, В. С. Гвоздкова, М. В. Соколова. А.с. №1440896 СССР. Разжижитель керамического шликера,1988, 44.

ТЕТРАЭДРАЦИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ СИСТЕМЫ Ag_2Se–$CdSe$–$SnSe$–Se

Мороз Н.В.
Украина, Национальный университет водного хозяйства и природопользования, riv018@i.ua

Концентрационный тетраэдр системы Ag–Cd–Sn–Se в части Ag_2Se–$CdSe$–$SnSe$–Se (I) характеризуется соединениями Ag_2Se, $CdSe$, Ag_8SnSe_6, $Ag_xSn_{1-x}Se$ ($0.42<x<0.53$), $Ag_2CdSnSe_4$, $CdSnSe_3$, $SnSe$, $SnSe_2$ [1–7]. Применение метода ЭДС [8] для определения термодинамических свойств фаз основывается на сведениях о способе деления концентрационного пространства сложных систем на частные системы.

Цель работы: учитывая [1–7], определить методами физико-химического анализа фазовые границы частных систем (I). Применяя метод ЭДС рассчитать значения термодинамических функций насыщенных твердых растворов фаз β-Ag_2Se, β-Ag_8SnSe_6, $AgSnSe_2$, $Ag_2CdSnSe_4$, $CdSnSe_3$ и $SnSe$.

На рис. тетраэдрация (I) представлена линиями двухфазных равновесий. Установлено деление (I) на следующие фазовые области: *1)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSnSe_3$–$SnSe_2$, *2)* $Ag_2CdSnSe_4$–Ag_8SnSe_6–$SnSe$, *3)* Ag_2Se–$CdSe$–Ag_8SnSe_6–$SnSe$, *4)* $Ag_2CdSnSe_4$–$SnSe_2$–Ag_8SnSe_6–Se, *5)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSe$–$CdSnSe_3$–$SnSe$, *6)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSe$–Ag_8SnSe_6–$SnSe$, *7)* Ag_2Se–$CdSe$–Ag_8SnSe_6–Se, *8)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSe$–Ag_8SnSe_6–Se, *9)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSe$–$CdSnSe_3$–Se, *10)* $Ag_2CdSnSe_4$–$SnSe_2$–$CdSnSe_3$–Se, *11)* $Ag_2CdSnSe_4$–$SnSe_2$–$CdSnSe_3$–$AgSnSe_2$, *12)* $Ag_2CdSnSe_4$–$SnSe_2$–Ag_8SnSe_6–$AgSnSe_2$, *13)* $AgSnSe_2$–$CdSnSe_3$–$SnSe$–$SnSe_2$, *14)* $Ag_2CdSnSe_4$–$AgSnSe_2$–$CdSnSe_3$–$SnSe$, *15)* $Ag_2CdSnSe_4$–$CdSnSe_3$–$SnSe_2$–Se. Сплавы фазовых областей *1)–6)* использовали в качестве положительных электродов *D* электрохимических ячеек (ЭХЯ) структуры Ag|AgI|стекло Ag_2GeS_3|*D* (Ag, *D* – электроды ЭХЯ, AgI|стекло Ag_2GeS_3 – двухслойная мембрана с чисто ионной (Ag^+) электропроводностью). В интервале температур 480–580 К в ЭХЯ осуществлены соответствующие *1)–6)* обратимые химические реакции

$$Ag + SnSe_2 = AgSnSe_2, \tag{1}$$

$$Ag + \frac{5}{3}AgSnSe_2 = \frac{1}{3}Ag_8SnSe_6 + \frac{4}{3}SnSe, \tag{2}$$

$$Ag + \frac{1}{2}Ag_8SnSe_6 = \frac{5}{2}Ag_2Se + \frac{1}{2}SnSe, \tag{3}$$

$$Ag + \frac{1}{8}SnSe_2 + \frac{1}{2}Se = \frac{1}{8}Ag_8SnSe_6, \tag{4}$$

$$Ag + \frac{5}{6}Ag_2CdSnSe_4 = \frac{1}{3}Ag_8SnSe_6 + \frac{1}{2}SnSe + \frac{5}{6}CdSe, \tag{5}$$

$$Ag + CdSnSe_3 = \frac{1}{2}Ag_2CdSnSe_4 + \frac{1}{2}SnSe + \frac{1}{2}CdSe. \tag{6}$$

Основываясь на температурных зависимостях шести ЭХЯ, в приближении малых различий значений термодинамических функций в граничащих фазовых областях, получены уравнения энергии Гиббса процесса образования исследуемых фаз из элементов в следующем виде

$$\Delta G_{T,Ag_8SnSe_6} = (-323.1 \pm 1.6) - (98.6 \pm 3.1)\cdot 10^{-3}T, \tag{7}$$

$$\Delta G_{T,AgSnSe_2} = (-124.9 \pm 1.4) - (30.1 \pm 2.5)\cdot 10^{-3}T, \tag{8}$$

$$\Delta G_{T,SnSe} = (-77.8 \pm 1.7) - (42.3 \pm 3.3)\cdot 10^{-3}T, \tag{9}$$

$$\Delta G_{T,Ag_2Se} = (-130.6 \pm 1.1) - (37.3 \pm 2.4)\cdot 10^{-3}T, \tag{10}$$

$$\Delta G_{T,Ag_2CdSnSe_4} = (-292.5 \pm 1.4) - (433.1 \pm 2.9)\cdot 10^{-3}T, \tag{11}$$

$$\Delta G_{T,CdSnSe_3} = (-239.5 \pm 0.2) - (407.5 \pm 2.3)\cdot 10^{-3}T. \tag{12}$$

В приближении $\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$ уравнения (7)–(12) позволяют рассчитать значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии исследуемых фаз в стандартном состоянии.

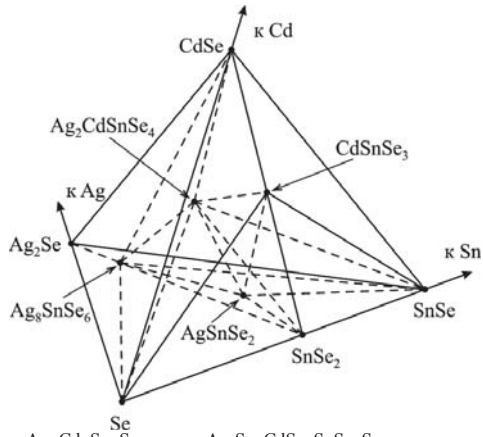


Рис. Тетраэдрация системы Ag–Cd–Sn–Se в части Ag_2Se–CdSe–SnSe–Se для интервала температур 300–600 K.

Выражаю благодарность научному руководителю проф. Миколайчуку А.Г. за интерес к работе.

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962, 608 с.

2. Gorochov O., Fichet R., Flahaut J. Diagramme de phases et properties du systeme Ag_2Se–$SnSe_2$ // C. R. Acad. Sci. 1966. V. 203. S. 1422–1427.

3. Ollitrault-Fichet R., Rivet R., Flahaut J. et al. Description du systeme ternaire Ag–Sn–Se // J. Less-Comm. Met. 1988. V. 138. P. 241–261.

4. Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Parasyuk O.V. Phase equilibria of $Ag_{33.3}Sn_{16.7}Se_{50}$–CdSe section of the quasiternary Ag_2Se–CdSe–$SnSe_2$ system // Polish. J. Chem. 1997. V. 71. P. 721–724.

5. Радауцан С.И., Иванова Р.А. Образование твердых растворов на основе сложных соединений типа $A^{II}B^{IV}C^{VI}_3$ // Изв. АН МССР. Сер. физ.-тех. и мат. наук. 1961. Т. 10. № 88. С. 64–71.

6. Галиулин А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Системы ZnSe–SnSe, ZnSe–$SnSe_2$,–CdSe–$SnSe_2$ // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 27. № 1. С. 266–268.

7. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.

8. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: Академкнига, 2003. 334 с.

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6): ДЕФФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Мычинко М.Ю

Россия, Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, bloodbear1402@bk.ru

Целью данной работы явились исследование кристаллической и дефектной структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) и кулонометрического титрования как функцию температуры (в интервале 440-1100°C) и парциального давления кислорода (от 10^{-7} до 0.21 атм). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6), приведенное к комнатным условиям, определяли методом прямого восстановления образца в токе водорода. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека (коэффициент Термо-ЭДС) оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6) изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Кристаллическая структура сложных оксидов $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ и $SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-\delta}$ была описана в рамках орторомбической (пр.гр. *Pmmm*) и тетрагональной (пр.гр. *P4/mmm*) элементарной ячейки соответственно.

Показано, что при частичном замещении кобальта на железо происходит уменьшение величины кислородной нестехиометрии δ, что связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом является полностью или частично донором электронов $Fe_{Co}^{\bullet}$ и, следовательно, препятствует образованию дополнительного количества вакансий кислорода в структуре оксида.

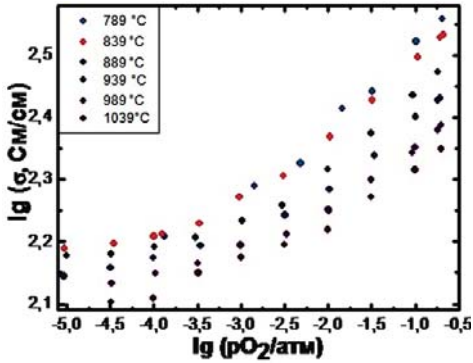


Рис. 1. Изотермические зависимости общей электропроводности оксида $SmBaCo_2O_{6-\delta}$ от парциального давления кислорода.

С ростом температуры и, следовательно, увеличением δ проводимость образцов падает. Это объясняется тем, что с выходом кислорода в газовую фазу увеличивается количество вакансий кислорода, которые препятствуют образованию основных носителей заряда $Me_{Co}^{\bullet}$. Введение железа в подрешетку кобальта приводит к уменьшению электропроводности в указанном интервале температур. Это связано с уменьшением кислородной нестехиометрии при увеличении содержания железа, и как следствие, понижением концентрации электронных дефектов.

Проведен анализ дефектной структуры перовскитоподобных оксидов $SmBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x=0; 0.6). Показано, что поведение кислородной нестехиометрии описывается в рамках модели локализованных носителей заряда, при этом упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_O^{\bullet\bullet} - Ba'_{Sm})^{\bullet}$

Выражение благодарности: асп. Волкова Н.Е., асп. Иванов И.Л.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А

ЭКСИТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ

Науменко О.В.

Украина, НПУ им. Драгоманова, oksanochka97@gmail.com

Украина, Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, pokutnyi_sergey@inbox.ru

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) большого радиуса $a \gg\gg a_{ex}^0$ (где a_{ex}^0 - боровский радиус экситона в полупроводниковом материале, который содержится в объеме КТ) с удовлетворительной точностью описывались макроскопическими оптическими параметрами (шириной запрещенной зоны, эффективными массами квазичастиц, диэлектрической проницаемостью), которые характеризовали соответствующие полупроводниковые материалы [1-6]. Для описания КТ малого радиуса $a < a_{ex}^0$ необходимо использовать квантово – химические кластерные методы, основанные на микроскопически – статистическом подходе. Наименее исследуемыми является КТ с радиусами a, сравнимыми с боровским радиусом экситона a_{ex}^0. Вопрос о применимости приближения эффективной массы к описанию таких КТ является до сих пор нерешенным [1-6]

В [1-5] рассматривалась простая модель квазинульмерной системы.В объеме КТ двигались электроны *e* и дырка *h* с эффективными массами m_e и m_h (r_e и r_h - расстояние электрона и дырки от центра КТ). Предполагалось также, что зоны электронов и дырок имели параболическую форму. В рамках такой простой модели квазинульмерной системы, энергия взаимодействия электрона *e* и дырки *h*, находящихся в объеме КТ в точках r_e и r_h соответственно, с полем индукцированной этими квазичастицами поляризации имела такой вид [1-6]:

$$U(r_e \quad r_h, a) = -\frac{e^2\beta}{\varepsilon_2 a}\left[\left(\frac{r_e r_h}{a^2}\right)^2 - 2\left(\frac{r_e r_h}{a^2}\right)\cos\theta + 1\right]^{-\frac{1}{2}} - \frac{e^2\beta}{2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)a}\int_0^\infty \frac{dy\left(a^2/r_h y\right)^x \theta\left(y-\left(a^2/r_h\right)\right)}{\left|r_e - y\left(\vec{r_h}/r_h\right)\right|} - \frac{e^2\beta}{2(\varepsilon_1+\varepsilon_2)a}\int_0^\infty \frac{dy\left(a^2/r_e y\right)^x \theta\left(y-\left(a^2/r_e\right)\right)}{\left|r_h - y\left(\vec{r_e}/r_e\right)\right|} \quad (1)$$

где параметр $\beta = ((\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2))$, угол $\theta = \hat{r_e r_h}$, а $\theta(x)$ – функция Хевисайда.

Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния экситона (1s – состояния электрона и 1s – состояния дырки) в КТ радиуса *a* в [4,5] можно записать таким образом:

$$\Psi_0(r_e, r_h, a) = A_{exp}\left(-\frac{\mu(a)}{\mu_0}\frac{r}{a_{ex}^0}\right)\frac{\sin\left(\pi r_e/a\right)}{r_e}\frac{\sin\left(\pi r_h/a\right)}{r_h}\frac{\left(a^2-r_e^2\right)}{a^2}\frac{\left(a^2-r_h^2\right)}{a^2}\frac{r}{a}\frac{\left|\vec{r_e}-\left(a/r_h\right)\vec{r_h}\right|}{a} \quad (2)$$

где переменная $r = |\vec{r_e} - \vec{r_h}|, a\ \mu_0 = \frac{m_e m_h}{(m_e+m_h)}$ и $a_{ex}^0 = \left(\frac{\varepsilon_2 \hbar^2}{\mu_0 e^2}\right)$ - приведенная масса и боровский радиус экситона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью ε_2; эффективная приведенная масса экситона $\mu(a)$ является вариационным параметром. Значение функции $\mu(a)$ и результаты вариационного расчета спектра $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$ основного состояния экситона ($n_e = 1, l_e = m_e = 0;\ n_h = 1, l_h = m_h = 0$) (где n_e, l_e, m_e и n_h, l_h, m_h - главное, орбитальное и магнитное квантовые числа и дырки соответственно в КТ радиуса $a \le 4a_{ex}^0$ получены в [4,5] в условиях экспериментов . Применение нового модифицированного метода эффективной массы позволило получить хорошее согласие спектра экситона $E_{1,0,0;1,0,0}(a)$ со спектром экситона, взятым из экспериментов.

1. Теория экситонов в квазинульмерных полупроводниковых системах (Астропринт:Одесса: 2003).
2. С.И. Покутний, А.П. Шпак, В.Н. Уваров, *Оптика наносистем* (Астропринт:Одесса, 2007).
3. S.I.Pokutnyi, Ukr. J.Phys. Rev., 3; 46 (2006); Progr. Phys. Met. 6, 105 (2005).
4. S.I.Pokutnyi, Semiconductors. 41: 1323 (2007).
5. С.И. Покутнийб УФЖ, 52:881 (2007).
6. S.I.Pokutnyi, Semiconductors. 44: 488 (2010).

Соавтор работы - С. И. Покутний

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Некрасов В.М.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, 1nekrasov@inbox.ru

Теоретически предсказанные независимо друг от друга в начале 70-х годов Е. Осавой [1], Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн [2] фуллерены были открыты в 1985 году Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керлом [3], которые в 1996 году получили нобелевскую премию по химии за это открытие. Но возможность исследовать строение и свойства фуллеренов появились в 1990 году, когда для их получения стали использовать эффективный электродуговой метод синтеза, предложенный В. Крэчмером и Д. Хаффманом [4]. Благодаря этому методу фуллерены вскоре стали доступны для широкого круга ученых, что послужило началом «фуллеренового бума» в научной среде. Тогда же появилась возможность исследований физико-химических свойств высших фуллеренов C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{86}, C_{90} и др., которые также образуются в электродуговом синтезе, но в существенно меньших количествах по

сравнению с фуллеренами C_{60} и C_{70}. Содержание высших фуллеренов в фуллереновом экстракте обычно не превышает нескольких процентов [5, 6] и для получения их в чистом виде используется трудоемкий метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разнообразие высших фуллеренов и их изомеров существенно осложняет процедуру получения чистых соединений. Число изомеров высших фуллеренов удовлетворяющих правилу изолированных пятиугольников [7] быстро возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле фуллерена. При n=78 имеется 5 изомеров, при n=84 – двадцать четыре изомера, а при n=90 их уже 46. Поэтому чистые высшие фуллерены, хотя и являются коммерческим продуктом, но из-за высокой стоимости (1мг фуллерена C_{76} стоит ~ 300$ [8]) недоступны для широкого круга исследователей. Несмотря на трудности, связанные с синтезом высших фуллеренов, эти объекты представляют научный интерес для изучения их физических свойств [9] и реакционной способности [10-12].

В работе исследовано влияние добавок карбоната калия в графитовый электрод и давления гелия на выход высших фуллеренов в синтезируемой саже, а оценка содержания высших фуллеренов проведена с учетом экспериментально установленных коэффициентов экстинкций фуллеренов C_{60}, C_{70} и высших фуллеренов.

Сажу содержащую фуллерены получали испарением композитных графитовых электродов с карбонатом калия в электродуговом реакторе. Использование карбоната калия в виде добавки в графитовые стержни обосновано тем что, в работе [13] отмечается, что присутствие в углеродосодержащей плазме малых количеств примесей с низким потенциалом ионизации, какими в нашем случае являются атомы калия, способствует более эффективному образованию больших углеродных кластеров. Фуллерены из сажи выделяли экстракцией *о*-дихлорбензолом, затем. высаливали ацетоном, отфильтровывали на фильтре с тефлоновым покрытием (0,5 μ PTFE), промывали диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Полученный образец собирали, взвешивали и определяли выход фуллеренового экстракта от веса сажи.

Анализ состава фуллереновых экстрактов проводили методом ВЭЖХ на колонке *Cosmosil Buckyprep* (10×250 мм). В качестве элюента использовали толуол, длина волны УФ- детектора составляла 310 нм. Содержание фуллеренов C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84}, C_{86} в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам путем интегрирования пиков отдельных компонентов с учетом молярных коэффициентов экстинкции фуллеренов C_{60} ($\varepsilon_{310\,нм}$ = 18900 $M^{-1}см^{-1}$), C_{70} ($\varepsilon_{310\,нм}$ = 29500 $M^{-1}см^{-1}$) и суммарного молярного коэффициента экстинкции высших фуллеренов C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84}, C_{86} ($\varepsilon_{310\,нм}$ = 58500 $M^{-1}см^{-1}$) [14]. А количество фуллеренов C_{88}, C_{90}, C_{92}, C_{94}, C_{96} и др. рассчитывалось, как было показано в [14] из условия, что они составляют 1/3 от суммарного содержания всех высших фуллеренов в экстракте.

В таблице представлены результаты по влиянию давления гелия на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов (C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84}, C_{86} и др.) при испарении композитных графитовых электродов с различным содержанием карбоната калия и спектрально чистых графитовых электродов. Из представленных данных видно, что выход высших фуллеренов при испарении композитных электродов с увеличением содержания карбоната калия от 1 до 12 вес.% возрастает и достигает максимума 11.4 % от веса экстракта при 3 вес.% карбоната калия. При этом, что особенно важно, общее суммарное содержание всех фуллеренов изменяется незначительно по сравнению с испарением чистого графита при увеличении карбоната калия до 3 вес.%. Одновременно наблюдается, что содержание в экстракте высших фуллеренов и фуллерена C_{70} возрастают, а фуллерена C_{60} уменьшается. Таким образом, при испарении композитных графитовых электродов, присутствие в дуге атомов калия способствуют образованию высших фуллеренов и подавляет образование C_{60}. Проведен анализ влияния давления гелия на общий выход фуллеренов и высших фуллеренов при испарение композитных электродов с оптимальным содержанием 3 вес.% карбоната калия (см. таблицу). Оптимальным значением давления гелия, при котором содержание высших фуллеренов максимально, равно $2 \cdot 10^4$ Па.

В работе показано, что введение добавок карбоната калия в графитовые электроды позволяет повысить более чем в 3 раза содержание высших фуллеренов в синтезируемой саже по сравнению с использованием чистых графитовых электродов. Эффективное образование высших фуллеренов можно объяснить присутствием в зоне дуги дополнительно положительно заряженных атомов калия и увеличением в 1,5 раза электрической мощности в дуге, требуемой для испарения композитных электродов. Экспериментально установлено оптимальное содержание карбоната калия в композитном электроде, равное 3 вес.% и давление гелия, равное $2 \cdot 10^4$ Па, при котором содержание высших фуллеренов в экстракте максимально и составляет 11.4 вес.%.

Таблица

Выход фуллеренового экстракта и его состав, полученный при различных добавках карбоната калия и давления гелия

Содержание K_2CO_3 в графитовом электроде, вес.%	Давление гелия, 10^4 Па	Выход фуллеренов от веса сажи, %	Состав экстракта, вес.%			
			C_{60}	C_{70}	C_{76}-C_{86}	ΣC_{2n}
0	1.2	10	85.0	11.9	2.1	3.1
1	1.2	7.9	75.0	18.7	4.2	6.3
2	1.2	7.4	72.5	19.6	5.3	7.9
3	1.2	7.4	73.7	16.7	6.4	9.6
3	0.8	5.5	76.7	18.5	3.2	4.8
3	2	6.6	66.7	21.9	7.6	11.4
3	3	5.7	66.9	22.0	7.4	11.1
6	2	5.2	79.1	14.4	4.3	6.5
12	2	5.0	80.6	13.1	4.2	6.3

*ΣC_{2n} – смесь высших фуллеренов C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84}, C_{86}, C_{88}, C_{90} и др.

Благодарности. Автор считает приятным долгом выразить искреннюю признательность к.х.н. Карееву И.Е. и к.т.н. Бубнову В.П. за повседневное руководство, постоянную поддержку и внимание к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-08-00824-а и № 13-03-01291-а).

Список литературы

1. Osawa E., Kagaku (Kyoto), 1970, 25, 854-863.
2. Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г., Докл. АН СССР, 1973, 209 (3), 610-612.
3. Kroto H.W., Heath J.R., O`Brien S.C. et al., Nature, 1985, 318, 162-163.
4. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al., Nature, 1990, 347, 354-358.
5. Елецкий А.В., Смирнов Б.М., УФН, 1995, 165 (9), 977-1009.
6. Sigma-Aldrich. 572497 Aldrich. Fullerene soot (as produced), URL: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572497?lang=en&region=RU.
7. Fowler P.W., Manolopoulous D.E., An Atlas of Fullerens. Clarendon. Oxford., 1995, 392.
8. Sigma-Aldrich. 482951 Aldrich. Fullerene-C76 98%, URL: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/482951?lang=en&region=US.
9. Лобанов Б.В., Мурзашев А.И., ФТТ, 2013, 55 (4), 797-805.
10. Kareev I.E., Popov A.A., Kuvychko I.V. et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 13471-13489.
11. Kareev I.E., Kuvychko I.V., Shustova N.B. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47 (33), 6204-6207.
12. Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И., Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 2009, 50 (6), 411.
13. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К. и др., Письма в ЖТФ, 2003, 29 (22), 10-15.
14. Кареев И.Е., Бубнов В.П., Некрасов В.М., Изв. АН Сер. Хим., 2014. (отправлена в печать)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ОЧИСТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Немзорова М.А.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, nemzorova.m@mail.ru

Углеродные материалы обладают широким комплексом свойств, что обеспечивает их использование во многих областях. Наибольшее внимание уделяется изучению наноструктурных углеродных материалов, которые обладают высокой электропроводностью, удельной поверхностью, механическими свойствами. Их можно рассматривать как эффективный усиливающий и функциональный наполнитель композитов, сорбент, катализатор и носитель катализаторов.

Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой волоконно-трубчатые или нитеподобные, наноразмерные углеродные формирования, на конце которых находится частица катализатора формы близкой к сферической, каплевидной или ромбической. Основным способом получения нановолокон является метод каталитического разложения углеводородов, поскольку он отличается большими выходами, но в материале может содержаться значительное количество катализатора. Частица катализатора может быть диспергирована по оси волокна. Данные включения затрудняют применение нановолкон в некоторых отраслях, а также понижают стоимость и качество УНВ. Частицы катализатора могут быть удалены из материала при помощи различных методов: химической и термической обработок.

Химической обработке и функционализации углеродных нановолокон посвящено много публикаций, однако практически отсутствуют данные об эффективности удаления катализатора из нановолокон. Наиболее важным вопросом является именно подбор оптимальной температуры и времени выдержки УНВ в кислотах и смесях кислот для обеспечения максимальной степени очистки данных материалов. Однако он практически не исследован. Поэтому данная работа является актуальной и требует не меньшего внимания, как и проблема химической функционализации углеродных наноматериалов.

Целью данной работы являлось исследование динамики очистки углеродных нановолокон от остатков катализатора в растворах азотной кислоты.

В задачи работы входило: исследование влияния времени обработки УНВ в растворах азотной кислоты; исследование влияния концентрации азотной кислоты на содержание остаточных включений катализатора в УНВ; установление наиболее эффективных способов и параметров обработки.

Образец гранулированного нановолокнистого углерода марки КВУ-1 измельчали до размера 250 мкм. Далее УНВ обрабатывали в растворах азотной кислоты с различной концентрацией (0,05М – 6М). Смесь УНВ и азотной кислоты перемешивалась при помощи магнитной мешалки при постоянной температуре и постоянной скорости перемешивания. Обработка производилась при 80°С с определенной продолжительностью в диапазоне 2-6 ч.

Существует несколько способов определения количества остаточного катализатора в УНВ после их обработки. В данной работе мы остановились на анализе зольности. Этот метод отличается большей точностью и простотой. Он заключается в непосредственном определении зольности УНВ после их обработки. Следовательно, величина зольности дает практически точную оценку количества катализатора. Зольность определялась в пересчете на абсолютно сухой образец (образец, перед сжиганием высушивался полностью до постоянной массы). Данный показатель определялся с помощью сжигания образца.

Была выявлена зависимость зольности УНВ от концентрации HNO_3 в растворе и продолжительности обработки. На Рис. 1 показано влияние продолжительности обработки УНВ раствором 6М HNO_3 на зольность данного материала.

Из графика можно сделать вывод, что основная стадия очистки материала происходит в начальный период времени (до 3-х часов). Основной темп падения зольности приходится на период времени 3 ч. (в ~2 раза быстрее). При дальнейшей обработке масса образца меняется незначительно, хотя процесс не останавливается. В итоге, за 6 часов окисления УНВ потеряли более 30% зольности. График на Рис.2 показывает зависимость зольности УНВ от концентрации азотной кислоты в растворе. Таким образом, с увеличением концентрации зольность образца повышается.

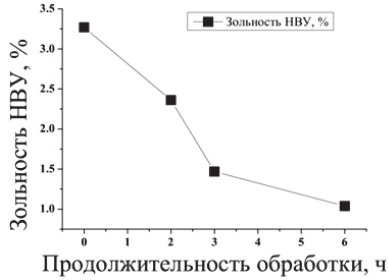


Рис.1. Зависимость зольности нановолокнистого углерода от продолжительности обработки в растворе 6М HNO_3

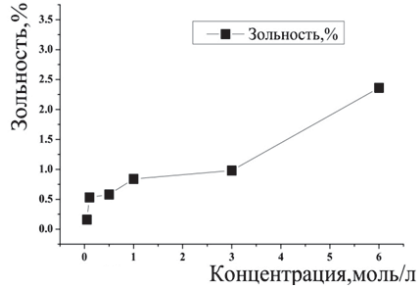


Рис.2. Зависимость зольности нановолокнистого углерода от концентрации HNO_3 в растворе (продолжительность обработки – 2 ч.)

На основании проведённых экспериментов можно сделать следующие выводы:

- ✓ Основная стадия очистки исследуемого материала происходит в начальный период времени (за 3 часа зольность уменьшилась на ~ 45,5%). Использование продолжительности обработки величиной более 3 ч. – нецелесообразно.
- ✓ С уменьшением концентрации окислителя зольность образца понижается. С экономической точки зрения это достаточно выгодно, поскольку снижение концентрации раствора будет существенно удешевлять технологию очистки.
- ✓ Минимальная зольность УНВ (0,16 %) была достигнута для 0,05М HNO_3 с продолжительностью обработки 2 ч.

Выявлено, что на условия очистки УНВ влияют как температурные режимы, так и временно-концентрационные параметры процесса. Кроме того, как показывают результаты эксперимента, высокой степени чистоты углеродных нановолокон можно добиться при небольших концентрациях раствора. Помимо удаления остаточного катализатора, можно получать модифицированный углеродный материал, который можно активно использовать в катализе, электрохимических устройствах и технологии наполненных пластиков.

Исследования в области нахождения наиболее эффективного метода обработки позволят получать более качественные материалы на основе УНВ с улучшенными характеристиками, а также будут способствовать расширению областей их применения.

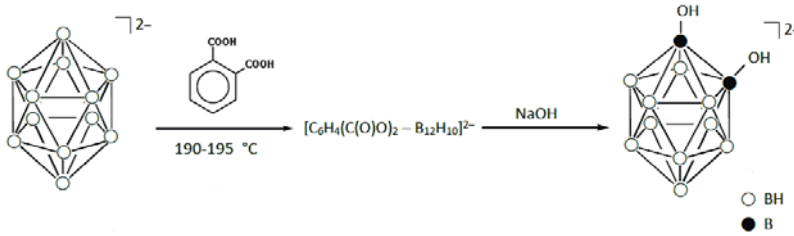
Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Баннову А.Г. за помощь в проведении исследований.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ B–OH

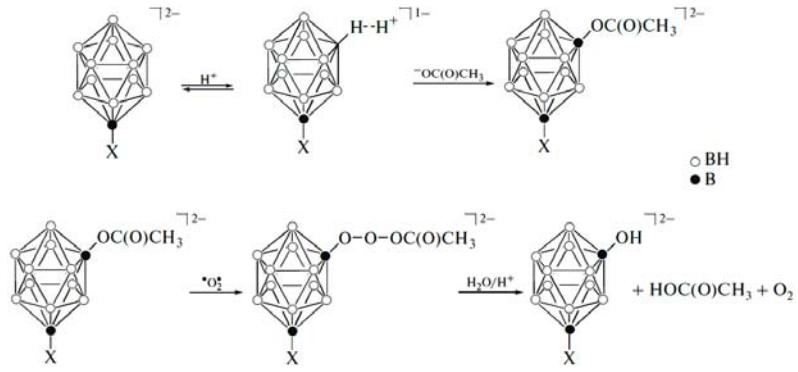
Огарков А.И.

Россия, ИМЕТ РАН, ogarkov_al@rambler.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 °C 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 дигидроксипроизводного. 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 $[B_{12}H_{11}\mathbf{X}]^{2-}$ ($\mathbf{X}$ = 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 $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$ 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 OH-группе.

Автор выражает благодарность научному руководителю академику Солнцеву К.А., а также с.н.с. лаборатории новых технологий керамики 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.

ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $BaCo_{1-X-Y}Y_XMe_YO_{3-d}$

Рудик В.В.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, vika_19_93@mail.ru

Данная работа посвящена изучению кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термомеханических свойств частично замещенных по B- подрешетке кобальтитов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, с $0.1 \le x \le 0.4$, $0.1 \le y \le 0.2$.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 K на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \le x \le 0.4$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $BaCo_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа *Pm3m*.

Для определения возможности замещения кобальта на другие *3d*-переходные металлы, образования твердых растворов $BaCo_{1-x-y}Y_xMe_yO_{3-\delta}$ с $0.1 \le x \le 0.4$, где Me = Fe, Ni, Cu, и установления соответствующих областей гомогенности оксидов методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \le y \le 0.3$ 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 $0.1 \le x \le 0.4$, 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 $0.1 \le x \le 0.2$ область гомогенности сложных оксидов простирается до 0.25, при $0.2 < x \le 0.4$ до 0.05.

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.

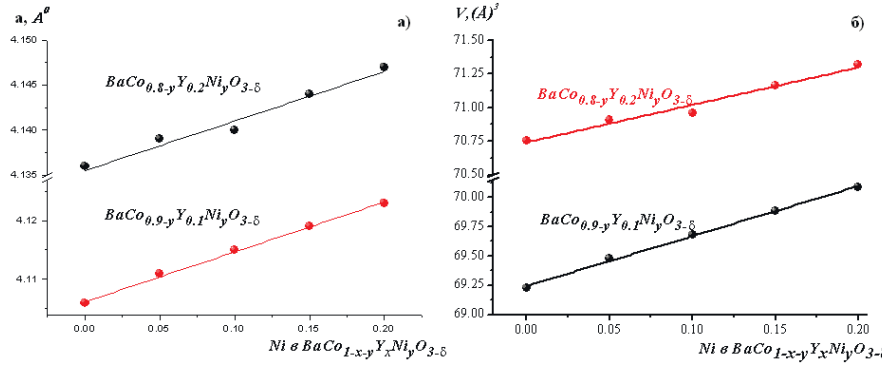


Рис.1. Зависимости параметров элементарных ячеек (а) и объема (б) для $BaCo_{1-y-x}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ от содержания Ni.

Методом термогравиметрического анализа для сложных оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ ($0.1 \le x \le 0.2$, $0.1 \le y \le 0.2$) получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры в интервале 298–1373 К на воздухе. Абсолютные значения кислородной нестехиометрии были определены путем прямого восстановления образцов в токе водорода и йодометрическим титрованием. При постепенном замещении кобальта на иттрий и никель в $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ содержание кислорода в рамках кубической структуры монотонно уменьшается.

В таблице 1 представлены значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$. Из таблицы 1 видно, что данные полученные по различным методикам достаточно хорошо согласуются между собой.

Таблица 1

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии и средняя степень окисления металла для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ на воздухе при 298 К.

x	*y*	3–δ	n	n (Co)*	метод
0.1	0.0	2.53±0.04	3.07	3.07	йодометрическое титрование
	0.05	2.49±0.04	2.98	3.04	
	0.1	2.47±0.01	2.93	3.05	термогравиметрия
		2.45±0.04	2.89	3.00	йодометрическое титрование
	0.15	2.42±0.04	2.82	2.99	
	0.2	2.35±0.01	2.67	2.86	термогравиметрия
		2.36±0.04	2.69	2.89	йодометрическое титрование
0.2	0.0	2.50±0.04	3.00	3.00	йодометрическое титрование
	0.05	2.47±0.04	2.93	3.07	
	0.1	2.43±0.04	2.83	2.94	
	0.15	2.41±0.04	2.78	2.95	
	0.2	2.39±0.04	2.73	2.97	

- степень окисления кобальта в соединениях $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$, рассчитанная из предположения, что весь внедряемый никель находится в степени окисления +2.

Измерения относительного увеличения размера образцов $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ с ростом температуры проводили на дилатометре DIL 402 C в температурном интервале 298 – 1373 К на воздухе со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Изобарические зависимости $\Delta L/L = f(T)$ для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$ были статистически обработаны линейным уравнением в температурном интервале 298 – 1200 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из дилатометрических данных, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения средних коэффициентов термического расширения для $BaCo_{1-x-y}Y_xNi_yO_{3-\delta}$

x	y	ΔT, K	КТР×10^6, K^{-1}
0.0	0.0	298 – 1200	24.14
0.1	0.0	298 – 1200	18.60
	0.1	298 – 600	17.76
		600 – 1300	17.46
	0.2	298 – 600	15.44
		600 – 1300	15.17
0.2	0.0	298 – 1200	17.65
	0.2	298 – 600	15.78
		600 – 1300	15.44

Уменьшение КТР с увеличением содержания иттрия связано с уменьшением количества 3d-металла, имеющего переменную степень окисления. А уменьшение значения КТР с увеличением содержания никеля, может быть связано с лучшей спекаемостью образцов по сравнению с незамещенным составом.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

СКОРОСТЬ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА СПИРТА

Рыбин В.В.

Россия, ФГОУ ВПО «Ульяновский государственный университет», vlad_rib@mail.ru

Каталитический пиролиз спирта представляется перспективным способом синтеза углеродных нанотрубок (УНТ). Наиболее используемый в качестве сырья этанол доступен и безопасен и позволяет получать наноматериал высокого качества с нужной ориентацией на подложке. В качестве катализатора, как правило, выступают порошки на основе железа, никеля или кобальта, а сам процесс пиролиза сводится к последовательности реакций и сопровождается появлением ряда веществ

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2, \quad C_2H_4O \rightarrow CH_4+CO, \quad 2CO \rightarrow C+CO_2.$$

Капельная модель роста нанотрубки рассматривает конденсацию катализатора в металлическую каплю на подложке, вблизи которой и происходит пиролиз углеводорода. Капля насыщается углеродом, что приводит к росту трубки. При этом предполагается наличие градиентов температуры и концентрации углерода внутри металлической частицы, а также образование и последующее разложение карбида металла-катализатора [1]

$$CH_4 + 3Ni \leftrightarrow Ni_3C + 2H_2, \quad 2CO + 3Ni \leftrightarrow Ni_3C + CO_2, \quad Ni_3C \rightarrow 3Ni + C.$$

Рост УНТ обусловлен распадом карбида и встраиванием появившихся атомов углерода в ее структуру. Скорость роста связана с количеством углерода N_C, выделяемого на металлической частице, из которой и происходит рост [2]

$$v_{\text{óîò}} = \frac{dN_C}{dt} = k_C N_{Ni_3C} N_{0C} - e_C^T N_{0C},$$

где k_C – коэффициент захвата атомов углерода, образовавшихся в процессе распада карбида, N_{Ni_3C} – концентрация молекул карбида, N_{0C} – концентрация состояний на конце УНТ, способных захватить атомы углерода, e_C^T – скорость термической эмиссии атомов углерода вглубь частицы катализатора. Вторым слагаемым в этой формуле можно пренебречь, принимая во внимание высокую энергию отрыва атома углерода от графеновой плоскости, т.е. растущей трубки.

Концентрация состояний зависит от типа нанотрубки и принимает значения (9,54 – 12,69) $R_{\text{óîò}}^{-1}$, 10^{27} м$^{-3}$ ($R_{\text{УНТ}}$ – радиус УНТ в нанометрах).

Скорость термической эмиссии углерода с активных состояний УНТ, согласно принципу детального равновесия, равна скорости захвата углерода на эти состояния, и может быть записана

$$e_C^T = k_C N_{0C} \exp(-\frac{h_C}{kT}),$$

где h_C – энтальпия отрыва атома углерода, равна энергии разрыва ковалентной связи атомов графеновой плоскости.

Коэффициент захвата k_C должен учитывать диффузионную и реакционную его стадии. Первая связана с диффузией атома углерода к частице катализатора, вторая – с преодолением потенциального барьера на границе катализатор–газовая фаза. Поскольку указанные стадии протекают последовательно, кинетический коэффициент принимает вид

$$k_C = \frac{V}{\tau_C^{\text{äèôô}} + \tau_C^{\text{ðåàê}}},$$

где V – единичный объем, $\tau_C^{\text{äèôô}}$ и $\tau_C^{\text{ðåàê}}$ – среднее время диффузии атома углерода к УНТ и присоединения к ней соответственно. Время диффузии может быть найдено с применением уравнения Смолуховского $V = 4\pi R_{\text{ÓÍÒ}} D_C \tau_C^{\text{äèôô}}$, а время реакции – из соотношения

$$V = 2\pi R_{\text{ÓÍÒ}} D_C \exp(-\frac{h_{C\text{ÓÍÒ}}}{kT})\tau_C^{\text{ðåàê}},$$

где $h_{\text{СУНТ}}$ – энтальпия реакции присоединения атома углерода к нанотрубке. Выражение для k_C

$$k_C = \frac{4\pi R_{\text{ÓÍÒ}} D_C}{1 + 2\exp(\frac{h_{C\text{ÓÍÒ}}}{kT})}.$$

Последняя формула применима и для описания образования карбида

$$k_{Ni_3C} = \frac{4\pi R_a D_C}{1 + 2\exp(\frac{h_{C-Ni_3C}}{kT})}.$$

Здесь R_a – среднее расстояние между частицами в расплаве катализатора, h_{C-Ni_3C} – энтальпия реакции образования карбида.

Анализ выражения для коэффициента k_C позволяет сделать вывод о наличии двух частных случаев, определяемых значением экспоненциального слагаемого в знаменателе. В одном случае скорость роста лимитируется диффузией атомов углерода, в другом – высотой потенциального барьера, препятствующего присоединению атома к растущей УНТ.

Концентрация молекул карбида может быть найдена, как решение кинетического уравнения, описывающего процесс его образования из атомов металла и углерода

$$\frac{dN_{Ni_3C}}{dt} = k_{Ni_3C} N_{Ni} n_C - e^T_{Ni_3C} N_{Ni_3C},$$

где k_{Ni_3C} – коэффициент захвата атомов углерода частицами металла с образованием карбида, $e^T_{Ni_3C}$ – скорость распада карбида, N_{Ni} и n_C – концентрации никеля и свободного углерода в расплаве соответственно.

Скорость распада карбида может быть задана выражением, аналогичным скорости термической эмиссии углерода с активных состояний УНТ

$$e^T_{Ni_3C} = k_{Ni_3C} N_{Ni} \exp(-\frac{h_{Ni_3C}}{kT}),$$

где h_{Ni_3C} – парциальная энтропия распада карбида (теплота плавления), приходящаяся на один атом.

Концентрацию атомов углерода в расплаве можно найти, решив уравнение диффузии для одномерного случая и предполагая, что атом в среднем диффундирует на расстояние равное радиусу кластера

$$n_C = n_C(0)\exp(-\frac{r_k}{L_C})erfc(\frac{r_k}{2\sqrt{D_C t}}).$$

В последнем выражении $n_C(0)$ – равновесная растворимость углерода в никеле, определяемая по равновесной диаграмме состояния, r_k – радиус кластера катализатора, а параметр L_C равен

$$L_C = \sqrt{\frac{D_C}{k_{Ni_3C} N_{Ni}}}.$$

Функция ошибок быстро приближается к 1 с течением времени, через одну секунду от начала движения частиц ей можно пренебречь.

Решение указанного выше кинетического уравнения определят концентрацию молекул карбида

$$N_{Ni_3C} = \frac{k_{Ni_3C} N_{Ni}}{e^T_{Ni_3C}} n_C [1 - \exp(-e^T_{Ni_3C} t)].$$

Итоговое выражение для скорости роста УНТ принимает следующий вид

$$v_{\acute{o}\acute{l}\acute{O}} = k_C N_{Ni_3C} N_{0C} = 4\pi R_{\acute{O}\acute{l}\acute{O}} D_C N_{0C} n_C(0) \exp(-\frac{r_k}{L_C}) \exp(\frac{h_{C-Ni_3C}}{kT})[1 - \exp(-e^T_{Ni_3C} t)]$$

и может быть использовано для оценки скорости роста УНТ произвольного радиуса в условиях каталитического пиролиза спирта.

Благодарности: автор благодарен д.ф.-м.н., проф., зав. каф. Инженерной физики УлГУ Булярскому С.В. за ценные замечания и обсуждение результатов в процессе выполнения работы.

Литература

1. P.K. de Bokx, A.J.H.M. Kock, E. Boellaard, W. Klop, J.W. Geus The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts: I. Thermodynamics. // Journal of Catalysis. –1985.–V.96.–P. 468-480.

2. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение: моногр./Булярский Сергей Викторович.– Ульяновск: Стержень,2011.-478 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Садыков Х.А.

Россия, НИИ физики Южного федерального университета, hizir-2010@mail.ru

В большинстве современных сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ), серийно освоенных мировой практикой и использующихся в твердотельной электронике, основу составляют свинецсодержащие сложные оксиды. Соединения свинца относятся к ядам с кумулятивным действием, накопление которых в организме оказывает отравляющее воздействие на человека, приводя к поражению практически всех жизненно важных органов: центральной и периферической нервной системы, крови, кожи и т.д. На сегодняшний день антропогенная эмиссия свинца многократно превысила природную, что в недалёком будущем может привести к экологической катастрофе. В связи с этим актуальным становится исключение агрессивных элементов из состава СПКМ.

Однако разработанные на сегодняшний день бессвинцовые СПКМ обладают параметрами, значительно уступающими свойствам твёрдых растворов (ТР) цирконата-титаната свинца (ЦТС). В связи с вышеизложенным представляется актуальным проведение работ по поиску бессвинцовых материалов, в перспективе полностью заменяющих ЦТС составы.

В качестве объектов исследования были выбраны ТР на основе бинарных систем $(Na,Li)NbO_3$ и $(Na,K)NbO_3$. Модификаторы: MnO_2, CuO и NiO, - вводились сверх стехиометрии в количествах 1, 2 и 3 масс. %. Синтез осуществлялся в две стадии: $T_{синт.1,2}$ = (850 ÷ 870)°С в течение $\tau_1 = \tau_2 = 6$ часов. Спекание - $T_{сп.}$ = (1150 ÷ 1200)°С (в зависимости от состава) в течение 1 часа. Измерения электрофизических параметров ТР проводились в соответствии с ОСТ 11 0444-87. Температуру Кюри, ТК, определяли на основе термочастотных измерений проведенных с помощью прецизионного LCR-метра Agilent E4980A.

В ходе работы были получены материалы с высокой скоростью звука (для толщинной моды колебаний частотная постоянная N_t = 3000 кГц·мм, т.е. $V^3_Д$ = 6000 м/с), определяющая высокочастотный (ВЧ) диапазон эксплуатации преобразователя, а также позволяющая получать заданную частоту на менее тонких пластинах, что упрощает технологию изготовления ВЧ-устройств за счет возможности увеличения их резонансных размеров (это, в свою очередь, выгодно и с точки зрения уменьшения емкости преобразователя); с низкой плотностью (4,5 г/см^3), приводящей, с одной стороны, к значительному снижению веса изделий, а с другой – к уменьшению акустического импеданса ($Za = \rho V^3_Д = 27 \cdot 10^6$ кг/м^2·с (27 mrayl), что необходимо для согласования с акустической нагрузкой в устройствах, где весовые характеристики являются решающими; с очень низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon^T_{зз}/\varepsilon_o < 100$), что немаловажно для электрического согласования с генератором и нагрузкой; с повышенным толщинным коэффициентом электромеханической связи (K_t = 0,48÷0,51), характеризующим эффективность работы преобразователя в эхо-режиме и режиме приема; с достаточной анизотропией пьезосвойств (K_p = 0,25÷0,30; K_t/K_p ›› 2), что позволяет улучшить отношение сигнал/шум и упростить технологию, исключив операцию резки материала на субэлементы); с низкими диэлектрическими – tgδ' и умеренными механическими – $1/Q_M$ потерями, что

важно для получения коротких импульсов и равномерных амплитудно-частотных характеристик. Кроме того, установлено, что воспроизводимость свойств разработанных ниобатных керамик не уступает ЦТС-материалам и значительно превосходит воспроизводимость параметров материалов на основе титаната- и метаниобата свинца.

Полученные результаты делают возможной замену целого ряда групп известных свинецсодержащих материалов: устойчивых к электрическим и механическим воздействиям для работы в силовых режимах в пьезотрансформаторах, пьезодвигателях, ультразвуковых излучателях, генераторах высокого напряжения; обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, применяемых в приёмных устройствах - гидрофонах, микрофонах, сейсмоприёмниках; высокочувствительных, используемых в акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах; анизотропных, применяемых для неразрушающего контроля деталей и механизмов, а также в приборах медицинской диагностики.

Автор благодарит за помощь в проведении исследований и их обсуждении Шилкину Л.А, Резниченко Л.А., Сорокун Т.Н.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕТИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА

Сипягина Н.А.

Россия, Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, dolmatin_89@mail.ru

Аэрогели представляют собой класс уникальных твердых мезопористых материалов с размером частиц в диапазоне 2-5 нм, обладающих очень низкой плотностью (до 3-х кг/м^3), высокими пористостью и удельной площадью поверхности (достигает 1000 м^2/г и более).

Аэрогели получают золь-гель методом с последующей сушкой в растворителе при температуре выше критической. Главными недостатками аэрогелей являются неустойчивость к действию влаги и невысокая механическая прочность.

Существует несколько подходов к повышению гидрофобности аэрогелей. Один из них - это использование метилтриметоксисилана в качестве исходного соединения для синтеза аэрогелей. Интересно отметить, что аэрогели, полученные из метилтриметоксисилана, обладают гидрофобностью и высокой эластичностью при сохранении высокой удельной площади поверхности и низкой плотности. Кроме того, эти аэрогели оказались прекрасными сорбентами для органических растворителей, что может быть использовано при ликвидации разливов нефти.

Настоящая работа направлена на изучение влияния условий синтеза на свойства аэрогелей на основе метилтриметоксисилана. Оказалось, что растворитель влияет на свойства аэрогелей как на стадии суперкритической сушки, так и на стадии гелирования, причем замена растворителя приводит к изменению удельной площади поверхности до 10 раз. Представленные в данной работе данные свидетельствуют о том, что эластичность аэрогелей на основе метилтриметоксисилана определяется не только химическим составом, но и методом синтеза. При сверхкритической сушке в разных растворителях эластичность аэрогелей меняется. Также, в зависимости от количества взятой воды, аэрогель может быть пластичным или хрупким. Применяемый для гелирования катализатор не оказывает существенного влияния на свойства аэрогелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы: «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» на 2014 год.

Автор выражает признательность научному руководителю, проф. Лермонтову С.А. за помощь в подготовке тезисов.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ ФОРМ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Спиридонов А.М.

Россия, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, spalmik@mail.ru

Технология создания полимерных композиционных материалов предполагает введение в качестве наполнителей структурно-активных добавок, обладающих развитой удельной поверхностью. Такой прием позволяет регулировать функциональные свойства композиций для эксплуатации в различных условиях, в том числе, при экстремально низких температурах.

В качестве модификаторов различных полимерных матриц часто используют слоистые и каркасные природные минералы, в том числе, природные и синтетические цеолиты. Структурной единицей цеолита является кремне- или алюмокислородный тетрадр, у которого вершина (атом кислорода) является общей для двух других тетраэдров. Такая система алюмокремнекислородных тетраэдров образует каркас с развитой системой пор и каналов, которая обусловливает развитую удельную микропористость цеолитов. Этим оправдана привлекательность их использования в качестве наполнителей полимеров.

Исследования цеолитов [1-3] показывают высокую чувствительность их структуры на изменение химического состава, вызванного химическими и механохимическими воздействиями. Один из химических способов воздействия – декатионирование – является достаточно распространенным способом регулирования свойств цеолитов. В практическом плане детальная информация о структурных характеристиках декатионированных форм цеолитов необходима для получения как представлений о механизмах этого процесса, так и достижения оптимальных результатов использования модифицированных цеолитов в различных областях науки и техники.

Так как практическое применение цеолитов обусловлено в значительной мере особенностью их сорбционных свойств, то актуальным является их изучение в декатионированных формах.

Для осуществления поставленной цели нам следует решить следующие задачи:

1) получение декатионированных форм цеолита различными методами (обработки кислотная, щелочная, под действием ЭДТА);

2) оценка степени декатионирования по данным ИК-спектроскопии;

3) характеристика модифицированных образцов по данным порошковой дифрактометрии;

4) описание структурных метаморфоз, произошедших в цеолитном каркасе в процессе декатионирования, по данным ЯМР-спектроскопии твердого тела;

5) оценка сорбционных свойств полученных модификаций.

Таким образом, планируемыми исследованиями необходимо выяснить:

1) химизм процессов декатионирования различными реагентами;

2) описание структуры цеолитного каркаса полученных декатионированных форм путем анализа и обработки их ИК-, ЯМР-спектров и рентгенограмм;

3) влияние физико-химических условий декатионирования на сорбционные свойства декатионированных форм.

Литература

1. Hermann K. Beyer. Dealumination Techniques for Zeolites // Molecular Sieves. – Vol. 3. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. – 2002. – P. 203-255

2. Hubert Koller and Mark Weiß. Solid State NMR of Porous Materials // In: Solid state NMR. – Ed. Jerry C.C. Chan. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. – 2012. – P. 189-228.

3. Carlos de las Pozas, Waclaw Kolodziejski, Rolando Roque-Malherbe. Modification of clinoptilolite by leaching with orthophosphoric acid // Microporous Materials. – 1996. – №5. – P 325-331.

Автор выражает искреннюю благодарность доценту М.Д. Соколовой, д.т.н., под руководством которого будет выполняться данная работа, а также научным сотрудникам А.Г. Аргуновой, А.Л. Федорову, В.В. Корякиной, Л.А. Никифорову, коллективу лабораторий материаловедения, техногенных газовых гидратов Института проблем нефти и газа СО РАН, кафедры Высокомолекулярных соединений и органической химии Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова за готовность принять участие в экспериментах и обсуждении ожидаемых результатов.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИФТОРИДА $Ba_3In_2O_5F_2$

Тарасова Н.А.

Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Natalia.Tarasova@urfu.ru

Оксифториды представляют собой обширный класс соединений, свойства которых активно изучаются специалистами по физико-химии твердого тела. Существуют исследования, описывающие фторсодержащие соединения как сверхпроводники, диэлектрики, пьезоэлектрики. Известны материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, а также каталитическими и фотокаталитическими свойствами. Однако на сегодняшний день данные о получении перовскитоподобных оксифторидов, обладающих протонной проводимостью, немногочисленны.

В литературе описан класс оксифторидов $AX(ABX_3)$, характеризующихся структурой Руддлесдена-Поппера и относящихся к структурному типу K_2NiF_4 (рис.1). Данные фазы состоят из двумерных слоев октаэдров толщиной в одну элементарную ячейку, отделенных друг от друга слоями каменной соли. В полученной структуре атомы B имеют такое же окружение, как в перовските - 6 анионов в виде октаэдра, а координация атома A уменьшается с 12 (структура перовскита) до 9. Одним из примеров подобных соединений является $Ba_3In_2O_5F_2$, в котором один из апикальных анионов O^{2-} замещен на фторид-ион F^-. При этом квадратные пирамиды InO_5 разделены слоями BaF.

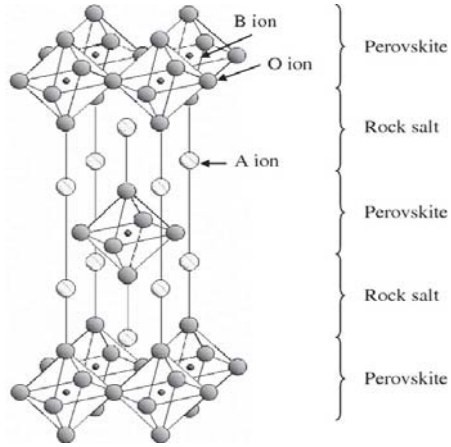


Рис.1. Изображение однослойной перовскитоподобной структуры Руддлесдена-Поппера $AX(ABX_3)$

В данной работе методом твердофазного синтеза получен оксифторид $Ba_3In_2O_5F_2$, однофазность подтверждена рентгенографическими исследованиями. Установлено, что образец характеризуется тетрагональной симметрией, пространственная группа I4/mmm. Методом термогравиметрии исследована возможность поглощения воды из газовой фазы. Проведено исследование температурных зависимостей общей проводимости в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $pH_2O=3.5\cdot10^{-5}$атм, влажная атмосфера $pH_2O=2\cdot10^{-2}$ атм).

Автор признателен д.х.н., профессору Анимице И.Е. за постановку задачи и помощь в обсуждении ее результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ»

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$

Телегин С.В.

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

Двойные кобальтиты со слоистой структурой $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент) интенсивно исследуются в настоящее время. Они обладают рядом необычных физических свойств и имеют богатую фазовую диаграмму, что обусловлено сложной взаимосвязью между зарядовой, спиновой и орбитальной степенями свободы ионов кобальта. Кроме того, соединения $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ являются перспективными в качестве сенсоров, катализаторов или катодных материалов для твердооксидных топливных элементов.

Цель работы: получение новой информации об электронной структуре и свойствах соединения $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$. Для этого был выращен монокристалл $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$, проведена его структурная и элементная аттестация и исследованы электрические свойства в широком температурном диапазоне от 19 до 1373 К.

Монокристалл $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$ был выращен методом бестигельной зонной плавки [1]. Чистоту соединения контролировали рентгенофазовым анализом на дифрактометре Equinox 3000 (Inel, France) и элементным анализом на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Дифрактограмма $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$ проиндексирована в

пространственной группе Pmmm с параметрами элементарной ячейки: a = 3.880 Å, b = 7.814 Å, c = 7.531 Å.

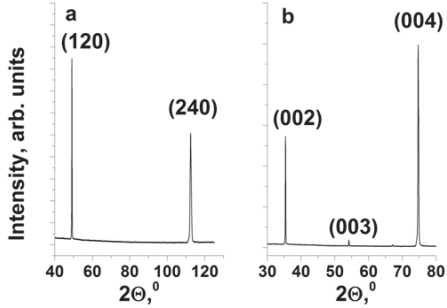


Рис. 1. Дифрактограммы, снятые с плоскостей параллельной (a) и перпендикулярной (b) направлению роста кристалла $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$

Измерения электросопротивления выполнены на монокристалле $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$, ориентированном вдоль направления [120], от 19 до до 1373 K (рис. 2).

Зависимость lg ρ(T) во всем исследуемом температурном интервале является типичной для двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{5.5}$ (Ln = Gd, Eu) [2].

Видно, что при температурах от 19 до 723 K температурная зависимость электросопротивления имеет «полупроводниковый» вид, т.е. сопротивление убывает с ростом T. В высокотемпературной области свыше 723 K вид зависимости lg ρ(T) изменяется на «металлический», т.е. электросопротивление растет с увеличением температуры. По-видимому, в различных температурных интервалах имеют место различные механизмы проводимости.

Согласно [3], в таких материалах в области низких температур может реализоваться моттовская модель электропроводности, что проявляется в виде экспоненциальной зависимости сопротивления с показателем $T^{-1/4}$. На рис. 2 (вставка 1) в координатах lg ρ = f($T^{-1/4}$) представлены результаты наших исследований. Видно, что при температурах от 30 до 185 K зависимость lg ρ = f($T^{-1/4}$) имеет линейный вид.

Скачок на зависимости lg ρ(T) при T ~ 350 K связан с фазовым переходом изолятор-металл [4].

В высокотемпературной области увеличение температуры ведет к уменьшению доли дырочной проводимости и увеличению доли ионной составляющей проводимости, согласно следующей квазихимической реакции:

$$O_O^{\times} + 2h^{\bullet} \Leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2(g),$$

где $O_O^{\times}$ - ион кислорода, $h^{\bullet}$ - электронная дырка, $V_O^{\bullet\bullet}$ - вакансия кислорода.

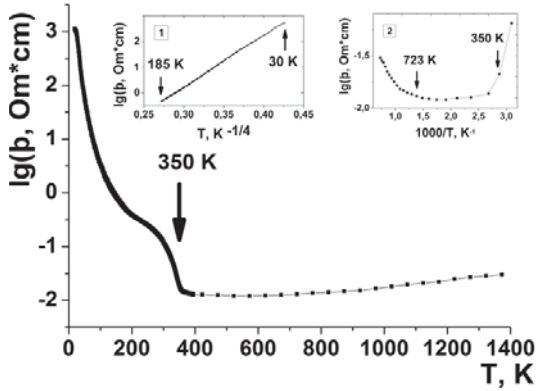


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления монокристалла $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$ в координатах lg ρ = f(T). На вставке 1 представлена зависимость lg ρ = f($T^{-1/4}$), соответствующая моттовской модели электропроводности. На вставке 2 приведена зависимость lg ρ = f(1000/T).

При T ~ 723 K происходит фазовый переход и элементарная ячейка превращается из орторомбической Pmmm в тетрагональную P4/mmm [4]. На зависимости lg ρ(1000/T) данный фазовый переход сопровождается изменением угла наклона (рис. 2. вставка 2). Мы предполагаем, что в высокотемпературной области зависимость lg ρ(T) может быть описана моделью прыжкового характера переноса заряда полиронами малого радиуса.

В ходе работы была изучена зависимость электросопротивления от температуры в интервале 19 K – 1373 K для монокристалла $EuBaCo_{1.9}O_{5.4}$ в направлении [120]. Установлены области с электропроводности с «полупроводниковым» и «металлическим» характером проводимости. Предложены наиболее вероятные модели электропроводности, которые согласуются с полученными данными.

Благодарности: Автор выражает благодарность С.В. Наумову, В.В. Марченкову, Д.С. Цветкову, C.P. Yang, D.W. Shi за помощь в работе.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ 14-02-00432 и УрО РАН 14-2-НП-247.

[1] С.В. Телегин, сборник тезисов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", г. Москва, 213-214 (2013)

[2] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, et. al. Journal of Solid State Chemistry 142, 247-260 (1999)

[3] Z.H. Zhou, S. N. Barilo, R.P. Guertin, et. al. Physical Review B 70, 024425 (2004)

[4] A. Tarancyn, D. Marrero-Lypez, J. Peca-Marthnez, et. al. Solid State Ionics 179, 611–618 (2008)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Тепанов А.А.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, atepanov@inbox.ru

Последние несколько десятилетий отмечены значительным вниманием исследователей к изучению поверхностей благородных металлов, в частности, серебра и золота, ввиду повышенной SERS-активности наночастиц этих материалов, закрепленных на минеральном носителе (SiO_2, Al_2O_3). Альтернативный традиционному методу вакуумного напыления металла способ нанесения наночастиц серебра, предложенный в данной работе, состоит в сорбции наночастиц серебра, стабилизированных поверхностно-активными веществами, из аквазолей на поверхность кремния с привитым тонким слоем активных NH_2- или SH-групп.

Систематическое изучение условий получения плотного слоя частиц серебра показало, что в отсутствие коагулирующих веществ сорбция металла из аквазолей, стабилизированных цитратом натрия, додецилсульфатом натрия (SDS), натриевой солью сульфоэтоксилата додеканола (SLES), α-олефинсульфонатом натрия (AOS), хлоридом дидецилдиметиламмония («Arquad 2.10-80»), хлоридом бензилдиметил[3-(миристоиламино)-пропил]аммония («Мирамистин»), моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана («Tween-80»), алкилполигликозидом (АПГ 0810), полиакриловой кислотой (ПАК), полигексаметиленбигуанидом (PHMB), полигексаметиленгуанидином (PHMH), на активные NH_2- и SH-группы на поверхности Si протекает лишь в незначительной степени, что объясняется устойчивостью стабилизирующего слоя наночастиц, препятствующей их взаимодействию с подложкой. При добавлении коагулянтов – солей (KCl, Na_3PO_4) или изопропилового спирта – к модифицирующему раствору агрегативная устойчивость аквазоля нарушается, и на поверхности подложки формируются агрегаты частиц металла. Таким образом, получение равномерного плотного слоя частиц серебра требует одновременно нарушения агрегативной устойчивости золя и дополнительной дезагрегации. Так, на рис. 1 показаны данные SEM слоев наночастиц серебра на NH_2-модифицированной поверхности кремния, полученных из аквазолей, стабилизированных алкилполигликозидом (АПГ 0810), в присутствии 4,56 M KCl. Сорбция частиц проводилась при ультразвуковой обработке (рис.1б) и без нее (рис.1а).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ультразвуковая обработка препятствует образованию агрегатов частиц, которые всегда формируются при добавлении коагулянтов. Результирующее влияние этих факторов приводит к закреплению на поверхности кремния равномерного слоя частиц серебра. Описанный подход был применен к сорбции наночастиц с различным зарядом поверхности, стабилизированных вышеуказанными поверхностно-активными веществами; показано, что плотность формирующихся при ультразвуковой обработке слоев определяется прежде всего агрегативной устойчивостью модифицирующей дисперсии.

Благодарности.

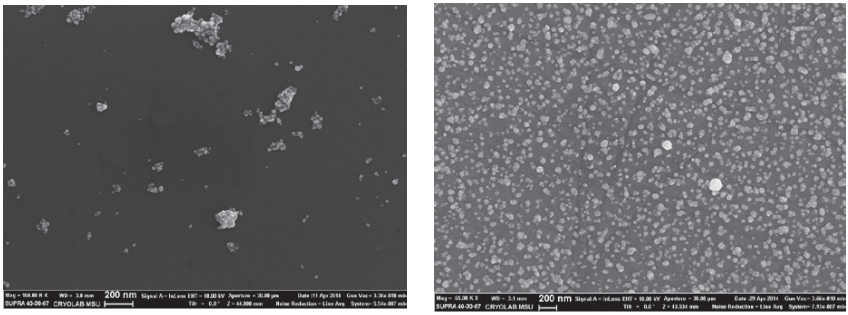


Рис. 1. Картина SEM слоя наночастиц серебра на NH_2-модифицированной поверхности Si, полученного из аквазолей, стабилизированных алкилполигликозидом (АПГ 08-10), с добавкой KCl: а) без обработки ультразвуком, б) при обработке ультразвуком

Выражаю благодарность своему научному руководителю к.х.н., н.с. Кудринскому А.А. за помощь в подготовке тезисов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК In_2S_3 и In_2Se_3 И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ

Туленин С.С.

Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, stast1989@mail.ru

Благодаря уникальным электрофизическим свойствам халькогениды индия нашли широкое применение в микро- и оптоэлектронике в качестве детекторов ядерного излучения, полупроводниковых диодов, микроволновых защитных покрытий. Тонкие пленки трехкомпонентных соединений на основе халькогенидов индия $CuInSe_2$ и $CuInS_2$, являются перспективными материалами для преобразователей солнечного излучения. Особый интерес для получения подобных материалов представляет метод гидрохимического осаждения, который прост в аппаратурном оформлении, экономически выгоден, позволяет получать слои на подложках из различных материалов при низких температурах (менее 100 °C).

Благодаря ранее предложенной методике определения граничных условий формирования твердых фаз халькогенидов металлов в присутствии комплексообразующих агентов при использовании различных халькогенизаторов, в значительной степени упрощается подбор состава реакционной смеси и условий осаждения [1]. Вместе с тем проведение расчета позволяет определить граничные условия образования фазы гидроксида металла, которая является устойчивой в случае индия. Значительно уточняет условия образования твердых фаз проведение потенциометрического титрования раствора соли металла, которое согласно [2] позволяет учитывать образование комплексных соединений, присутствующих в пренебрежимо малых концентрациях, но, тем не менее, оказывающих влияние на процесс осаждения. Это позволяет повысить точность расчета особенно для определения условий осаждения тонких пленок.

Для выявления граничных условий гидрохимического осаждения In_2S_3 и In_2Se_3 находилась концентрационная область соли металла в зависимости от pH реакционной смеси. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в двух многокомпонентных системах: хлорид индия - гидроксид натрия - тиокарбамид и хлорид индия - гидроксид натрия - селенокарбамид. Потенциометрическое титрование в работе проводилось по общепринятой методике с использованием 0,100 – 0,0001М растворов соли индия $InCl_3$ квалификации ч.д.а. и растворов щелочи NaOH (ч.д.а.) с использованием pH-метра ЭКСПЕРТ. Обработка результатов титрования осуществлялась при помощи программного пакета EQ-5.

Осаждение пленок селенида индия проводили на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1 из реакционной смеси, содержащей хлорид индия $InCl_3$, гидроксид натрия NaOH, селенокарбамид $CSeN_2H_4$, в интервале температур 343−353 K в стеклянных герметичных реакторах. Реакторы помещались в термостат ТС-ТБ-10 с точностью поддержания температуры ± 0,1°.

Время осаждения пленок составляло 120 минут. Толщины пленок определялись с использованием микроинтерферометра МИИ-4М.

Реакцию образования сульфида (селенида) индия при использовании в качестве халькогенизатора тио(селено)карбамида можно представить в следующем виде:

$$2In^{3+} + 3CS(Se)N_2H_4 + 6OH^- = In_2S(Se)_3 + 3H_2CN_2 + 6H_2O, \quad (1)$$

За условие образования твердой фазы селенида металла принималось равенство его произведения растворимости ионному произведению незакомплексованных ионов металла и серы (селена) в растворе, при этом важным являлся обратимый характер гидролитического разложения тио(селено)карбамида. Для нахождения минимально необходимых концентраций соли индия в зависимости от pH среды (на примере сульфида индия) в реакционной смеси было использовано следующее уравнение с использование необходимых термодинамических констант:

$$pC_H = \frac{1}{2}pПР_{In_2S_3} - p\alpha_{In^{3+}} - \frac{3}{2}\left(pk_{H_2S} - 2pH_H + \frac{1}{2}pK_C + \frac{1}{2}p[CSN_2H_4]_н + \frac{1}{2}p\frac{\beta_н}{\beta_S}\right), \quad (2)$$

Так, например, синтез In_2S_3 потенциально возможен в интервале pH = 3,0-14,0 предположительно как результат сульфидизации образовавшегося гидроксида. Из полученных результатов можно сказать, что образование как сульфида, так и селенида индия в исследуемых системах протекает в условиях соосаждения с халькогенидной фазой его гидроксида. Так, например, синтез In_2S_3 потенциально возможен в интервале pH = 3,0–14,0 предположительно как результат сульфидизации образовавшегося гидроксида. Известно, что присутствие гидроксидной фазы на начальной стадии процесса в целом положительно сказывается на адгезии пленок сульфидов металлов к подложке при гидрохимическом осаждении, а оптимальными значениями pH процесса, как правило, считаются величины вблизи границы образования фазы гидроксида металла. Однако высокая устойчивость гидроксокомплексов индия и широкая область pH осаждения $In(OH)_3$ затрудняет выбор условий осаждения In_2S_3 и In_2Se_3. Это вызывает необходимость оптимизации диапазона pH их образования за счет проведения потенциометрического титрования растворов соли индия.

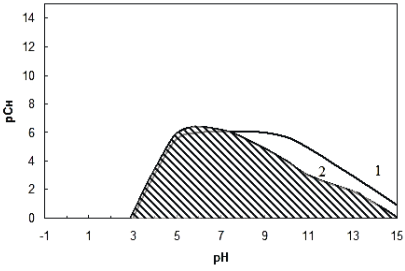


Рис. 1.

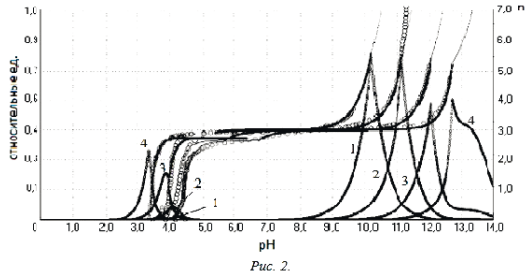


Рис. 2.

На рис. 2 представлены сводные данные потенциометрического титрования и рассчитанные скорости превращения соли индия при различных ее концентрациях (от 0,0001 М - кривая 1 до 0,1 М - кривая 4). Стоит отметить, что в исследуемой системе образуется несколько твердых фаз. Переход одной в другую наблюдается в виде изломов на кривой остаточной концентрации и в виде ступени на кривой потенциометрического титрования. При увеличении концентрации In(III) начало кривой потенциометрического титрования сдвигается в область меньших значений pH, что связано с процессом гидролиза. Также видно, что проекция плато на ось ординат соответствует $n_{OH^-} = 3,0$. Это свидетельствует о том, что из раствора в области существования плато в осадок выделяется соединение состава $In(OH)_3$. При увеличении концентрации In(III) конечная часть плато при $n_{OH^-} = 3,0$ сдвигается в область более высоких значений pH раствора, характеризуя увеличение области формирования осадка $In(OH)_3$. В целом область формирования твердой фазы $In(OH)_3$ находится в диапазоне pH ≈ 7 ÷ 9, но с увеличением концентрации соли индия она постепенно сдвигается к pH = 12. При pH ≈ 4 для концентраций соли индия 0,01 и 0,1 моль/л начинается область формирования соединения с $n_{OH^-} \approx 2,75$; которая продолжается до pH ≈ 6,5. Это говорит о выделении соединения предположительного состава $In_x(OH)_{2,75x}Cl_{0,25x}$. Вместе с этим при более низких концентрациях индия 0,0001 и 0,001 моль/л в диапазоне pH = 4,5 ÷ 6,5 существует область с $n_{OH^-} \approx 2,55$, что соответствует соединению состава $In_x(OH)_{2,55x}Cl_{0,45x}$. Таким образом, можно сделать вывод, что с увеличением

концентрации соли индия область формирования твердой фазы расширяется. Начало области формирования гидроксида индия сдвигается в область более высоких значений pH раствора. Как правило, область формирования нейтрального гидроксокомплекса индия заканчивается при pH≈13. Из полученных данных и построенных зависимостей оптимальными для синтеза селенида и сульфида индия следует считать интервалы pH = 3,0–4,5 и pH = 9,0–14,0.

Полученные результаты были использованы для формирования реакционной смеси для осаждения селенида индия. На ситалловых подложках при pH=11,0 были получены слои In_2Se_3 толщиной 100-200 нм, сформированные из агрегатов размером 30-70 нм. Можно предположить, что процесс зарождения пленки селенида имеет гомогенный характер, но требует дополнительных условий.

Выражаю благодарности научному руководителю проф., д.х.н. Маркову В.Ф., научным консультантам проф., д.х.н. Маскаевой Л.Н. и проф., д.х.н. Юсупову Р.А., РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 14-03-00121).

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. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. // Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С.2395.

ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ CDS – PBS С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННООБМЕННОГО СИНТЕЗА

Форостяная Н.А.

Россия, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, natal-ku8@yandex.ru

В последнее время большое внимание уделяется исследованию тонкопленочных структур с $p - n$ переходом в системе CdS – PbS для создания солнечных элементов . Оба индивидуальных сульфида являются весьма чувствительными к солнечному излучению. Тройные соединения на основе сульфидов свинца и кадмия в форме тонких пленок привлекают к себе особое внимание вследствие возможности их практического применения в оптоэлектронике, солнцезащитных покрытиях, газовых и жидкостных сенсорах, фотоэлектрических солнечных элементах.

Одним из путей изменения состава, структуры и свойств пленок сульфидов металлов, и как следствие, возможного формирования твердого раствора, является модификация поверхности тонкой пленки халькогенида металла путем выдержки ее в растворе соли другого металла [1,2].

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось изучение физико-химических закономерностей получения тонких пленок на основе сульфидов кадмия и свинца методом ионообменного замещения на межфазной границе “пленка CdS– водный раствор соли свинца”, исследование взаимосвязей между условиями их получения, составом, структурой, морфологией.

Предполагалось, что при выдерживании тонкой пленки CdS в водном растворе соли свинца на границе раздела фаз «тонкая пленка CdS– водный раствор соли свинца» возможно протекание гетерогенной ионообменной реакции, характеризующей стехиометрическое замещение ионов кадмия Cd^{2+} твердой фазы тонкой пленки CdS на ионы свинца Pb^{2+} из раствора:

$$CdS_{тв} + xPb^{2+}_{р\text{-}р} \rightarrow Pb_xCd_{1-x}S_{тв} + xCd^{2+}_{р\text{-}р} \qquad (1)$$

Выбор параметров эксперимента обусловлен результатами предварительных термодинамических расчетов. Необходимо создать условия, при которых тонкая пленка сульфида кадмия растворяется и переходит в фазу водного раствора, а ионы свинца из раствора взаимодействуют с ионами S^{2-}, образующимися при гидролитическом разложении сульфида кадмия, формируя твердую фазу PbS, описываются выражением:

$$ПР_{PbS} < ПР_{CdS} \qquad (2)$$

При переходе из одной структуры в другую в качестве промежуточных соединений возможно образование промежуточных кристаллических фаз – твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$.

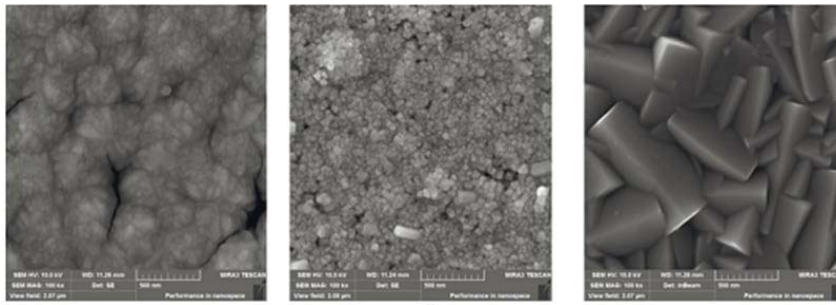
Расчеты показали, что в условиях проведения процесса вероятность протекания ионообменной реакции (1) возрастает при максимально возможной в лабораторных условиях температуре (368 K) и pH ниже 8. Следовательно, при этих условиях существует термодинамическая вероятность

образования твердого раствора $Pb_xCd_{1-x}S$ путем ионнообменного замещения кадмия в решетке CdS на ионы свинца (II) из водной среды.

В качестве исходного материала были использованы тонкие пленки сульфида кадмия толщиной 250 – 300 нм, полученные методом гидрохимического осаждения из реакционной системы, содержащей хлорид кадмия $CdCl_2$, лимоннокислый натрий $Na_3C_6H_5O_7$, водный раствор аммиака NH_4OH и тиокарбамид N_2H_4CS. Осаждение вели в течение 90 мин при температуре 353 K на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-150.

Процесс ионного обмена на межфазной границе $CdS_{тв}/Pb(II)_{aq}$ осуществляли путем выдержки пленки CdS в водном растворе ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ при температуре 368 K при варьировании продолжительности контакта тонкой пленки сульфида кадмия с раствором от 1 до 9 часов. В результате были получены тонкопленочные композиции толщиной около 300 нм.

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности плёнок индивидуальных сульфидов CdS, PbS и пленок CdS, выдержанных 540 мин в водном растворе ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ при температуре 368 K. По анализу результатов растровой электронной микроскопии в морфологии поверхности пленок CdS, модифицированных в растворе соли свинца, были отмечены значительные изменения по сравнению с исходными образцами. Так, слой химически осажденного сульфида кадмия сформирован из глобул, диаметр которых достигает 1 мкм, которые, в свою очередь, состоят из овальных наночастиц с размерами 30–100 нм. В результате 540-минутного обменного процесса на межфазной границе «пленка $CdS_{тв}$ − водный раствор $Pb(CH_3COO)_2$» наблюдаются образование равномерно распределенных по поверхности пленки кристаллитов кубической огранки, характерной для галенита (рис. 1 *б*). Их возникновение является результатом преобразования микроструктуры и изменения состава глобул сульфида кадмия. В связи с этим по данным электронной микроскопии и элементного анализа можно сделать предположение о формировании в пленке соединений кубической структуры на основе PbS.



а *б* *в*

Рис.1.Электронно–микроскопические изображения пленок CdS (*а*), PbS (*в*) и CdS, выдержанных в растворе соли свинца при температуре 363 K в течение 9 (*б*) часов

Данные элементного анализа образцов показали, что увеличение продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке. Содержание серы при этом изменяется в пределах ошибки анализа. Максимально установленная концентрация свинца в пленках составила 42.6 ат.%. Это значение было достигнуто выдерживанием слоя сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца в течение 540 минут при температуре 368 K. Количество свинца в образце, соответствующему 60-минутному контакту “пленка – раствор”, при той же температуре составило 8.27 ат.%. Таким образом, при увеличении времени контакта пленки CdS с раствором соли свинца с 60 до 540 минут, содержание свинца в составе пленки при 368 K возросло в пять раз.

Для подтверждения полученных результатов рассматриваемые пленки были исследованы методом рентгеновской дифракции с использованием традиционной геометрии Брэгга-Брентано. Было отмечено, что с увеличением времени выдержки интенсивности рефлексов кубической фазы *B*1 значительно возрастают, в то время как интенсивности рефлексов моноклинной структуры CdS постепенно снижаются. Полученные результаты означают, что объем кубической фазы при этом непрерывно увеличивается. Уменьшение ширины рефлексов отражает увеличение размеров зерен формирующейся фазы. Уточнение параметра решетки показало неожиданный результат: в изучаемой системе произошло формирование твердых растворов на основе галенита, т.к. величина параметра

решетки исследуемых пленок близка к параметру индивидуального PbS. Причем период кристаллической решетки, характерный для чистого PbS (0.5935 нм), с увеличением времени выдержки пленок CdS в растворе соли свинца уменьшается до 0.5931; 0.5930; 0.5927 нм. Это можно интерпретировать как формирование в приповерхностных слоях обрабатываемых пленок твердых растворов замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ путем замены в кристаллической решетке образующейся фазы PbS ионов свинца Pb^{2+} на меньшие по радиусу ионы кадмия Cd^{2+}.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения $Pb_xCd_{1-x}S$.

Научный руководитель работы - Маскаева Лариса Николаевна.

Библиографический список:

1. Синтез тонких пленок твердых растворов Pb1-xSnxSe ионообменным замещением // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 21. № 7. С. 29 – 33

2. Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process // Thin Solid Films. 1998. Vol. 315. pp 301-304

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Храменкова А.В.

Россия, ФГБОУ ВПО ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова, anna.vl7@yandex.ru

Разработка новых способов синтеза каталитически активных композиционных оксидных материалов в виде компактных осадков является важной научной и прикладной задачей. Электрохимические методы получения каталитически активных систем используются относительно редко, хотя их несомненным преимуществом является возможность прямого управления процессом получения таких систем посредством изменения состава электролита и режимов электролиза. В связи с этим особенно привлекательным является применение электрохимического метода для получения композиционных материалов на основе оксидов переходных металлов, в частности молибдатов никеля, кобальта и железа, которые благодаря своим структурным и электронным свойствам представляют большой интерес в качестве катализаторов окисления в химической промышленности и переработке нефтепродуктов [1].

В данной работе представлены результаты исследований по получению композиционных оксидных материалов в виде компактных осадков на поверхности стали на основе оксидов молибдена, кобальта, никеля и железа, осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током, и изучена их каталитическая активность в реакции температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ).

Формирование покрытий проводили из водных растворов электролита, содержащих сульфаты железа (II), кобальта, никеля, гептамолибдат аммония, борную и лимонную кислоты при средней плотности тока 0,1 – 0,9 $А \cdot дм^{-2}$, температуре 65 - 70°С, pH 4, времени нанесения 60 мин. Элекролизером служила стеклянная термостатированная ячейка, в которую помещали рабочий электрод, противоэлектрод – нержавеющую сталь и магнитную мешалку.

Для исследования фазового состава оксидных композиционных покрытий их получали в виде дисперсных порошков на поверхности титановой фольги, с которой их легко удаляли по причине крайне низкой адгезии. Ввиду аморфности структуры фазовый состав материала определяли только после установления оптимальных режимов термообработки. Наиболее хорошо окристаллизованными являлись образцы, термообработанные при 650°С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью порошкового дифрактометра ARL X'tra. Результаты РФА показали, что основными фазами вещества покрытий являются оксиды молибдена (MoO_3, MoO_2 , $Mo_{18}O_{52}$), шпинели (Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$,) и молибдаты кобальта, никеля и железа ($CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $FeMoO_4$). Оценку размеров частиц покрытия проводили на основании формулы Дебая – Шеррера. Расчеты наиболее интенсивных рефлексов показали, что частицы вещества покрытий после термообработки имеют наноразмеры – от 8 до 10 нм.

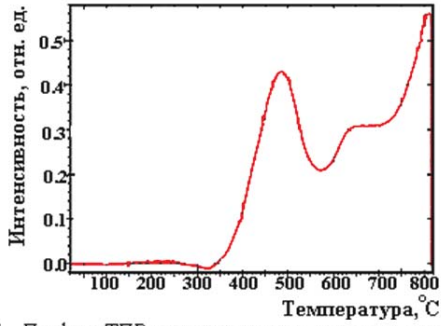


Рис 1 Профиль ТПВ композиционного оксидного материала

Для исследования каталитических свойств разработанного композиционного материала в реакции температурно-программированного восстановления водородом его также использовали в виде дисперсных порошков. ТПВ проводили с помощью хемосорбционного анализатора ChemiSorb 2750. Результаты исследований представлены на рис.1. На профиле ТПВ (рис.1) наблюдаются два четко выраженных пика с максимумами восстановления при 486 и 664°С. Пик при 486°С согласуется с пиком ТПВ молибдата никеля с максимумом восстановления при 487°С, описанным в литературе [2]. Он может быть объяснен наличием нестихиометрической фазы β – $NiMoO_4$ (твердый раствор NiO в $NiMoO_4$), то есть восстановлением индивидуальной фазы NiO. Второй пик при температуре 664°С, вероятно, можно отнести к восстановлению MoO_2, всегда образующемуся в подобных условиях [3]. Его менее выраженная интенсивность и смещение в область более низких температур скорее всего связана с гораздо более сложным фазовым составом каталитически активного материала по сравнению с литературными данными [3]. Полученные данные не противоречат результатам рентгенофазового анализа, а только подтверждают и дополняют их.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанный композиционный оксидный материал, состоящий из оксидов и сложных оксидов кобальта, никеля, молибдена и железа, проявляет каталитическую активность в реакции температурно-программированного восстановления водородом. Вероятно, наиболее активными фазами в данном процессе являются молибдат никеля $NiMoO_4$ и оксиды молибдена MoO_3 и MoO_2, которые могут быть использованы для восстановления высокотемпературных фракций при переработке нефтепродуктов. Полученные данные говорят о принципиальной возможности создания на базе разработанных композиционных покрытий каталитически активных материалов и предполагают дальнейшее более глубокое изучение вопроса.

Литература.

1. Чигрин П.Г. Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно – молибдатных систем: автореф… канд. хим. наук. Владивосток, 2012. – 21 с.

2. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В. и др. Механохимический синтез β – $NiMoO_4$ как предшественника массивного катализатора гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций // Катализ в промышленности. - № 3. – 2012. – С. 30 – 37.

3. Brito J.L., Laine J., Pratt K.C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides // J. Mater. Sci. - 1989. – V. 24. –№ 2. - P. 425 - 431.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н., доценту Беспаловой Жанне Ивановне.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ SiO_2 – СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР SIKA®VISCOCRETE® 20HE В ПРИСУТСТВИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Чебакина В.К.

Россия, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, chebakina.victoria@yandex.ru

Формирование высокодолговечной структуры и улучшение свойств бетонов также возможны при изменении характеристик цементного камня путем введения в цементное тесто различных добавок[1]. В настоящее время широкое распространение получили нанодобавки.

Целью настоящего исследования является разработка методики синтеза комплексной добавки: наноразмерный кремнезём – суперпластификатор, изучение её физико-химических характеристик, а также изучение влияния полученной добавки на структуру и прочностные свойства цементного камня. В работе использовались следующие методы исследования: лазерной дифракции, с помощью лазерного анализатора размера частиц «Анализетте 22» определялись форма и размер наночастиц; динамического светорассеяния, с помощью спектрометра PhotocorComplex изучали процессы агломерации частиц в полученных системах; рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA); просвечивающая электронная микроскопия(ПЭМ, TransmissionElectronMicroscope H - 9500 с 75 кВ).

Исходя из предположения, что суперпластификатор может вноситься в цементную смесь с наноразмерными частицами комплексной добавкой и с водой затворения, были изучены дозировки СП: 0,8 %; 0,4 % и 0,2 % от массы жидкой фазы системы.График зависимости роста частиц от времени созревания по данным динамического светорассеяния представлены на рис. 1.

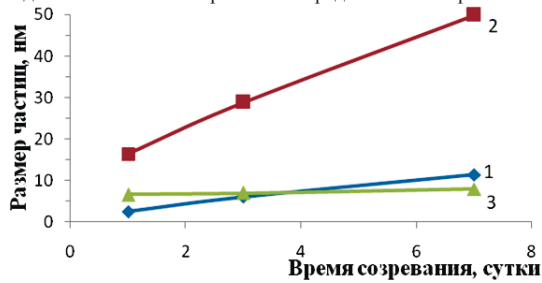


Рис.1. График зависимости изменения размера наночастиц кремнезёма от времени созревания: *1– ω (СП) = 0,8 %; 2– ω (СП) = 0,4 %; 3– ω (СП) = 0,2 %*

В системе 1 размер частиц в первые сутки: 2,50 нм возрос к седьмым суткам до 11,42нм, в системе 3 аналогичное изменение ещё меньше: от 6,60нм до 8,00 нм.По данным ПЭМ размер частиц через 7 суток составлял 5 – 10 нм, эти данные хорошо коррелируют с данными, полученными методом динамического светорассеяния. Все полученные системы являлись рентгеноаморфными.

По нашим предположениям, частицы нанокремнезёма таких размеров должны быть эффективны при модифицировании цементного камня, т.к. близки по размерам к частицам цементного геля и гелиевым порам [2] и устойчивы в течение времени, которое может быть необходимо для приготовления бетонной смеси.

Таким образом, установлена минимальная доза СП: 0,2 % от массы жидкой фазы, обеспечивающая устойчивость наноразмерной комплексной добавки: кремнезём – суперпластификаторSika®ViscoCrete® 20HE.

Введение в цементную систему комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 с очень высокой удельной поверхностной энергией обеспечивает иную (ускоренную) кинетику процесса гидратации и структуру цементного камня. При сравнении рентгенограммграммнаномодифицированных образцов и эталонной системы рассчитали степень гидратации (СГ) образцов по формуле [3], полученные данные приведены в таблице:

$$СГ(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{обр}}{I_{исх}}\right) \cdot 100\%$$

Таблица

Зависимости степени гидратации различных цементных систем от времени

Прекурсоры системы, суперластификатор Sika® ViscoCrete® 20HE ($\omega_{сп}$ = 0,2%)	$\omega_{НРЧ}$ (SiO_2), %	Степень гидратации, % (по C_3S)				
		1 сутки	3 суток	7 суток	14 суток	28 суток
-	0	21	35	65	58	85
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, CH_3COOH	0,01	76	90	92	93	94

Полученные результаты показывают, что в модифицированных системах наблюдается ускорение процесса гидратации цементного камня, причем уже к трем суткам достигнута степень гидратации, которая характерна для 28 суток эталонной системы.

Установлено значительное изменение процесса набора прочности модифицированного цементного камня особенно в раннем возрасте (рис. 2).В системе без добавок наблюдается индукционный период, затем небольшое нарастание прочности. В системе с комплексными добавками набор прочности идет более интенсивно, предел прочности для системы 3 увеличивается монотонно, без прогиба. Через 3 суток предел прочности в модифицированной системе уже выше, чем через 28 суток в эталонной системе (без добавок).В целом в модифицированных системах в возрасте 28 суток прочность выше на 30 % по сравнению с эталонной системой.

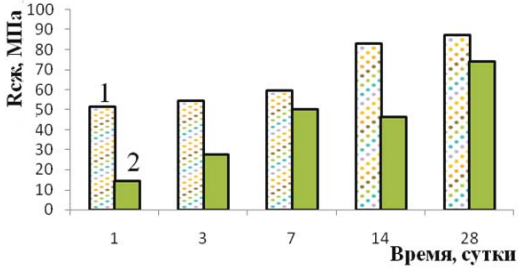


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии систем твердения от времени: 1 – модифицированнаясистема; 2 –цемент – вода

Таким образом, введение в цементную систему комплексной добавки обеспечивает иную кинетику процесса гидратации и набора прочности цементного камня. Это может объясняться следующими механизмами структурообразования: заполнением ультрадисперсными зернами пространства микропор, тем самым повышается плотность и прочность системы; появлением дополнительных активных центров кристаллизации; непосредственным участием в химических реакциях наночастиц SiO_2 с образованием новой фазы, обеспечивающей формирование кристаллических сростков низкоосновныхгидросиликатов кальция с соотношением $C/S \leq 1{,}0$ вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученной наноразмерной системы SiO_2 – суперпластификаторSika®ViscoCrete® 20HEв качестве модифицирующей добавки для цементного камня.

1. Коротких Д. Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. 2009. № 2. С. 42 – 49.

2. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве // М.:Стройиздат, 1985. 220 с.

3. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронноптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скоков, Л.Н. Расторгуев. − М.: МИСиС, 1994. − 328 с.

Выражаю благодарность научному руководителю – к.х.н., доценту кафедры химии ВоронежскогоГАСУ О.В. Артамоновой за помощь в выполнении данных исследований.

ЭФФЕКТЫ КЛАСТЕРОНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ ПРИ ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОРАБОТКИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Чепкасов И.В.

Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, ilya_chepkasov@mail.ru

Изучение отдельных наночастиц и наноструктурного состояния в целом является в настоящее время одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследований в физике, химии и технике. Однако целенаправленное применение кластеров и наночастиц в различных областях нанотехнологий возможно только на основе точного определения их физических, химических и термодинамических особенностей поведения. Получение наночастиц меди и других металлов в довольно больших количествах с реализацией необходимых, в зависимости от сферы применение, свойств наноразмерных кластеров, предъявляет очень серьезные требование к методам их получения. Одним из перспективных способов синтеза ультра - и нанодисперсных частиц является метод испарения и конденсации металлов в атмосфере инертного газа. Однако метод газофазного синтеза имеет существенные недостатки, такие как неоднородность внутренней структуры и внешней формы получаемых наночастиц. Поэтому, в зависимости от параметров процесса испарения-конденсации, в

системе может сформироваться до 90% частиц с явно выраженной несферичной формой и различным внутренним строением. Для решения данной проблемы в экспериментально-промышленных установках по синтезу ультрадисперсных порошков металлов может широко использоваться метод термической обработки получаемых частиц, как заключительный этап синтеза из газовой фазы, следующий за коалесценцией и агломерацией.

Частицы меди, взятые для определения наиболее эффективных постконденсационных методик термической обработки, на начальном этапе моделирования были синтезированы из газовой фазы. Моделирование конденсации и дальнейшего нагревания частиц проводилось методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи (*tight-binding)*. Начальной точкой конденсации была конфигурация, содержащие 85000 атомов Cu равномерно распределенных в пространстве объемом $V = 42600$ нм^3 с использованием периодических граничных условий. Процесс конденсации атомов меди из газовой фазы был осуществлен с тремя различными скоростями охлаждения $U = 0{,}005$ пс$^{-1}$, $U = 0{,}025$ пс$^{-1}$ и $U = 0{,}05$ пс$^{-1}$ и двумя конечными температурами $T_f = 373$ К и $T_f = 77$ К.

Были исследованы две различные методики термической обработки (поэтапного и сверхбыстрого нагревания) синтезированных наночастиц. При поэтапном нагревании температура ступенчато повышалась от 100 до 1200 К с шагом по температуре 100 К. В результате ступенчатого нагревания было выявлено, что у 70% массива исследуемых кластеров в процессе термообработки наблюдается полное упорядочение внутренней структуры и внешней формы. Оставшиеся 30% кластеров в процессе термоактивируемой релаксации не смогли сформировать единую форму и структуру, а представляли собой конкурирующие части одной частицы с сопоставимыми энергиями поверхностей и химических потенциалов. Подробнее результаты поэтапного термического воздействия представлены в статье [1].

Для исключения появления большого числа частиц с разупорядоченной структурой при поэтапном термическом воздействии была выбрана методика сверхбыстрого нагревания частиц до относительно высоких температур $T = 600$ К и $T = 900$ К. На наш взгляд данный метод, ввиду больших температур и, соответственно, малых временах спекания (t = 10 нс), может привести к быстрому формированию у частицы единой внешней формы и упорядоченной внутренней структуры, без образования значительных дефектов внутри кластера. Данной процедуре сверхбыстрого нагревания и термической релаксации были подвергнуты все частицы, полученные при имитации конденсации атомов меди из газовой фазы. При моделировании шести вариантов конденсации (с различными температурами и скоростями охлаждения) было синтезировано всего 136 кластеров меди различной формы и структуры, с размером от 81 до 37140 атомов.

В результате проведенного моделирования было доказано, что метод мгновенного нагревания частиц до температуры термической обработки действительно практически исключает возможность появления в нагреваемых кластерах дефектных образований. Однако процесс мгновенного нагревания частиц до выбранных нами температур термообработки не всегда приводит к формированию единой идеальной упорядоченной частицы. В результате термического воздействия некоторые частицы могут разъединиться (разорваться) на более мелкие кластеры никак не связанные между собой. Причем количество кластеров подвергнутых термообработки и «разорвавшихся», в зависимости от параметров синтеза этих частиц из газовой фазы, может варьироваться от 5% до 83%.

На рис. 1 представлен пример частицы, «разорвавшейся» при термическом воздействии. Изначально, после процессов синтеза из газовой фазы, данная частица имела четко выраженную цепочечную форму. «Разрыванию» в процессе мгновенного нагревания подвергались частицы имеющие самые разнообразные внешние формы (сферичные, цепочечные и гантелеобразные), и процесс разъединения происходил даже в кластерах, имеющих практически идеальную внешнюю конфигурацию. Все исследуемые кластеры, подвергались «разрыву» при температуре $T = 600$ К всего через несколько десятых наносекунд термообработки, а при $T = 900$ К, время необходимое частице для разъединения уменьшалось в два раза.

Подобное поведение частиц синтезированных из газовой фазы и подвергнутых термической обработке при довольно больших температурах, наблюдается и в экспериментальных работах по исследованию спекания кластеров никеля. Так в работе [2] авторы исследовали изменения внешней формы первичной частицы никеля в результате спекания при $T = 573$ К. В ходе проведенной процедуры, первичная частица разделилась на отдельные кластеры, сформировавшие в дальнейшем несколько идеальных сферичных частиц никак не связанных между собой (рис.2 в).

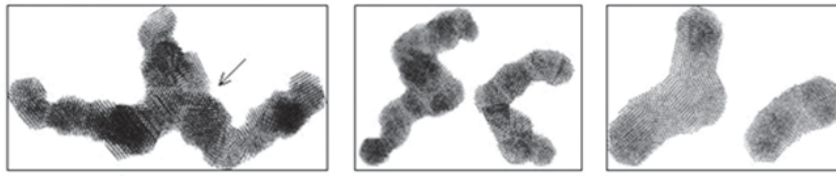


Рис. 1. Изображения кластера Cu_{17916} в начальном состоянии (а) и после термообработки при T= 600 K (б) и T = 900 K (в).

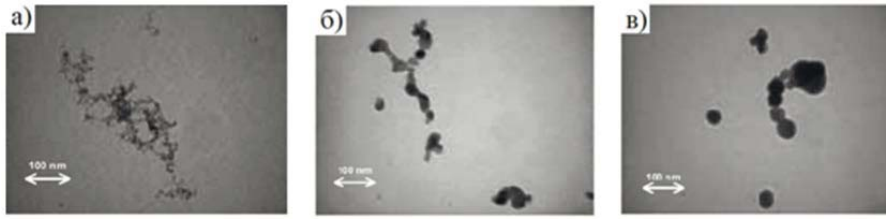


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения спекания наночастицы Ni при температуре T = 573 K, с течением времени [2].

Для объяснения подобного поведения частиц при термообработке нами был проведен детальный анализ наиболее типичных представителей объединившихся и «разорвавшихся» кластеров. Было выбрано четыре частицы из группы размером от 6000 до 10000 атомов и две частицы из группы размером от 15000 до 18000 атомов. Для данных кластеров были исследованы временные зависимости процента поверхностных атомов (с координационным числом менее 12 - OTHR), и атомов относящихся к локальным дефектным структурам (с координационным числом равным 12 – OT12). Значение данных величин OTHR и OT12 было суммировано и представлено одной величиной SA (*surface atoms).* Отношение атомов OTHR и OT12 в зависимости от формы кластера может соотноситься как 4:1 для цепочечных кластеров и 2:1 для сферичных частиц. Было определенно, что значения SA на начальном этапе нагревания, для «разорвавшихся» и объединившихся частиц имеющих средний размер (6000 - 10000 атомов) различаются на 17 – 21 %. Через, примерно, 0,6 нс после начала нагревания значения SA для «разорвавшихся» частиц довольно резко снижается и устанавливается в районе значений SA для объединившихся кластеров. Связанно это с тем, что к этому моменту времени, исследуемые плохо связанные первичные частицы уже разъединяются на вторичные кластеры, которые в свою очередь довольно быстро оптимизируют свою структуру.

По результатам проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что превышение (> 50%) процента поверхностных атомов (OTHR) и атомов имеющих локальную разупорядоченную структуру (OT12) может в процессе мгновенного нагревания, в виду стремительных кластерных перестроек, привести к разрыванию частицы на вторичные кластеры. Таким образом, использование данных кластеров в высокотемпературных химических реакциях может быть сильно затруднено, в виду быстрого разъединения используемых частиц, и как следствие резкого уменьшения каталитической эффективности используемого наноматериала.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Гафнеру Ю.Я.

Список литературы

1. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Чепкасов И.В. Роль термического воздействия на организацию синтезированных из газовой фазы нанокластеров меди и никеля. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. №4. С. 687.

2. Weber A., Davoodi P., Seipenbusch M., Kasper G. Catalytic behavior of nickel nanoparticles: gasborne vs. supported state. // Journal of Nanoparticle Research. 2006. V. 8. P. 445.

АНИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ В ПРОЦЕССЕ СОНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Чиркова Д.В.

Россия, Южный Федеральный Университет, sdanamail@list.ru

Сульфоиодид сурьмы - перспективный бессвинцовый пьезоматериал, обладающий многими интересными физическими свойствами. Среди них фотоферроэлектрические, пироэлектрические, пьезоэлектрические, электрооптические и другие нелинейные оптические свойства. В частности, сульфоиодид сурьмы обладает высокими значениями пьезомодуля d_{33} и коэффициента электромеханической связи k_{33}, что очень важно для электроакустических преобразователей. Кристаллы SbSI имеют форму игл, так как состоят из двойных цепочек $Sb_2S_2I_2$, вытянутых вдоль кристаллографической оси С. Такая структура делает сульфоиодид сурьмы многообещающим материалом для наноразмерных электронных и оптических приборов, таких, как электромеханические преобразователи, сенсоры, детекторы и т.д. [1-2].

Одним из серьезных ограничений для широкого использования сульфоиодида сурьмы является его близкая к комнатной температура Кюри (T_c≈22ºС). Для преодоления этого недостатка используется изовалентное и гетеровалентное легирование данного материала. В частности, были получены кристаллы легированного бромом сульфоиодида сурьмы [3]. Однако получение легированного продукта путем газотранспортной реакции или реакции в расплавах является сложной и трудоемкой технологией. На кафедре общей и неорганической химии ЮФУ был разработан новый сонохимический метод синтеза сульфоиодида сурьмы в водных растворах [4]. С его помощью становится возможным синтез данного вещества в чистом виде при комнатной температуре и атмосферном давлении за достаточно короткое время и с хорошим выходом. Используя этот метод, мы провели легирование SbSI бромид-ионами. Легирующая добавка вводилась в реакционную систему в виде раствора соли соответствующей концентрации. Были исследованы образцы материалов с количеством введенной легирующей добавки от 2,5 до 50 мол.%. Предполагалось, что введение легирующего аниона в SbSI должно приводить к деформации его элементарной ячейки и изменению ее объема, которое можно установить по данным рентгенофазового анализа. На порошковых рентгенограммах полученных образцов практически не наблюдается смещение пиков исследуемых твердых растворов по отношению к пикам чистого сульфоиодида сурьмы при общем совпадении структуры рентгенограммы (рис.1).

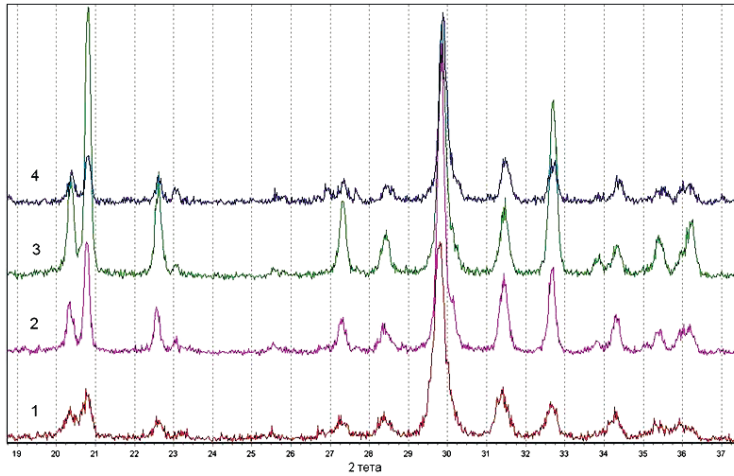


Рис. 1 Порошковые рентгенограммы образцов сульфоиодида сурьмы (1) и твердых растворов SbSI1-xBrx с x = 0,05 (2), 0,1 (3) и 0,5 (4).

Это позволяет сделать вывод об отсутствии либо крайне малом замещении иодид-анионов в структуре SbSI. В связи с этим впервые была предпринята попытка синтезировать сульфобромид сурьмы сонохимическим способом. На данном этапе получен SbSBr, значительно загрязненный примесями, состав которых определить не удалось. В дальнейшем мы планируем поиск и

оптимизацию условий синтеза чистого сульфобромида сурьмы указанным методом и исследование электрофизических свойств полученных легированных продуктов.

Выражение благодарности

Автор благодарит зав. кафедрой общей и неорганической химии Южного Федерального университета д.х.н. Лупейко Т.Г., ст. преп. кафедры к.х.н. Лисневскую И.В. и к.х.н. Летовальцева А.О. за консультации и помощь при проведении данной работы.

Список литературы

[1] Gruverman, A. Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends./ A. Gruverman, A. Kholkin// Rep. Prog. Phys. -2006.-.№ 69.- p.2443.

[2] Scott, J.F. Nanoferroelectrics: statics and dynamics/ J.F. Scott //J. Phys.: Condens. Matter.- 2006.-№18.- R361.

[3] Arivuoli, D. Growth of SbTeI and $SbSI_{1-x}Br_x$-crystals from vapour/ D.Arivuoli, R. Gopalakrishnan, F. D. Gnanam and P. Ramasamy// J. Crystal Growth.-1992.- № 92.- p.2021-2024.

[4] Лупейко, Т.Г.Синтез и легирование сульфоиодида сурьмы в водных растворах/ Т.Г. Лупейко, С.Н.Свирская, А.С. Пахомов, И.Н. Рыбина, Е.С. Медведева// Новые технологии и инновационные разработки: Материалы III Межвузовской научно-практической ежегодной конференции Тамбов.–(г.Тамбов 13 декабря 2010).–2010.-С. 102 –105.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ СИСТЕМЫ SiO_2 – СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР SIKA®VISCOCRETE® 20HE В ПРИСУТСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Шведова М.А.

Россия, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, marishwedowa@mail.ru

Основными задачами современного материаловедения являются разработка способов направления формирования высокодолговечной структуры композитных материалов, получение продукта с заданными эксплуатационными свойствами при максимальной простоте технологии производства и экономии дорогостоящих сырьевых ресурсов [1].

Целью настоящего исследования является разработка методики синтеза комплексной добавки: наноразмерный кремнезём – суперпластификатор, изучение её физико-химических характеристик, а также изучение влияния полученной добавки на структуру и прочностные свойства цементного камня. В работе использовались следующие методы исследования: лазерной дифракции, с помощью лазерного анализатора размера частиц «Анализетте 22» определялись форма и размер наночастиц; динамического светорассеяния, с помощью спектрометра PhotocorComplex изучали процессы агломерации частиц в полученных системах; рентгенофазовый анализ (дифрактометр ARL X'TRA); просвечивающая электронная микроскопия (TransmissionElectronMicroscope H - 9500 с 75 кВ).

Исходя из предположения, что суперпластификатор может вноситься в цементную смесь с наноразмерными частицами комплексной добавкой и с водой затворения, были изучены дозировки СП: 0,8 %; 0,4 % и 0,2 % от массы жидкой фазы системы.График зависимости роста частиц от времени созревания по данным динамического светорассеяния представлены на рис. 1.

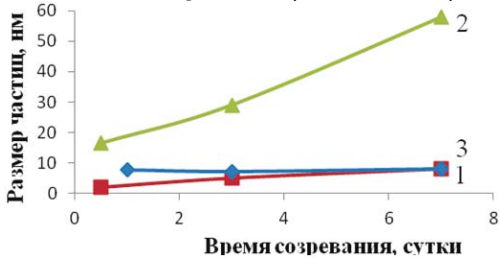


Рис.1. График зависимости изменения размера наночастицкремнезёма от времени созревания: *1– ω (СП) = 0,8 %; 2– ω (СП) = 0,4 %; 3– ω (СП) = 0,2 %*

В системе 1 размер частиц в первые сутки: 2,10 нм возрос к седьмым суткам до 8,08 нм, в системе 3 аналогичное изменение ещё меньше: от 7,65 нм до 8,00 нм.По данным ПЭМ размер частиц через 7 суток составлял 5 – 10 нм, эти данные хорошо коррелируют с предыдущими данными. Все полученные системы являлись рентгеноаморфными.

По нашим предположениям, частицы нанокремнезёма таких размеров должны быть эффективны при модифицировании цементного камня, т.к. близки по размерам к частицам цементного геля и

гелиевым порам [2] и устойчивы в течение времени, которое может быть необходимо для приготовления бетонной смеси.

Таким образом, установлена минимальная доза СП: 0,2 % от массы жидкой фазы, обеспечивающая устойчивость наноразмерной комплексной добавки: кремнезём – суперпластификаторSika®ViscoCrete® 20HE.

Введение в цементную систему комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 с очень высокой удельной поверхностной энергией обеспечивает иную (ускоренную) кинетику процесса гидратации и структуру цементного камня. При сравнении рентгенограммграммнаномодифицированных образцов и эталонной системы рассчитали степень гидратации (СГ) образцов по формуле [3], полученные данные приведены в таблице:

$$СГ(C_3S) = \left(1 - \frac{I_{обр}}{I_{исх}}\right) \cdot 100\%$$

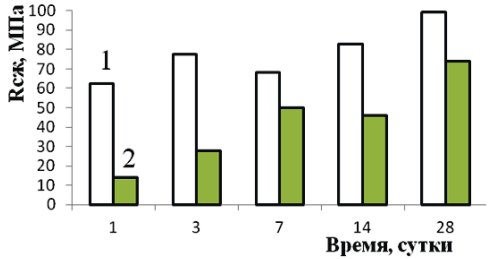
Таблица

Зависимости степени гидратации различных цементных систем от времени

Прекурсоры системы, суперластификатор Sika® ViscoCrete® 20HE ($\omega_{сп}$ = 0,2%)	$\omega_{НРЧ}$ (SiO_2), %	Степень гидратации, % (по C_3S)				
		1 сутки	3 суток	7 суток	14 суток	28 суток
-	0	21	35	65	58	85
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, HCl	0,01	78	85	90	91	92

Полученные результаты показывают, что в модифицированных системах наблюдается ускорение процесса гидратации цементного камня, причем уже к трем суткам достигнута степень гидратации, которая характерна для 28 суток эталонной системы.

Установлено значительное изменение процесса набора прочности модифицированного цементного камня особенно в раннем возрасте (рис. 2).В системе без добавок наблюдается индукционный период, затем небольшое нарастание прочности. В системе с комплексными добавками набор прочности идет более интенсивно, для системы 3 прирост прочности максимальный, причем через 7 суток наблюдается небольшой сброс прочности, что может быть связано с вторичной гидратацией C_3A и C_4AF с гипсом, с образованием кристаллов эттрингита.В целом в модифицированных системах в возрасте 28 суток прочность выше на 30 % по сравнению с эталонной системой.



Таким образом, введение в цементную систему комплексной добавки на основе наноразмерных частиц SiO_2 с очень высокой удельной поверхностной энергией обеспечивает иную кинетику процесса гидратации и набора прочности цементного камня. Это может объясняться следующими механизмами структурообразования: заполнением ультрадисперсными зернами пространства микропор, тем самым повышается плотность и прочность системы; появлением дополнительных активных центров кристаллизации; непосредственным участием в химических ре-акциях наночастиц SiO_2 с образованием новой фазы, обеспечивающей формирование кристаллических сростков низкоосновныхгидросиликатов кальция с соотношением C/S ≤ 1,0 вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученной наноразмерной системы SiO_2 – суперпластификаторSika®ViscoCrete® 20HE в качестве модифицирующей добавки для цементного камня.

1. Коротких Д. Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет – журнал. 2009. № 2. С. 42 – 49.

2. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве // М.:Стройиздат, 1985. 220 с.
3. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ [Текст] / С.С. Горелик, Ю.А. Скоков, Л.Н. Расторгуев. − М.: МИСиС, 1994. − 328 с.
Выражаю благодарность научному руководителю – к.х.н., доценту кафедры химии ВоронежскогоГАСУ О.В. Артамоновой за помощь в выполнении данных исследований.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПАРКЕНТСКОГО ПРОЛЮВИАЛЬНОГО ЛЁССА

Шерматов Ж.З.
Узбекистан, институт Материаловедения «Физика-Солнце», vipshersun@bk.ru

Валовой химический состав Паркентского пролювиального лёсса почти на всех участках относительно постоянный (табл. 1). Например, среднее арифметическое значение $Si0_2$ по шурфу 2-51,82%; по шурфу 3 - 50,02; по шурфу 5 - 52,80; по шурфу-расчистке 3 - 53,12%. То же самое происходит и с другими составляющими компонентами: $A1_2O_3$, Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, K_2O, Na_2O, CaO, P_2O_5, SO_3, CO_2.

Таблица 1.

Валовой химический состав пролювиальных лёссовых пород

Уч. и № выраб.	Абс. отм. устья выраб., м	Кол-во образ.	$Si0_2$	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	FeO	TiO	Mn O	MgO	K_2O
Пролювиальный лёсс										
Янгикишлак, шурф 3	598,7	3	50,02	10,73	3,84	1,22	0,67	0,07	2,98	0,99
Пролювиальные лёссовые породы										
Заркент, шурф-расчистка 3	1128,4	4	53,15	12,02	3,89	1,44	0,19	0,09	2,73	1,51
Паркент, расчистка 2	1128,4	3	50,96	11,78	3,95	1,30	0,75	0,07	2,79	1,41
Уч. и № выраб.	Абс. отм. устья выраб., м	Кол-во образ.	Na_2O	CaO	P_2O_5	SO_3	CO_2	При 150° С	П.п.п. без CO_2 и H_2O	Сумма
Пролювиальный лёсс										
Янгикишлак, шурф 3	598,7	3	1,03	13,23	0,03	0,48	10,45	1,08	2,98	99,55
Пролювиальные лёссовые породы										
Заркент, шурф-расчистка 3	1128,4	4	1,26	10,06	0,03	0,73	8,00	1,16	3,73	100,24
Паркент, расчистка 2	1128,4	3	1,14	11,59	0,03	0,50	9,42	0,94	3,36	99,78

Пролювиальные лёссовидные породы по валовому химическому составу не отличаются от пролювиального лёсса. Если у пролювиального лёсса среднее арифметическое содержание $A1_2O_3$ изменяется по шурфам от 10,73 до 12,09%, то в составе пролювиальных лёссовидных пород - от 11,69 до 12,02%, т. е. разница составляет всего 0,007-0,046. По содержанию остальных химических компонентов происходит то же самое. Это свидетельствует о том, что оба типа лёссовых пород формировались почти при одинаковых физико-географических условиях.

Однако физико-механические свойства этих пород отличаются друг от друга более наглядно. Например, лёссы через несколько минут после замачивания изменяют просадочные свойства, объёмный вес, пористость и ряд других характеристик, переходя в лёссовидный суглинок, в то время как валовой химический состав остаётся прежним или почти таким, как до замачивания или до уплотнения.

Результаты спектрального анализа. Основные компоненты пролювиального лёсса и пролювиальных лёссовидных пород - натрий, магний, кальций, марганец, ванадии, имеется стронций, медь, никель, хром; содержание молибдена, кобальта, золота, ничтожно (табл. 2).

Воднорастворимые соли. На свойства лёссовых пород значительно влияют состав и состояние воднорастворимых солей. Удаление их из породы изменяет свойства глинистых минералов, а также водно-физические и физико-механические.

Средняя величина плотного остатка на глубине 10 *м* расчистки 2 (Паркент) 0,3311, а ниже (17 *м)* доходит до 1,284%. Это объясняется, вероятно, выщелачиванием верхних горизонтов пролювиальных лёссовидных пород.

Таблица 2.

Результаты спектрального анализа* пролювиальных лёссовых пород

Химический элемент	Содержание химических элементов, %		
	Пролювиальный лёсс	Пролювиальные лёссовые породы	
	Янгикишлак, шурф 3, абс.от 827,6 м, среднее по 6 опр.	Заркент, шурф-расчистка абс.отм. 1120 м, среднее по опр.	Паркент, расчистка 2, абс.от 1000 м, среднее по 7 опр.
Mo	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003
Ag	0,0001-0,0003	-	-
Be	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003
Co	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003	0,0001-0,0003
Cu	0,0003-0,003	0,0003-0,003	0,0001-0,0003
V	0,0003-0,003	0,001-0,003	0,001-0,003
Cr	0,0003-0,003	0,001-0,003	0,001-0,003
Ni	0,001-0,003	0,001-0,003	0,001-0,003
Zr	0,001-0,01	0,001-0,01	0,01-0,03
Sr	0,001-0,03	0,01-0,03	0,01-0,03
Ba	0,01-0,03	0,01-0,03	0,01-0,03
Mn	0,03-0,1	0,03-0,1	0,03-0,1
Mg	> 1	> 1	> 1
Ca	> 1	> 1	> 1
Na	> 1-3	> 1-3	> 1-3

* Анализ полуколичественный, проводился по десятибалльной шкале

Величина плотного остатка у пролювиальных лёссовых пород постепенно уменьшается от концевой части пролювиального образования к средней (Янгикишлак) и верхней (Заркент).

Это уменьшение особенно чётко прослеживается по первой десятиметровой толще: на участке Янгикишлак средняя величина плотного остатка равна 0,478% и Заркент - 0,346%, что можно объяснить условиями формирования лёссовых пород, т. е. процессами литогенеза.

Как пролювиальные лёссы, так и пролювиальные лёссовидные породы отличаются от делювиальных, элювиальных и остальных генетических типов в основном сульфатным и карбонатно-сульфатным, реже хлоридно-сульфатным типом засоления.

Верхние горизонты пролювиальных лёссовидных пород по степени засоления относятся к слабозасолённым к незасолённым, а нижние - к сильнозасолённым и среднезасолённым.

В пролювиальном лёссе (по глубине) определенной закономерности в засолении не наблюдается; встречаются незасолённые, слабо- и сильнозасолённые породы.

Довольно резкой границы между пролювиальным лёссом и погребными почвенными горизонтами в отношении содержания легкорастворимых солей, а также по типу и степени засоления не отмечено.

Влажность и водно-физические свойства. Естественная влажность определялась как в полевых условиях, непосредственно при проходке шурфов, так и в лабораторных при вскрытии монолитов (при изучении просадочности пород).

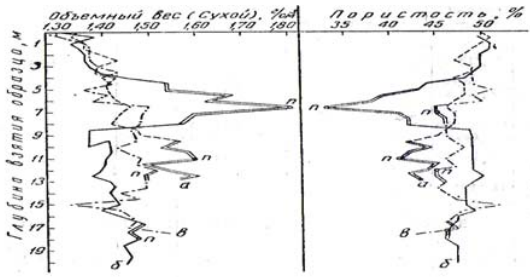


Рис.1. Изменение объёмного веса (сухого) и пористости пролювиального лёсса с глубиной:
а – участок Паркент, расчистка 2;
б – участок Заркент, шурф-расчистка 3;
участок Янгикишлак, шурф 3;
п – погребенные почвенные горизонты.

Значение влажности пролювиального лёсса колеблется от 2,14 до 15,75% (среднее 9,40), пролювиальных лёссовидных пород от 2,74 до 21,6% (среднее 12,4), а погребенных горизонтов - от 8,25 до 16,70 % (среднее 12,74, рис. 1).

Научный руководитель работы - Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан.

СЕКЦИЯ 6 «ФИЗИКО-ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭНЕРГО-, РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ»

О ВОЗМОЖНОСТИ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БОКСИТОВ

Абакумов С.А.

Россия, ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», stanislav.abakumov@inbox.ru

Определяющим процессом получения глинозема из бокситовой руды является извлечение из неё гидроксида алюминия. Наиболее простым и распространенным способом извлечения глинозема из боксита является способ, предложенный

К.И. Байером и называемый Байер-процессом. Одним из основных переделов этого процесса является выщелачивание. Выщелачивание обеспечивает перевод соединений алюминия из боксита в раствор. Процесс ведется при большом давлении и высокой температуре, поэтому применяется оборудование стойкое к агрессивной среде и выдерживающее высокие давление и температуру. К основным факторам, влияющим на процесс выщелачивания бокситов, можно отнести следующие:

1. Минералогический и химический состав боксита
2. Вскрываемость боксита
3. Тонина помола боксита
4. Интенсивность перемешивания
5. Концентрация активной щелочи в оборотном растворе
6. Температура и продолжительность выщелачивания
7. Каустический модуль
8. Использование активизирующих добавок
9. Содержание примесей в боксите

Целью настоящей работы является исследование влияния добавок извести, полученных различными способами, на выщелачивание бокситов Тимана и СУБРа.

В ходе исследований были использованы бокситы следующего состава, Тиман, % масс.: Al_2O_3 – 49,8; CO_2 – 0,35; SiO_2 – 6,84; Fe_2O_3 – 27,4; TiO_2 – 2,9; MnO – 0,63; CaO – 0,43; MgO – 0,55; $S_{общ.}$ – 0,05, п.п.п. – 11,23, μ_{si}= 7,28, СУБР, % масс.: Al_2O_3 – 52,4; CO_2 – 4,87; SiO_2 – 3,45; Fe_2O_3 – 21,3; TiO_2 – 1,98; MnO – 0,12; CaO – 4,488; MgO – 0,38; $S_{общ.}$ – 0,74, п.п.п. – 15,52 , μ_{si}= 15,18, а также промышленный оборотный раствор состава, г/дм^3: Al_2O_3 – 149,6; $Na_2O_{общ}$-320,85; SiO_2 – 1,12. В качестве активной добавки использовали известь марки «Ч» и поверхностно-карбонизированную известь(ПКИ) состава, % масс.: CaO – 90,54; SiO_2 – 0,36; Al_2O_3 – 1,9; Fe_2O_3 – 0,7; MgO – 1,5; п.п.п. – 5,0 (Пат. 2287496 РФ. Способ получения извести и установка для его осуществления).

Основным критерием оценки качества боксита и выбора конкретного способа их переработки является кремневый модуль. Из литературных источников известно, что при выщелачивании с 1ч. кремнезема теряется примерно 1ч. глинозема в составе гидроалюмосиликата натрия (ГАСН). Кроме того, в состава ГАСНа выводится из процесса каустическая щелочь, что повышает себестоимость производства глинозема. Из-за необратимых потерь в процессе выщелачивания извлечение глинозема в раствор не может быть равным 100%. Теоретическое извлечение рассчитывается по формуле:

$\eta = (1- SiO_2 / Al_2O_3)100\%$,

где SiO_2 ,Al_2O_3- содержание кремнезема и глинозема в боксите в %.

Тогда для наших объектов теоретическое извлечение составляет: Тиман-86,26%, СУБР-93,42%.

Максимальное извлечение из Тиманского боксита, которое удалось получить при использовании извести марки «Ч» составляет 86% по шламу и не превышает теоретического. Ситуация с бокситом СУБРа аналогична. Степень извлечения не превышала теоретического и составила 91% максимально(рис.1a, b).

В случае с использованием ПКИ в процессе выщелачивания извлечение значительно выше. Так для боксита Тимана максимальная степень извлечения достигала 93%, а для боксита СУБРа -94%. Повышение извлечения связано с процессом фазообразования в ходе автоклавного выщелачивания. Методом РФА в красном шламе было обнаружены соединения типа $nCaO{\cdot}mSiO_2{\cdot}kH_2O$, образование которых можно объяснить тем, что активный кальций ПКИ избирательно реагирует с кремнеземом, в результате чего образуется нерастворимое соединение, которое выпадает в осадок. При этом глинозем остается в растворе и, тем самым, увеличивается извлечение алюминия из боксита.

Таким образом, проведены исследования по выщелачиванию бокситов Тиманского и Субровского месторождений с использованием в качестве обескремнивающего реагента известь марки «Ч» и поверхностно – карбонизированной извести (ПКИ).

Различными физико-химическими методами исследованы фазовый и химический составы полученных продуктов. Показано, что с увеличением дозировки извести в процесс переход алюминия в раствор повышается до определенных пределов. С использованием извести марки «Ч» этот предел

достигает 5%, при дальнейшем увеличении дозировки извлечение ухудшается вследствие образования гидроалюмосиликатов кальция. При использовании ПКИ оптимальная дозировка ПКИ до 8% от массы боксита, извлечение глинозема по шламу достигает 92%.

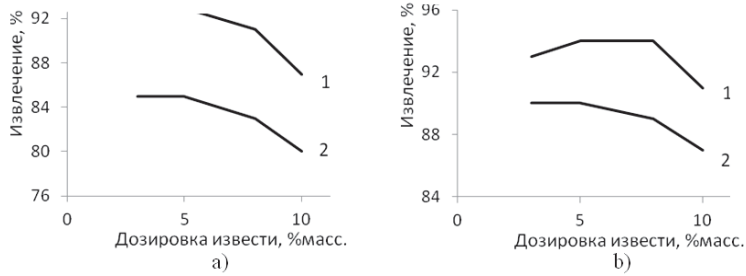


Рис. 1. Степень извлечения Al_2O_3 при различной дозировке извести. a) с использованием боксита Тимана(1-дозировка ПКИ, 2- известь марки «Ч»). b) с использованием боксита СУБРа (1-дозировка ПКИ, 2- известь марки «Ч»).

Автор выражает благодарность за содействие в выполнении работы и помощь в проведении комплекса физико-химических исследований и практических испытаний доценту кафедры Металлургия легких металлов УРФУ, кандидату технических наук Корюкову В.Н., доценту кандидату технических наук Уфимцеву В.М., научному сотруднику ИХТТ УрО РАН Бибанаевой Светлана Александровне.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ТИТАНА В АРГОНОДУГОВОЙ ПЕЧИ

Алекберов З.М.
Россия, ОАО «ВНИИХТ», zaur_alekberov@mail.ru

Титан и его сплавы используются в авиационно-космической и судостроительной промышленности, теплообменном оборудовании атомной энергетики (ТО АЭ) и медицине. Главным недостатком титановых сплавов для ТО АЭ является низкий ресурс работы вследствие трещинообразования из-за гидрирования. Повышенное гидрирование сплавов объясняется, недостаточной чистотой основы сплава – магниетермической титановой губки. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» рекомендует новые малоактивируемые водородостойкие материалы с более низким содержанием примесей в титановой основе и сплавах. Этим требованиям отвечает иодидный титан марки ТИ-1.

Одним из сплавов, нашедшим широкое применение в многих отраслях промышленности, стал сплав титан – никель марки ТН1 (или никелид титана, нитинол), который является лидером среди материалов с памятью формы по применению и изученности. Основными характеристиками изделий из сплава ТН1 являются сверхупругость и температура восстановления их формы (ТВФ) после деформационной обработки. Стабильность этой характеристики и очень узкий интервал её изменения, особенно важны для изделий медицинской техники.

Проведены работы по получению и исследованию сплавов на основе титана (α-сплавы для ТО АЭ без β-стабилизаторов и никилид титана) в аргонодуговой печи 5SA с нерасходуемым вольфрамовым электродом и трехступенчатой системой очистки аргона от примесей H_2, O_2, N_2, CO_2, CO, H_2O. В качестве основного компонента шихт использовали иодидный титан марки ТИ-1. Сплавление компонентов шихты проводили на медном поде при токе порядка 200 А. Для усреднения состава, сплавление проводили до четырех переплавов.

Измерением твёрдости на портативном твёрдомере EQUOTIP PICCOLO 2 была получена зависимость твёрдости от состава в системе Ti-Ni (рис. 2). На диаграмме $HB(HV)=f(C_{Ni})$ проявились все характерные точки диаграммы состояния температура-состав системы титан-никель (рис. 3). Получены слитки сплава ТН1 однородные по составу, пригодные для прокатки в ленту.



Рис. 1. Печь дуговая 5SA

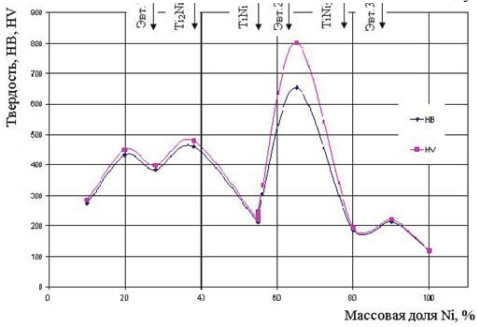


Рис. 2. Зависимость твёрдости (HB, HV) сплавов системы титан-никель от массовой доли никеля в них

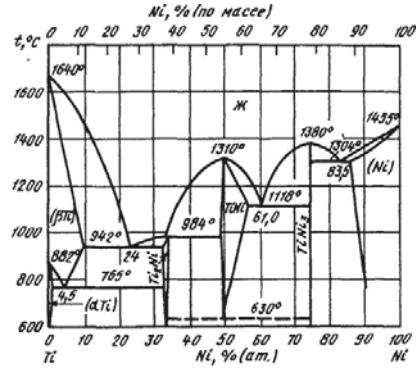


Рис. 3. Диаграмма состояния системы титан – никель

Выражаю благодарность в подготовке статьи доклада и проведении научно-исследовательской работы Научному руководителю Коцарю М.Л. и сотрудникам лаборатории К-1 ОАО «ВНИИХТ»: Капленкову В.Н., Быкову А.Д., Лапидусу А.О., Радушинскому С.М.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ ПО ПРОДУКТАМ ПЛАВКИ ОТХОДОВ МЕДНО-БЕРИЛЛИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ

Алекберов З.М.

Россия, ОАО ВНИИХТ zaur_alekberov@mail.ru

В настоящее время из-за отсутствия собственного производства бериллия потребность Российской Федерации в этом металле и его соединениях удовлетворяется за счёт импорта, переработки вторичного бериллия, а также накопленных и вновь образующихся технологических отходов производства бериллийсодержащих сплавов и изделий из них. Для вовлечения в переработку бериллийсодержащих отходов были проведены исследования по переработке шлаков производства медно-бериллиевой лигатуры (МБЛ).

В работе использовался шлак производства МБЛ. Процесс проводили в печи сопротивления СНОЛ 12/16. В результате выполненных исследований изучено распределение бериллия по продуктам плавки и рекомендовано процесс переработки отходов производства медно-бериллиевой лигатуры проводить при температуре 1200-1250°С в атмосфере инертного газа, в вакууме или под слоем флюса. В выбранном режиме плавления шихты наибольший выход металлической фазы (66,5%) достигнут при использовании комбинированного натрий – силикатного флюса, наиболее приемлемого из шести исследуемых составов. При этом весовое соотношение компонентов шихты: отходы МБЛ:сода:песок составляет 1:0,5:0,25 соответственно. По содержанию бериллия и примесей металлическая фаза, полученная из отходов, отвечает требованиям, предъявляемым к медно-бериллиевой лигатуре МБЛ-10, и может быть использована в производстве.



Рис. 1. Печь сопротивления СНОЛ 12/16

Выражаю благодарность в подготовке доклада и проведении научно-исследовательской работы научным руководителям Матясовой В.Е. Коцарю М.Л. и сотрудникам лаборатории К-1 ОАО «ВНИИХТ» Капленкову В.Н., Быкову А.Д., Лапидусу А.О., Радушинскому С.М..

ВЛИЯНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПРОЧНОСТЬ ЛИТОСВАРНЫХ НЕСУЩИХ КОНСТРУКЦИЙ КАРЬЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Александров А.А.

Республика Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
alexandr.alexandrov1988@gmail.com

Рамы многих моделей большегрузной карьерной техники для улучшения эксплуатационной надежности выполняются с применением литых элементов, которые позволяют снизить концентрацию напряжений в высоконагруженных зонах конструкции. Основными требованиями, предъявляемыми к качеству отливок, обычно являются: отсутствие трещин и усадочных раковин, отсутствие пористости. Дополнительным требованием к несущим элементам карьерной техники, работающей в условиях низких климатических температур, повторно-ударных и циклических нагрузок, следует отнести: пластичность и прочность материала стальной отливки.

Однако изготовление крупногабаритных литых деталей сопровождается определенными трудностями:

– образованием трещин, которые, как правило, возникают в тепловых узлах при неравномерной кристаллизации металла отливки;

– использованием азотосодержащих формовочных смол, приводящих к значительному газовыделению в форме, что при крупных размерах отливок, а следовательно, и при малой скорости кристаллизации металла, приводит к развитой газовой пористости в отливке;

– существованием усадочной пористости из-за малых температурных градиентов на фронте кристаллизации и недостаточной подпиткой зон кристаллизации через «дендритный каркас», образующийся при затвердевании тонкостенных крупногабаритных отливок;

– образованием газовых пор из-за недостаточного раскисления металла.

Указанные дефекты характерны для всех типов отливок (рис. 1), однако они либо наиболее часто встречаются, либо представляют существенную опасность в стальных крупногабаритных отливках, используемых для деталей литосварных несущих конструкций карьерной техники (рам, балок передних и задних мостов). Полностью избежать перечисленных дефектов в крупногабаритных отливках сложно (а иногда и невозможно), так как это связано с существенным удорожанием технологии производства. Однако в низконагруженных зонах конструкции наличие небольших литейных дефектов не должно приводить к снижению прочности. Поэтому актуальной проблемой является определение геометрических параметров дефектов (формы, ориентации, распределения) [1], которые в зависимости от напряженности области расположения не будут оказывать влияния на надёжность конструкции при эксплуатации.

Экспериментальное исследование влияния литейных дефектов в виде полостей на прочностные характеристики конструкции вызывает серьезные трудности, так как большая часть дефектов

находится внутри стенки детали. Поэтому измерение точных размеров дефекта, а также локальных напряжений в области дефекта при нагружении детали проблематично.

Исследование влияния дефектов на прочность конструкции было выполнено с применением САПР, основанной на методе конечных элементов. В качестве объекта изучения были выбраны газовые раковины, которые моделировались в виде шарообразных полостей диаметром 4-10 мм: в исследуемую область КЭ-модели литой детали рамы «встраивались» дефекты. Затем проводился расчет напряженно-деформированного состояния рамы при наиболее тяжелых режимах нагружения (рис. 2). Для оценки НДС рамы использовалась энергетическая гипотеза Губера-Мизеса [2]. В качестве критерия предельного состояния выбран предел выносливости σ_{-1} материала литой детали.

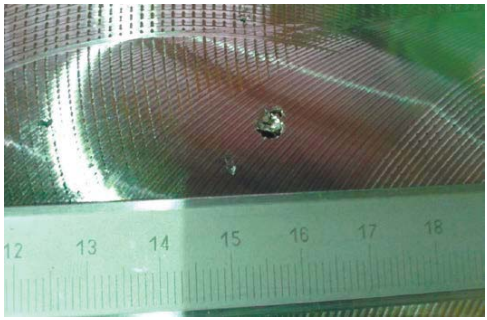


Рис. 1 Раковина в сечении литой детали

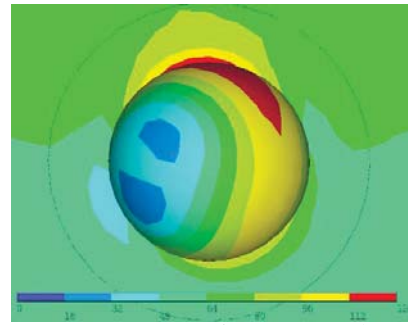


Рис. 2 НДС околодефектной области (в разрезе)(МПа)

Показано, что учет раковин путем введения в модель пустотелых фрагментов качественно изменяет результаты расчета напряжений: происходит скачкообразный (до двух раз) рост напряжений в окрестностях пустотелых фрагментов. Варьирование размерами пустотелых фрагментов сказывается в меньшей степени на изменении напряжений. Предложенная методика моделирования напряжений может быть применена к различным элементам рамы, позволяет изменять размеры раковин, их количество и расстояние между ними. В результате серии расчетов определены допустимые геометрические параметры раковин в низконагруженых областях литых деталей рам карьерных самосвалов.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., профессору В.И. Моисеенко и д.т.н., профессору В.Б. Альгину.

Список литературы:

1. Murakami Y. Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions / Y. Murakami. – Elsevier, Oxford, 2002. – 369 p.

2. Работнов Ю.Н. Сопротивление материалов / Ю.Н. Работнов – М., Фитматгиз, 1962 г.,– 456 с.

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Ni, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН

Александров А.А.

Россия, ИМЕТ РАН, a.a.aleksandrov@gmail.com

Сплавы на основе системы Fe-Ni широко используют в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. При производстве железоникелевых сплавов в качестве легирующего элемента используют титан. Этот элемент имеет более высокое сродство к кислороду, чем железо и никель. Если присаживать титан в нераскисленный расплав, значительная его часть может окислиться и быть потеряна. Следовательно, исследование растворимости кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, представляет как научный, так и практический интерес.

В железоникелевых расплавах продуктом реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле, является оксид Ti_3O_5. Процесс взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле, описывается реакцией

$$Ti_3O_5(тв) = 3[Ti]_{(Fe\text{-}Ni)} + 5[O]_{(Fe\text{-}Ni)}, \qquad K_{(1)} = \frac{([\%Ti]\cdot f_{Ti})^3\,([\%O]\cdot f_O)^5}{a_{Ti_3O_5}}. \qquad (1)$$

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\%O]_{Fe\text{-}Ni} = \frac{1}{5}\Big\{\ \lg K_{(1)} - 3\lg[\%Ti] - \left[3\hat{a}^{Ti}_{Ti\,(Fe\text{-}Ni)} + 5\hat{a}^{Ti}_{O\,(Fe\text{-}Ni)}\right][\%Ti] - \\ - \left[5\hat{a}^{O}_{O\,(Fe\text{-}Ni)} + 3\hat{a}^{O}_{Ti\,(Fe\text{-}Ni)}\right]\left(K_{(1)}\big/[\%Ti]^3\right)^{1/5}\ \Big\}, \qquad (2)$$

или в общем виде

$$\lg[\%O]_{Fe\text{-}Ni} = A - {}^3\!/_5\lg[\%Ti] + B\,[\%Ti] + C\big/[\%Ti]^{3/5}. \qquad (3)$$

Исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан. В качестве объекта исследования выбран сплав Fe-40% Ni, широко используемый в современной технике. Методика эксперимента и схема экспериментальной установки описаны ранее в работе [1]**.** В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитический никель (99,99%) и иодидный титан (99,8%). Эксперименты проводили при температуре 1873 K в тиглях из Al_2O_3. В отобранных пробах металла содержание кислорода определяли на газоанализаторе фирмы Leco модели TC-600, а содержания титана и никеля – на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon модели Ultima 2.

Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Штриховой линией на рис. 1 показана растворимость кислорода в расплаве Fe-40% Ni, при 1873 K $[O]_{(Fe\text{-}40\%Ni)} = 0{,}17\%$.

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (3) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации $R^2 = 0{,}70$)

$$\lg[\%O]^{\acute{y}\hat{e}\tilde{n}\tilde{i}}_{(Fe\text{-}40\%Ni)} = -3{,}034 - {}^3\!/_5\lg[\%Ti] + 0{,}402[\%Ti] + 8{,}860\cdot10^{-4}\big/[\%Ti]^{3/5}. \qquad (4)$$

В уравнении (3)

$$A = {}^1\!/_5\lg K_{(1)};\ B = -{}^1\!/_5\left[3e^{Ti}_{Ti(Fe\text{-}40\%Ni)} + 5e^{Ti}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)}\right];\ C = -{}^1\!/_5\left[5e^{O}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)} + 3e^{O}_{Ti(Fe\text{-}40\%Ni)}\right]\left(K_{(1)}\right)^{1/5},$$

что позволяет рассчитать, исходя из экспериментальных данных, величины параметров взаимодействия и константы равновесия реакции (1). С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (4) и значения $e^{O}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)} = -0{,}106$ для сплава Fe-40% Ni при 1873 K получили: $e^{O}_{Ti(Fe\text{-}40\%Ni)} = -1{,}420$; $e^{Ti}_{O(Fe\text{-}40\%Ni)} = -0{,}472$; $e^{Ti}_{Ti(Fe\text{-}40\%Ni)} = 0{,}116$; $\lg K_{(1)(Fe\text{-}40\%Ni)} = -15{,}17$. На основании полученных значений и значений параметров взаимодействия в железе (см. таблицу) при 1873 K рассчитаны в широком диапазоне составов сплавов константа равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe-Ni, и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы (см. таблицу). Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Ni различного состава, содержащих титан, при 1873 K.

Рассчитанные зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания титана и никеля в расплавах системы Fe-Ni при 1873 K приведены на рис. 2. Как следует из приведенных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40% снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

Константа равновесия реакции (1) и параметры взаимодействия в расплавах Fe-Ni при 1873 K

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(1)}$	–16,792	–15,619	–15,170	–15,470	–16,580	–18,542
e^{O}_{O}	–0,17 [2]	–0,139	–0,106	–0,072	–0,037	0 [3]
e^{Ti}_{Ti}	0,041 [2]	0,078	0,116	0,156	0,197	0,240
e^{Ti}_{O}	–0,34 [4]	–0,405	–0,472	–0,542	–0,615	–0,690
e^{O}_{Ti}	–1,026 [4]	–1,219	–1,420	–1,629	–1,845	–2,071

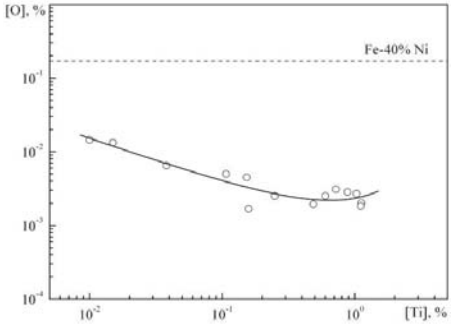


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплаве Fe-40% Ni от содержания титана при 1873 K

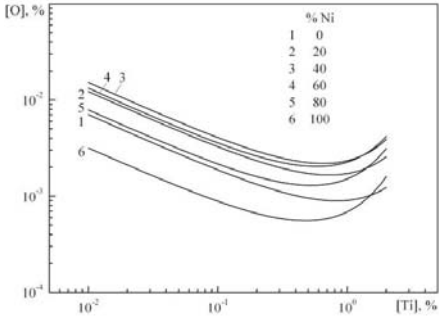


Рис. 2. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Fe-Ni от содержания титана и никеля при 1873 K

Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [5]

$$[\%\mathrm{Ti}]' = -\frac{3}{2{,}3\left[3e_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Ti}} + 5e_{\mathrm{O}}^{\mathrm{Ti}}\right]}. \qquad (5)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (5) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[\%\mathrm{Ti}]'$	0,827	0,729	0,648	0,582	0,526	0,478
$[\%\mathrm{O}]_{\text{мин}}$	$8{,}96\cdot10^{-4}$	0,00166	0,00220	0,00204	0,00130	$5{,}56\cdot10^{-4}$

Автор выражает благодарность научному консультанту проф., д.т.н. Дашевскому В.Я.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31682 мол_а.

Список литературы

1. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. // ДАН. 2013. Т. 452. № 2. С. 172–176.
2. Steelmaking Data Soucebook, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.-Tokyo (1988), 325 p.
3. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. // Met. Soc. CIM. 1977. Ann. Volume. P. 104–110.
4. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. // ISIJ International. 2008. V. 48. No.6. P. 729–738.
5. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33–41.

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В МЕТАЛЛЕ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ РАФИНИРОВАНИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Алпатов А.В.

Россия, ИМЕТ РАН, Alpat72@mail.ru

Производство нержавеющей стали в мире непрерывно увеличивается, как в абсолютных величинах, так и относительно общего производства стали. Определяющее влияние на качество такой стали оказывает кислород, попадающий в металл во время выплавки. Технология производства нержавеющей стали, например 08Х18Н10Т, в дуговой сталеплавильной печи, так и в агрегате аргонно-кислородного рафинирования (АКР), подразумевает окислительную продувку жидкого металла кислородом. Поэтому актуальным является теоретический анализ и экспериментальные исследования поведения кислорода в нержавеющих сталях при окислительном рафинировании.

В работе на основе рассмотрения реакций окисления железа и растворённых в нём компонентов, протекающих во время продувки жидкого металла кислородом, получено уравнение для активности кислорода, равновесного со всеми компонентами жидкой нержавеющей стали:

$$a_{\Omega} = \frac{a_{\mathrm{FeO}} + a_{\mathrm{CrO}_{1.5}}^{2/3} + a_{\mathrm{NiO}} + a_{\mathrm{MnO}} + a_{\mathrm{SiO}_2}^{1/2} + \mathrm{P}_{\mathrm{CO}}}{\mathrm{K}_{\mathrm{FeO}} \cdot a_{\mathrm{Fe}} + \mathrm{K}_{\mathrm{CrO}_{1.5}} \cdot a_{\mathrm{Cr}}^{2/3} + \mathrm{K}_{\mathrm{NiO}} \cdot a_{\mathrm{Ni}} + \mathrm{K}_{\mathrm{MnO}} \cdot a_{\mathrm{Mn}} + \mathrm{K}_{\mathrm{SiO}_2} \cdot a_{\mathrm{Si}}^{1/2} + \mathrm{K}_{\mathrm{CO}} \cdot a_{\mathrm{C}}} \qquad (1)$$

Для трёх опытных плавок стали марки 08Х18Н10Т в 20-тонной дуговой сталеплавильной печи завода «Электросталь» в период продувки жидкого металла кислородом одновременно с отбором проб металла и шлака выполнены замеры Э.Д.С. и температуры. По составу металла рассчитаны активности компонентов жидкой нержавеющей стали (Fe, Cr, Ni, Mn, Si и C) с использованием термодинамической модели псевдосубрегулярного раствора с энергиями смешения, величины которых получены и опубликованы в предыдущих работах автора. По составу шлака рассчитаны активности оксидов по модели псевдорегулярного ионного раствора с энергетическими параметрами, величины которых ранее были уточнены и опубликованы.

В таблице 1 представлено сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода, рассчитанной по уравнению (1) с учетом температуры и полученных значений активностей компонентов металлического и оксидного растворов.

Таблица 1

Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода в жидкой стали 08Х18Н10Т в конце окислительного периода

Номер плавки	Температура		Э.Д.С.	$a_{\underline{O}}^{(E,T)} = P_{O_2}^{1/2} \cdot 10^6$	$a_O \cdot 10^6$	ΔG
	°C	K	мВ		расчетная равновесная	кДж/моль
1	1980	2253	100	**330,8**	**72,3**	-28,5
2	2020	2293	100	**493,5**	**90,5**	-32,3
3	1980	2253	100	**330,8**	**70,5**	-29,0

В таблице 1 также приведена рассчитанная количественная оценка отклонение системы «легированный расплав – оксидный раствор» от состояния равновесия, показывающая, что равновесие между жидким металлом и шлаком в окислительный период не достигается.

Выполненные периодические измерения активности кислорода при помощи кислородных датчиков в течение всего периода окислительного рафинирования позволили определить константы кинетического уравнения роста активности кислорода:

$$\frac{da_{\underline{O}}}{d\tau} = V_p = k \cdot a_{\underline{O}}^n \quad \text{или} \quad \ln V_p = \ln k + n \ln a_{\underline{O}} \qquad (2)$$

Для плавки №2 методом наименьших квадратов получено уравнение $\ln V_p = -5{,}292 + 1{,}023 \ln a_{\underline{O}}$ с коэффициентом корреляции r=0,9567, а для плавки №3 уравнение $\ln V_p = -4{,}908 + 1{,}086 \ln a_{\underline{O}}$ с коэффициентом корреляции r=0,8522. С учетом погрешностей измерения можно принять, что скорость роста активности кислорода в жидкой нержавеющей стали при окислительной продувке описывается кинетическим уравнением первого порядка ($n \approx 1$). Интегрирование кинетического уравнения (2) позволяет получить для плавки №2 зависимость активности кислорода от времени продувки $a_{\underline{O}} = 6{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0{,}005 \cdot \tau)$, и для плавки №3 $a_{\underline{O}} = 14{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0{,}0074 \cdot \tau)$.

Таким образом, исследование активности кислорода во время окислительного периода показало, что равновесие между жидким металлом и шлаком в окислительный период не достигается, кинетическое уравнение скорости роста активности кислорода в жидкой нержавеющей стали имеет первый порядок, и активность возрастает по экспоненциальному закону с увеличением времени продувки.

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

ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕМ ОБЖИГЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Анисонян К.Г.

Россия, ИМЕТ РАН, grikar84@mail.ru

Ярегское месторождение является наиболее перспективным из разведанных титановых месторождений России, т.к. на его долю приходится около половины промышленных запасов титана. Основным титансодержащим минералом этих руд является лейкоксен. При обогащении песчаников флотационным способом полученный концентрат содержит 45-50% TiO_2 и до 45% SiO_2. Около половины кварца в концентрате находится в виде свободных зерен и сростков с зернами лейкоксена. Попытка увеличения содержания титана в концентрате при флотации приводит к существенной потере его с хвостами обогащения. С другой стороны высокое содержание кремнезема в концентрате

не позволяет использовать его в качестве сырья для производства металлического титана и пигментного TiO_2. В связи с этим в ИМЕТ РАН проводились исследования по разработке нового способа обогащения, в основе которого лежит магнетизирующий обжиг лейкоксенового концентрата, направленный на придание магнитных свойств титансодержащим фазам, и его последующая электромагнитная сепарация с удалением свободных зерен кварца. В предыдущих работах нами было установлено, что 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 протекание побочных процессов, связанных с образованием титансодержащих фаз с различными кристаллическими структурами, в которых ионы Fe^{2+} изоморфно замещают ионы Ti^{3+}. Эти процессы ограничивают восстановление железа и негативно влияют на магнитные свойства продуктов обжига. Установлено, что возможность протекания этих процессов определяется температурой обжига и составом восстановительной газовой фазы. Изучение особенностей процессов восстановления железа в лейкоксене позволит выявить оптимальные параметры магнетизирующего обжига, и создать в будущем предпосылки для его промышленного освоения.

Исследование восстановительного обжига проводилось в лабораторной трубчатой печи в широком интервале температур (600-1300°С). В качестве восстановителя были использованы водород и его смеси с углекислым газом. Доля водорода в смеси (H_2/CO_2) задавалась в интервале 10 – 100 об.% H_2.

При восстановлении водородом в области температур 600-1000°С появление магнитных свойств отмечается при температуре 600°С. Повышение температуры до 800°С приводит к увеличению выхода магнитной фракции, что связано с усилением магнитных свойств материала. Дальнейшее повышение температуры восстановления до 1000°С практически не влияет на изменение выхода магнитной фракции. Так, при 3 кЭ массовый выход в магнитную фракцию составляет порядка 75-80% при извлечении титана в неё до 98%.

Согласно данным по потере массы, приходящейся на удаление кислорода при указанных температурах, можно выделить две стадии процесса восстановления концентрата. Первая относится к области до 800°С. В данной области протекает восстановление оксидов железа до металла, которое, в свою очередь, приводит к появлению и усилению магнитных свойств. При обжиге в интервале температур 800-1000°С выход в магнитную фракцию при сепарации достигает наиболее высоких значений. Однако в данной температурной области восстановление протекает более сложным образом, т.к. начинается восстановление TiO_2. Изучением фазового состава продуктов обжига показано, что при 850°С в системе происходит восстановление TiO_2 до «восстановленного рутила» - фазы с рутильной структурой, но с увеличенным количеством вакансий кислорода в анионной подрешетке. Последующее восстановление оксида титана приводит к образованию фаз Магнели (Ti_nO_{2n-1}, где $4 \leq n \leq 98$). При 1000°С в системе образуются фазы Магнели, состава Ti_5O_9-Ti_7O_{13}.

Присутствующие в системе катионы Fe^{2+}, могут растворяться в фазах Магнели с образованием твердых растворов $FeTi_{n-1}O_{2n-1}$–Ti_nO_{2n-1}, где $n \geq 4$. Однако, растворимость железа в данных фазах ограничивается в области низких температур, что при медленном охлаждении образцов приводит к их распаду с выделением $Fe_{мет}$ и TiO_2. В результате распада фаз Магнели магнитные свойства продукта восстановления существенно усиливаются.

Проведение восстановления концентрата при температурах 800-900°С газовой смесью, содержащей менее 100 об.% H_2 приводит к значительному ухудшению результатов электромагнитной сепарации. Это обусловлено тем, что в данной температурной области при обжиге протекает образование метатитаната железа со слабыми магнитными свойствами.

Восстановление при температурах 1150°С и выше приводит к образованию в системе термодинамически устойчивых при высоких температурах титансодержащих фаз, что ограничивает восстановление железа. В этих условиях ход процесса восстановления оксидов железа достигается изменением состава восстановительной газовой фазы. При недостатке восстановителя в системе имеет место образование высокотемпературной фазы – слабомагнитного дититаната железа ($FeO \cdot 2TiO_2$), распад которого происходит при температуре ниже 1100°С по следующей реакции: $FeTi_2O_5 = FeTiO_3 + TiO_2$. Увеличение содержания H_2 в газовой фазе до 70-90 об.% в зависимости от температуры приводит к восстановлению дититаната железа до фаз Магнели, а при более высоком содержании H_2 в газовой фазе и при более высоких температурах происходит образование аносовита.

Образование дититаната железа и аносовита отрицательно сказываются на магнитных свойствах продуктов восстановления, т.к. уменьшается содержание $Fe_{мет}$. Таким образом, проведение процесса в

условиях высоких температур (1100-1300ºС) требует поддержания соответствующего состава газовой фазы, при котором не происходит образования нежелательных фаз, отрицательно влияющих на магнитные свойства продуктов восстановления. При этом продукты магнетизирующего обжига должны содержать металлическое железо, фазы Магнели, «восстановленный рутил» и кварц (кристобалит).

Выявленные особенности поведения железа при восстановлении лейкоксенового концентрата позволяют определить оптимальные условия магнетизирующего обжига, при которых возможно достижение наиболее полного разделения титансодержащих фаз и нерудных составляющих с помощью электромагнитной сепарации и получение богатого титанового концентрата, который в дальнейшем может быть переработан методами химического обогащения с получением синтетического рутила.

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 ТУГОПЛАВКИХ НАНОФАЗ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Анучкин С.Н.
Россия, ИМЕТ РАН, AHC2@yandex.ru

Известно, что рост доли металлического лома в шихте дуговых сталеплавильных печей и конверторов приводит к увеличению содержания вредных примесей цветных металлов, что оказывает негативное влияние на служебные свойства изделий [1]. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от указанных примесей в настоящее время только разрабатываются и поэтому проблема их удаления является актуальной. За последнее десятилетие появились исследования, посвященные использованию наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) при плавке чугуна и стали в виде инокуляторов, однако данных по рафинированию металла от вредных поверхностно-активных веществ (ПАВ) - примесей с использованием НЧТФ в литературе отсутствуют. Ранее был предложен и экспериментально подтвержден [2] следующий механизм удаления ПАВ: при введении в жидкий металл НЧТФ на образовавшейся межфазной границе частица-расплав будет происходить перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц. В результате адсорбции будут образовываться ансамбли Ме-(НЧТФ+ПАВ). Из-за градиента ПАВ будет происходить перемещение ансамблей в расплаве, их объединение в агрегаты и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-футеровка/шлак/газ, т.е. будет реализовываться процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. В работе [2] исследовали гетерофазное взаимодействие НЧТФ Al_2O_3, TiN с ПАВ-примесью – оловом в модельных системах Ni-Sn (0,0460 мас. %) или Fe-Sn (0,0561 мас. %) и доказали, что введение НЧТФ Al_2O_3 и TiN привело к уменьшению содержания Sn от 6 до 21 отн. % в зависимости от размерных факторов.

В связи с этим особый интерес представляют исследования Кудрина В.А. с соавторами, где показано влияние огнеупорного материала на процесс адсорбции цветных металлов из расплавов железа: в [3] изучили процессы взаимодействия Sn и Zn расплавов железа с огнеупорными материалами электродуговых сталеплавильных печей и обнаружили различие адсорбции Sn на хромомагнезитовом и магнезитовом огнеупорах. Показали, что проникновение Sn и Zn в огнеупоры имеет адсорбционную и диффузионную природы взаимодействия. Поэтому предположили, что увеличение активной поверхности взаимодействия НЧТФ Al_2O_3 , MgO и $MgAl_2O_4$ с ПАВ должно привести к более эффективному процессу удаления их из расплавов железа. Это и явилось целью настоящего исследования: изучение удаления Sn из модельных расплавов Fe-Sn с использованием НЧТФ Al_2O_3, MgO и $MgAl_2O_4$, изучение влияния размерных факторов на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с Sn.

Термодинамический анализ. Выбранная для исследования система Fe-Sn хорошо изучена. В этих расплавах Sn поверхностно–активно и с ростом температуры понижает поверхностное натяжение металла [2]. Оценили возможность удаления Sn за счет процесса испарения, который представили в виде суммарной реакции [4,5]: $[Sn]_{Fe}=Sn_{(г)}$, $\Delta G°_T=279700-58{,}32\cdot T$. По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили парциальное давление насыщенного пара P_{Sn}, которое при [Sn]=0,051 % и 1873 К равно $8{,}76\cdot10^{-2}$ Па. Очевидно, что в условиях эксперимента количество Sn, перешедшее из расплава в газовую фазу, пренебрежимо

мало. Для выбранных НЧТФ рассчитали стандартную энергию Гиббса реакций диссоциации соединений в расплавах железа по суммарным реакциям [4,5]:

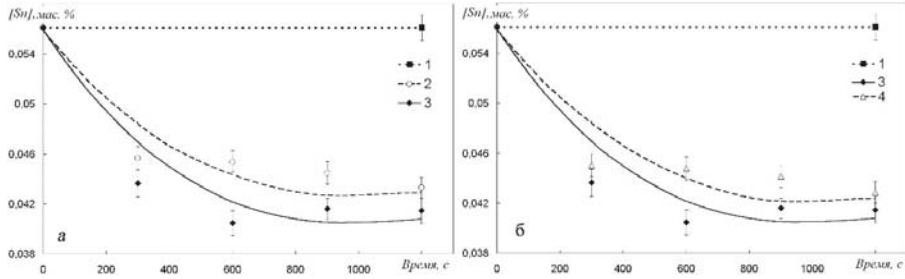
$$MgAl_2O_{4(т)}=Al_2O_{3(т)}+MgO_{(т)} \qquad \Delta G°_T=23600+5{,}91\cdot T$$
$$Al_2O_{3(т)}=2[Al]_{Fe}+3[O]_{Fe} \qquad \Delta G°_T=1209255-389{,}72\cdot T$$
$$MgO_{(т)}=Mg_{(г)}+[O]_{Fe} \qquad \Delta G°_T=613422-207{,}24\cdot T$$

Значения $\Delta G°_T$ для данных реакций при 1873 К составили 34670, 479309, 225262 Дж/моль, соответственно. Оценили по литературным данным характеристики смачиваемости Al_2O_3, MgO и $MgAl_2O_4$ железом и значения θ при 1550°С равны 141, 130 и 107, соответственно (см. лит.[2]). Очевидно, что оксиды являются термодинамически более стабильными в расплавах железа и они лиофобны по отношению к нему.

Методика и материалы исследования. Анализ нанопорошков Al_2O_3 и MgO, полученных плазмохимическим методом (см. лит.[2]), показал, что они полидисперсны и распределение частиц по размерам близко к логарифмически нормальному. Дисперсный состав (анализатор Mastersizer 2000, Malvern) счетного распределения наночастиц характеризовался следующим составом: для Al_2O_3 – d_{10} = 25 нм; d_{50} = 51 нм; d_{90} = 83 нм, и для MgO – d_{10} = 23 нм; d_{50} = 36 нм; d_{90} = 62 нм, где где $d_{(x)}$ – размер, ниже которого располагается х % частиц. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она для Al_2O_3 была равна 36,4 м^2/г, а для MgO – 59,5 м^2/г. Форма частиц Al_2O_3 сферическая, форма частиц MgO кубическая. Состав НЧТФ Al_2O_3 характеризовался присутствием δ – (50-60 %), θ – (10-20 %) и γ фаз – (10-20 %), а MgO – однофазный с присутствием незначительного количества Mg. Шпинель $MgAl_2O_4$ получили методом механохимии при обработке НЧТФ Al_2O_3 и MgO (см. выше) в планетарной мельнице в течение 10 минут с последующим отжигом при температуре 1000 °С в течении 2 часов. Рентгенофазовый анализ показал наличие $MgAl_2O_4$ – 96,3 мас. %, Al_2O_3 – 1,9 мас. %, MgO – 1,8 мас. %. Удельная поверхность $MgAl_2O_4$ была равна 24,55 м^2/г. Средний размер частиц $d_{ср.}$ (БЭТ) для Al_2O_3, MgO и $MgAl_2O_4$ равны 41, 28 и 65 нм, соответственно.

Для введения НЧТФ в модельный расплав Fe-Sn усовершенствовали методику приготовления композиционного материала, содержащего микронные частицы Fe с внедренными в них НЧТФ и исследовали распределение НЧТФ в матрице Fe. Приготовление композиционного материала Fe+НЧТФ (2,5%) осуществляли в планетарной мельнице в атмосфере Ar в течение 1 часа. Опыты осуществляли в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП), в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1650 °С) от 5 до 20 мин. в зависимости от опыта.

Результаты опытов и их обсуждение. Всего провели 25 опытов с 4 типами: сплавов Fe-Sn (0,0561%); Fe-Sn-Al_2O_3 (41 нм), Fe-Sn-MgO (28 нм) и Fe-Sn- $MgAl_2O_4$ (65 нм). На рис. 1 приведены экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с Sn, где показаны зависимости [Sn]=$f(\tau)$ при доли НЧТФ в расплаве = 0,12 мас. %.



А 1 – Fe-Sn; 2 – Fe-Sn-Al_2O_3; 3- Fe-Sn-$MgAl_2O_4$ Б 1 – Fe-Sn; 3- Fe-Sn-$MgAl_2O_4$; 4 – Fe-Sn-MgO
Рис.1. Зависимости содержания [Sn] в системе Fe-Sn.

Анализ полученных данных показал, что, введение в расплав НЧТФ Al_2O_3, MgO и $MgAl_2O_4$ привел к снижению содержания олова от 17 до 37 отн. %. С учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ очевидно, что удаление Sn происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом с образованием ансамблей и их удалением на границу раздела фаз и что более эффективными являются частицы шпинели.

Автор благодарит своего научного руководителя Бурцева В.Т., а также Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 14-08-31197 мол-а

Список литературы:

1. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А. и др. Производство стали чистой от примесей цветных металлов. / М.: МГВМИ, 2008. – 118 с.

2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Физикохимия металлических модельных расплавов никеля и железа, содержащих ПАВ и экзогенные тугоплавкие нанофазы. // ИМЕТ РАН – 75 лет, Сб. научных трудов, М.: Интерконтакт Наука, 2013, с. 73-94

3. Кудрин В.А., Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А. Экспериментальное исследование взаимодействия цветных металлов и огнеупоров в сталеплавильных агрегатах // Расплавы. – 2004. – № 6. – С. 77 - 85

4. Buzek. Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice / Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza. 1979. 110 c.

5. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / М.: Металлургия, 1985. 344 с.

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, ИМЕТ РАН, 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

Концентрат	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^{o}C; τ – 30мин; вторая стадия выщелачивания – H_2SO_4 100г/л; Т/Ж = 1/5; t – 90^{o}C; τ -60мин; гидролитическая очистка оборотных растворов от железа – давление кислорода 10бар, t – 190^{o}C, 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 рис. 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

СОЛЯНОКИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА И СМЕШАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ ИЗ БЕМИТ-КАОЛИНИТОВЫХ БОКСИТОВ

Валеев Д.В.

Россия, ИМЕТ РАН, dmvaleev@yandex.ru

Разрабатываемая технология 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 маточных растворов, которые могут быть использованы в качестве высокоэффективных смешанных коагулянтов, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемыми потребителями продукции, и глинозема, который используют в производстве металлического алюминия в процессе электролиза.

В качестве бемит-каолинитовых бокситов изучены породы Североонежского месторождения, основными минералами которых являются бемит, гиббсит, каолинит, гетит (гидроксид железа) и гематит. В бокситe присутствует множество второстепенных минералов: минералы титана (ильменит, рутил, анатаз), алюмосиликаты (гидромускавит, диккит), кварц.

Средний химический состав Североонежских бокситов следующий (%): 56,0 Al_2O_3; 15,2 SiO_2; 5,41 Fe_2O_3; 1,08 CaO; 2,73 TiO_2; 0,79 Cr_2O_3; 0,5 S; 1,87 MgO; 16,42 п.п.п.

В качестве вскрывающего реагента для переработки боксита использовали раствор соляной кислоты. В ходе лабораторных исследований изменяли продолжительность, температуру процесса автоклавного вскрытия, концентрацию кислоты.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: боксит и соляную кислоту загружали в автоклавную бомбочку, помещали в термостат, где выдерживали при заданной 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 маточный раствор анализировали на содержание оксида алюминия и оксида железа.

Для интенсификации процесса разделения твердой и жидкой фаз были проведены эксперименты по применению синтетических высокомолекулярных флокулянтов. Проведен анализ и обобщены результаты изучения флокулирующих свойств органических флокулянтов в зависимости от их концентрации, наличия нерастворимого остатка, получаемого после выщелачивания боксита соляной кислотой, что позволило облегчить выбор флокулянта и оптимизировать технологические параметры его использования.

Полученный после сгущения маточный раствор направляли на передел высаливания. Методика проведения эксперимента заключалась в понижении растворимости хлорида алюминия путём пропускания газообразной соляной кислоты через маточный раствор. Полученный хлорид алюминия отделяли от раствора и промывали на вакуум-фильтре.

Кристаллы хлорида алюминия подвергали прокалке при различных температурах. Полученный глинозем анализировали на содержание основных примесей, измеряли гранулометрический состав частиц.

В результате проведенных исследований было доказана возможность получения смешанных коагулянтов и глинозема из бемит-каолинитовых бокситов солянокислотным способом.

Из проведённых испытаний в ОАО "НИИ ВОДГЕО" следует, что полученный коагулянт соответствует основным требованиям, предъявляемым при очистке воды по цветности, мутности, остаточному содержанию железа и алюминия.

Получен сертификат соответствия в институте ФБУН "Федерального научного центра гигиены им. Ф.Ф.ЭРИСМАНА" Роспотребнадзора. Анализ и обобщение полученных результатов исследований позволяет рекомендовать применение алюможелезистого оксихлорида для очистки природной воды в опытно-промышленных испытаниях.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н., проф. Лайнеру Ю.А., а также всему коллективу лаборатории №21.

К ВОПРОСУ О ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НОВОГО ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ ПРЯМОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Гончаров К.В.

Россия, ИМЕТ РАН, goncharov-imet@mail.ru

На примере титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения в ИМЕТ РАН совместно с компанией «Петропавловск-черная металлургия» разработана технология комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с применением методов прямого получения железа [1, 2]. Основное отличие разработанной схемы от традиционных заключается в одностадийном высокотемпературном обжиге рудно-угольных окатышей титаномагнетитового концентрата в печи с вращающимся подом с сохранением ванадия совместно с титаном в шлаковой фазе. При этом, наряду с качественным железным продуктом, получается комплексный титанованадиевый шлак, содержащий до 4-6% V_2O_5 и 25-35% TiO_2, пригодный для дальнейшей переработки по гидрометаллургической схеме «окислительный обжиг-выщелачивание» с получением товарного пентаоксида ванадия и синтетического рутила. Реализация технологии позволит в 1,5 раза увеличить сквозное извлечение ванадия из титаномагнетитовых концентратов по сравнению с существующими промышленными способами.

В ранее проведенных исследованиях было показано, что для эффективного извлечения ванадия из титаномагнетитовых шлаков необходимо, чтобы содержание FeO в них было не менее 8%. Однако следует отметить, что поддержание содержания FeO в шлаке более 8% в промышленных условиях, предусматривающих использование печи с вращающимся подом с насыпной подложкой из каменного угля (для предотвращения контакта между шлаковым расплавом и огнеупорной футеровкой), затруднительно. Было установлено, что при высоких температурах (1500-1550^oC) на угольной подложке процесс восстановления железа из шлака продолжается, в результате чего содержание FeO в шлаке уменьшается до 5%, что отрицательно влияет на извлечение ванадия, как на стадии восстановительного обжига, так и при окислительном обжиге. Кроме того при контакте с углем происходит науглероживание железа с образованием чугуна.

В связи с этим были проведены исследования по изучению условий восстановительного обжига, при которых ограничивается влияние угольной подложки на восстановление железа из шлакового расплава. В результате было показано, что при металлизации рудноугольных брикетов титаномагнетитового концентрата на угольной подложке введение в шихту в определенном количестве флюсующих добавок $CaCO_3$ и MnO позволяет снизить температуру процесса до 1380-1400^oC. В этих условиях при расходе угля 19,0-20% содержание FeO в шлаке составляет 8-10%. При этом около 80% ванадия концентрируется в шлаковой фазе и содержание V_2O_5 находится в пределах 4,0-4,5%. При окислительном обжиге этих шлаков при температуре 1250^oC степень извлечения ванадия в раствор достигает 95%. Получаемые при этом металлические гранулы (чугун) содержат 0,18-0,23% V, 2,5-3,0% C, 0,07% S и 0,01-0,016% P, 0,011-0,033% Si. Он может быть успешно использован для производства качественной легированной стали, а также может служить высококачественным охладителем при конвертировании ванадиевого чугуна, особенно высококремнистых чугунов с низким содержанием ванадия (0,25-0,35% V). При этом последующее извлечения ванадия из титанованадиевых и конверторных шлаков позволит сохранить высокую сквозную степень извлечения ванадия из титаномагнетитового концентрата.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б., а также Гончаренко Т.В. и Олюниной 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ Al_2O_3 И $MgAl_2O_4$ С ПАВ-СЕРОЙ В МОДЕЛЬНОМ РАСПЛАВЕ Fe-S

Гренев Н.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, ngrenev@gmail.com

Использование экзогенных наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа и никеля от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла требует более полного физико-химического обоснования с учетом нетрадиционного характера взаимодействия. В работе [1] предложили гипотезу об адсорбционном удалении ПАВ примесей с использованием НЧТФ и экспериментально подтвердили ее при исследовании гетерофазного взаимодействие НЧТФ Al_2O_3, TiN с ПАВ-серой в модельной системе Ni-S (0,0775-0,1750 мас. %). Авторы доказали, что введение НЧТФ привело к уменьшению содержания серы в системе от 12 до 30 отн. % в зависимости от размерных факторов НЧТФ и, используя расчеты, показали влияние сил адсорбционной природы на скорость движения частиц в зависимости от их размера и для НЧТФ гипотетическая скорость, обусловленная адсорбционными силами, может превосходить гравитационную и будет увеличиваться с уменьшением размера частицы. Кроме размера НЧТФ на процесс удаления ПАВ оказывает влияние и химический состав НЧТФ. Экспериментально показано [2] влияние огнеупорного материала на процесс адсорбции цветных металлов (ПАВ) в расплавах железа на стенки шпинельной футеровки печей, что явилось в нашей работе аргументом для замены простых НЧТФ оксидов, нитридов и т.д. сложными соединениями типа $MgAl_2O_4$. Поэтому целью исследования явилось, во-первых, разработка методики получения наноразмерных частиц шпинели и исследование ее свойств и, во-вторых, изучение взаимодействия НЧТФ Al_2O_3, и $MgAl_2O_4$ с ПАВ модельного расплава Fe-S по адсорбционному механизму.

Термодинамический анализ. Выбранная в нашей работе система Fe-S хорошо изучена, в которой сера является ПАВ и с ростом температуры понижает поверхностное натяжение расплава. Рассчитали стандартную энергию Гиббса реакций диссоциаций Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ в Fe при 1873К [3-4], а результаты представили в таблице 1. Также провели литературный анализ смачиваемости соединений расплавом железа и для Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ значения θ при равны 141 (1550 ºС) [5] и 107 (1560 ºС) [6], соответственно.

С помощью термодинамических расчетов проанализировали возможные процессы удаления серы из расплавов Fe-S (0,013; 0,044 мас. %)-O(0,0082; 0,0086 мас. %) в виде газовых компонентов, а также возможность образования сульфидов. Для этого рассчитали значения парциальных давлений S_2, SO_2, H_2S и рассмотрели вероятность образования сульфидов (результаты см. табл.1).

Таблица 1.

Термодинамика диссоциации соединений в расплаве железа и образование сульфидов

Реакция	ΔG^o_T	$\Delta G^o_{1873\ K}$, Дж/моль	Ln Kp
$Al_2O_{3(m)} = 2[Al]_{Fe} + 3[O]_{Fe}$	1209255-389,72T	479309	-30,79
$MgAl_2O_{4(m)} = Al_2O_{3(m)} + MgO_{(m)}$	23600+5,91T	34670	-2,23
$MgAl_2O_{4(m)} = 2[Al]_{Fe} + Mg_{(z)} + 4[O]_{Fe}$	1846277-591,05T	739240	-47,49
$Al_2O_{3(m)} + 3[S]_{Fe} = Al_2S_{3(m)} + 3[O]_{Fe}$	966387-170,34T	647 340	-41,59
$MgAl_2O_{4(m)} + 3[S]_{Fe} = Al_2S_{3(m)} + MgO_{(m)} + 3[O]_{Fe}$	989987-164,43T	682 010	-43,82
$MgAl_2O_{4(m)} + [S]_{Fe} = MgS_{(m)} + Al_2O_{3(m)} + [O]_{Fe}$	232436-31,73T	173 006	-11,12

Для расчета парциального давления серы была использована реакция:

$$[S]_{Fe} = \frac{1}{2} S_{2(z)} \qquad \Delta G_T{}^0 = 135150 - 23{,}45 \cdot T \quad (1873\ K)\ [4]$$

По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили значения P_{S2}, которые при 1873 К составили $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}55 \cdot 10^{-3}$ Па для двух концентраций серы (0,013 и 0,044 мас. %), соответственно. В связи с присутствием кислорода в расплаве и водорода в газовой фазе (10% объем) были рассчитали значение P_{SO2} и P_{H2S} по реакциям:

$$[S]_{Fe} + 2[O]_{Fe} = SO_{2(z)} \qquad \Delta G_T{}^0 = 8291 + 54{,}94 \cdot T$$

$$[S]_{Fe} + H_{2(z)} = H_2S_{(z)} \qquad \Delta G_T{}^0 = 44658 + 25{,}81 \cdot T$$

Значения P_{SO2} при 1873 К составили $1{,}01 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}29 \cdot 10^{-4}$ Па для первой и второй системы, а значения P_{H2S} при 1873 К были равны 0,66 и 2,24 Па для двух концентраций серы, соответственно. Очевидно, что количество серы, перешедшей из расплава в газовую фазу, мало.

Методика и материалы исследования. Анализ нанопорошков Al_2O_3, полученных плазмохимическим методом (см. лит.[1]), показал, что они полидисперсны и распределение частиц по

размерам близко к логарифмически нормальному. Дисперсный состав (анализатор Mastersizer 2000, Malvern) счетного распределения наночастиц Al_2O_3характеризовался следующим составом: d_{10} = 25 нм; d_{50} = 51 нм; d_{90} = 83 нм, где где $d_{(x)}$ – размер, ниже которого располагается x % частиц. Удельную поверхность анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000 и она для Al_2O_3 была равна 36,4 м^2/г. Форма частиц Al_2O_3 сферическая, а состав характеризовался присутствием δ – (50-60 %), θ – (10-20 %) и γ фаз – (10-20 %). Шпинель $MgAl_2O_4$ получили методом механохимии при обработке НЧТФ Al_2O_3 и MgO в планетарной мельнице в течение 10 минут с последующим отжигом при температуре 1000 °С в течении 2 часов. Рентгенофазовый анализ шпинели показал наличие $MgAl_2O_4$ – 96,3 мас. %, Al_2O_3 – 1,9 мас. %, MgO – 1,8 мас. %. Удельная поверхность $MgAl_2O_4$ была равна 24,55 м^2/г. Средний размер частиц $d_{ср.}$ (БЭТ) для Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$ равны 41 и 65 нм, соответственно.

Для введения НЧТФ в модельный расплав Fe-Sn усовершенствовали методику приготовления композиционного материала, содержащего микронные частицы Fe с внедренными в них НЧТФ и исследовали распределение НЧТФ в матрице Fe. Приготовление композиционного материала Fe+НЧТФ (2,5%) осуществляли в планетарной мельнице в атмосфере Ar в течение 1 часа. Опыты осуществляли в лабораторных условиях в вакуумной индукционной печи (ВИП), в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Ввод композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1650 ºС) от 2 до 12 мин. в зависимости от опыта.

Результаты опытов и их обсуждение. Всего провели 20 опытов с 3 типами: Fe-S (0,013 и 0,044 %); Fe-S-Al_2O_3 (41 нм), Fe-S-$MgAl_2O_4$ (65 нм), а результаты представили в виде степени удаления серы $\alpha = (([S]_{исх}-[S]_{кон})/[S]_{исх})$, отн. %. Анализ полученных данных показал, что, введение в расплав НЧТФ Al_2O_3 привело к уменьшению содержания серы от 15 до 28 отн. %, а ввод НЧТФ $MgAl_2O_4$ – от 19 до 34 отн. %). С учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ очевидно, что удаление серы происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с серой с образованием ансамблей и их удалением на границу раздела фаз и что, несмотря на меньшие значения удельной поверхности, шпинель обладает большими адсорбционными способностями.

Автор благодарит Бурцева В.Т., Серова Г.В., Анучкина С.Н., и Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 14-08-31197 мол-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. Экспериментальное исследование взаимодействия цветных металлов и огнеупоров в сталеплавильных агрегатах / Кудрин В.А., Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А. // Расплавы. – 2004. – № 6. – С. 77 - 85

3. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

4. Buzek Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice / Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictv zeleza 1979 110c.

5. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах / Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.

6. Fukami N., Wakamatsu R., Shinozaki N., Wasai K. Wettability between Porous $MgAl_2O_4$ Substrates and Molten Iron / Materials Transactions, 2009, V. 50, № 11, pp. 2552-2556

СОРБЦИЯ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАЛЛЬНЫХ РУД

Грехов А.П.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, alexeygrekhov@mail.ru

Одним из потенциальных нетрадиционных источников рения в России являются углеродсодержащие полиметалльные руды [1]. Органофильные свойства рения способствуют накоплению его в сырье такого типа [2]. Весьма перспективным способом перевода элементов из этих руд в раствор является реагентное выщелачивание. Низкое содержание рения в получаемых растворах определяет применение сорбционного метода для его последующего извлечения.

Целью работы является изучение сорбционных характеристик азотсодержащих ионитов на стирольно-акрилатной основе, синтез которых осуществлен в ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (Москва, Россия) (опытные образцы) (разработчики − Балановский Н.В., Зорина А.И.), применительно к извлечению рения из растворов

реагентного выщелачивания углеродсодержащих полиметалльных руд, залегающих в различных регионах России. Для сравнения использованы сильноосновный и слабоосновный иониты, выпускаемые компанией Purolite (A-600 и A-170).

Сорбцию осуществляли в статических условиях. Анализ рения в растворах сложного состава проводили масс-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой.

Исследовано влияние pH раствора на сорбционную ёмкость по рению. Установлено, что сорбционный процесс с использованием изучаемых ионитов протекает с высокими коэффициентами распределения рения. При этом максимальная степень сорбции рения за один контакт составила 97,1 %.

Установлено, что сорбционная эффективность азотсодержащих ионитов различной основности Purolite A–170 и Purolite A–600, а также опытного образца ионита 7303, лучшего из исследованных российских ионитов, практически одинакова, однако синтез последнего характеризуется меньшими затратами.

Максимальная степень десорбции рения за один контакт находится в интервале 80-88 % для всех изученных сорбентов.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности использования азотсодержащих ионитов российского производства, имеющих более низкую по сравнению с зарубежными аналогами стоимость, для сорбционного извлечения и концентрирования рения из растворов выщелачивания углеродсодержащих полиметалльных руд.

Благодарность. Автор выражает благодарность научному руководителю профессору кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктору технических наук Трошкиной Ирине Дмитриевне.

Литература.

1. Кременецкий А.А. Минерально-сырьевая база рения в России: источники сырья и способы их переработки // Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение: Сб. материалов международной научно-практической конференции, Москва, 21-22 марта 2013 г. –М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. –С. 22.

2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.А. Металлургия рения. М.: Наука, 2007. −298 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПЫЛИ МЕДИСТОЙ ПЛАВКИ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦИНКА, СВИНЦА, ОЛОВА И МЕДИ

Грудинский П.И.

Россия, ИМЕТ РАН, GruPaul@yandex.ru

Почти на всех стадиях металлургического передела образуются тонкодисперсные отходы, улавливаемые в системах газоочистки – пыли, которые в зависимости от типа процесса и состава шихтовых материалов могут иметь высокое содержание ценных компонентов. Их вовлечение в рециклинг и комплексное использование являются важными задачами металлургического производства.

Для разработки оптимальной технологии переработки пыли медистой плавки, предполагающее извлечение ценных компонентов, необходимо знать их физико-химические свойства. По результатам элементного анализа пыли Кировоградского медеплавильного комбината было установлено, что она содержит в своём составе, кроме 3-5% меди, также 17-25% цинка, 10-30% свинца, 2-4% олова и некоторые другие металлы. По результатам химического и фазового анализа образцов пыли было получено, что цинк в них содержится в виде ZnO (58% металла), ZnS (25%), $ZnSO_4$ (10%) и $ZnCl_2$ (6%). Свинец – в виде $PbSO_4$ (82%), PbS (12%) и $PbCl_2$ (6%). Олово практически полностью представлено в виде SnO.

В настоящее время пыль медистой плавки перерабатывают в вельц-комплексе ОАО «Челябинский цинковый завод» в количестве до 15 тыс. т в год в смеси с кеками собственного производства с извлечением в товарные продукты меди, цинка и свинца. С целью увеличения эффективности процесса, а также извлечения других ценных компонентов было проведено термодинамическое моделирование поведения компонентов в условиях вельцевания пыли медистой плавки без присадки кеков.

Термодинамическими расчётами было показано, что подбором оптимальных соотношений компонентов можно осуществить совместную возгонку цинка, свинца и олова. Для этого в расчётах к пыли медистой плавки добавили 23,09 кг углерода в виде коксовой мелочи, 32,69 кг $CaCO_3$ в виде известняка, а также 11,54 кг цинкового сульфидного концентрата (на 100 кг пыли).

Проведенные термодинамические исследования позволили проанализировать влияние различных добавок к шихте на отгонку ценных компонентов. Было установлено, что добавка сульфидизатора (цинкового сульфидного концентрата) в шихту вельц-печи способствует отгонке свинца и олова. Присадка соединений кальция и магния (оксидов и карбонатов) в шихту вельц-печи способствует отгонке цинка, но при этом негативно влияет на отгонку свинца из пыли медистой плавки. Добавки соединений кальция и магния способствуют отгонке олова из шихты вельцевания пыли медистой плавки в присутствии достаточного количества сульфидизатора, однако при отсутствии сульфидизатора в шихте могут повлиять негативно. Также было установлено, что присадка соединений кальция влияют на отгонку цинка из шихты вельцевания пыли медистой плавки сильнее, чем соединения магния. При этом негативное влияние соединений кальция на отгонку свинца больше, чем у соединений магния.

Лабораторные и промышленные эксперименты подтвердили возможность отгонки цинка, свинца и олова с оставлением меди в клинкере, однако возникли сложности с дальнейшим разделением цинка, свинца и олова. Поэтому был рассмотрен процесс первичного отделения свинца из пыли медистой плавки (сульфидную прокалку) с получением клинкера, содержащего цинк и олово, для дальнейшего их разделения вельцеванием. Для термодинамического моделирования сульфидной прокалки был выбран следующий состав шихты: 80% пыли медистой плавки, 15% сульфидизатора, 5% коксовой мелочи. По результатам термодинамического моделирования установлено, что при сульфидной прокалке пыли медистой плавки с помощью добавок оптимального количества кислорода в дутьё можно добиться увеличения отгонки свинца при уменьшении потерь цинка и олова при температурах около 850-1000°С. Дальнейшие лабораторные эксперименты на установке ТГ-ДТА анализа подтвердили данные термодинамических расчётов о возможности селективного извлечения свинца из пыли медистой плавки.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3, к.т.н. Дюбанову В.Г., к.ф.-м.н. Корнееву В.П., к.ф.-м.н. Леонтьеву В.Г., начальнику инженерного центра ОАО «ЧЦЗ» д.т.н. Козлову П.А. за помощь при выполнении данной работы.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ДИОКСИДНОМАРГАНЦЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНЫХ РАСТОВРАХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ЦИКЛИРУЕМОСТЬ В ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Гусева Е.С.

Россия, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета, deinblick@yandex.ru, tep@techn.sstu.ru

В последние годы резко повысился интерес к созданию наноматериалов и нанотехнологий. Переход в наноразмерное состояние сопровождается изменением фундаментальных свойств вещества. При достижении размера частиц до $10^3 \ldots 10^4$ нм изменяется коэффициент диффузии и электропроводность, снижение температуры плавления можно обнаружить при размере частиц 10-100 нм. В связи с этим размерные эффекты становятся предметом самого пристального внимания всех, кто работает в области электрохимического материаловедения.

Целью настоящей работы было исследование возможности электрохимического модифицирования MnO_2 – электрода путем катодной обработки в водных растворах вольфраматов и молибдатов щелочных металлов. Объектами исследования служили: электроды из диоксида марганца (MnO_2 – 90%, углерод технический печной электропроводный П 267 ТУ 38.11574-86 – 5%, фторопластовая суспензия марки Ф-4Д – 5%), в виде пластин с площадью рабочей поверхности 2,0 $см^2$ до и после модифицирования их путем катодной обработки в водных растворах вольфрамата лития (0,001 моль/л) и молибдата натрия (0,01; 0,005; 0,0025 моль/л). Поверхность MnO_2-электрода перед каждым опытом очищали этиловым спиртом и сушили на воздухе в течение 5 минут. В качестве вспомогательного электрода (S = 4 $см^2$) использовали титановую пластину, поверхность которой обрабатывали аналогично. Во всех случаях до и после опыта регистрировали бестоковый потенциал Еб/т при разомкнутой цепи. Измерение потенциала осуществляли относительно хлор-серебряного электрода сравнения. Модифицирование MnO_2-электрода в водном растворе Li_2W0_4 при потенциалах от -2,7 до + 0,2 В и соответственно в растворах Na_2MoO_4 от – 3,0 до -2,5 В осуществляли в потенциостатическом режиме. Время обработки составляло 30 мин. При потенциале -2,7 В модифицирование проводили в растворах Na_2MoO_4 различных концентраций в течение 1,3 и 5 часов. Графическим методом определяли диффузионную характеристику процесса $c\sqrt{D}$ и плотность тока в

момент включения поляризации i (0), характеризующую скорость стадии переноса заряда. Кроме того в заданном интервале потенциалов (от Еб/т до -3,0 В и обратно) снимали циклические потенциодинамические кривые при последовательно возрастающей скорости развертки потенциала 10→20→40→80 мВ/с. В работе использован потенциостат П-5848. Регистрацию тока и потенциала осуществляли на диаграммную ленту (скорость протяжки ленты 54000 мм/час) с помощью самопишущего потенциометра КСП – 4. Для анализа модифицированных MnO_2 – электродов на содержание молибдена использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр Niton xBT GOEBB.

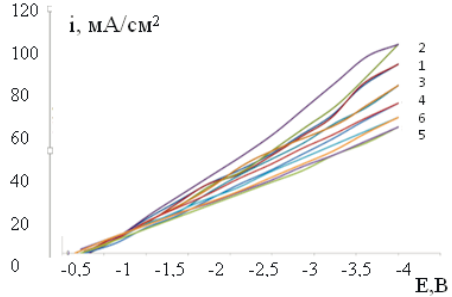


Рис. 1. ЦПДК (10 мВ/с) MnO_2-электрода, предварительно обработанного в течение 30 мин при $E_{кп}$,В: 1- -2,5; 2- -2,6; 3- -2,7; 4- -2,8;

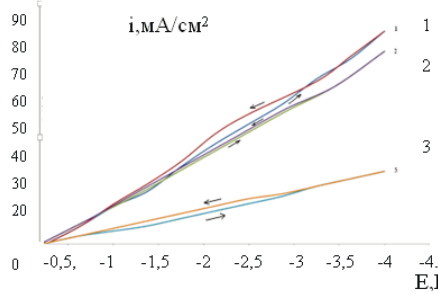


Рис. 2. Влияние концентрации Na_2MoO_4 на ход ЦПДК MnO_2 электрода, предва-рительно обработанного в течение 30 минут при $E_{кп}$ = -2,7 В,: 1 – 0,010; 2 – 0,005; 3 – 0,0025 моль/л.

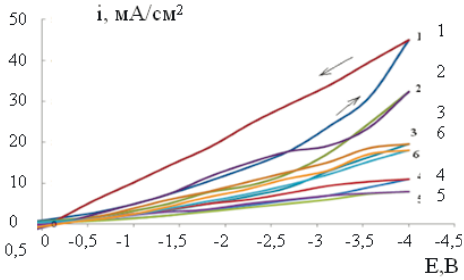


Рис.3. ЦПДК MnO_2-электродов, пред-варительно обработанных в растворе Li_2WO_4 (0,001 моль/л) в течение 30 мин при $E_{кп}$, В: 1.-0,8; 2.-0,6; 3.-0.4; 4.-0,2; 5.-0; 6. +0,4.

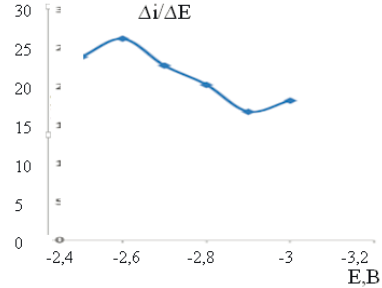


Рис. 4. Влияние потенциала катодной поляризации на угол наклона ПДК MnO_2 электродов, предварительно обработан-ных в потенциостатическом режиме в течение 30 мин в растворе Na_2MoO_4

Экспериментальные данные. Обработка электродов в заданном циклическом потенциодинамическом режиме, как показали результаты оптической микроскопии, приводит к образованию двухслойной структуры, в которой нижний слой состоит из строго ориентированных друг относительно друга волокон, на которых формируется второй слой из супрамолекул в виде гексагональной сетки. Если предварительно выдержать электрод в рабочем растворе в течение 1 часа и более при Ек=-2,7 В, то степень насыщения верхнего слоя продуктами твердофазных взаимодействий возрастает. Электрическое сопротивление образцов снижается с 36 до 29 и соответственно 23 Ом. Согласно данным рентгенофлуоресцентой спектрометрии, содержание молибдена в составе MnO_2-электрода после обработки составляет 0,06-0,08 ат.%. Бестоковый потенциал смещается от +(0,38±0,02) до –(0,27±0,03) В. Соответственно при обработке в растворе Li_2W0_4 от + (0,47±0,01) до - (0,09±0,01) В. Известно, что вольфрамат- и молибдат-ионы, содержание которых в области концентраций 0,2…0,002 моль/л достигает 99%, склонны к полимеризации с образованием полиядерных комплексов $[Me_7O_{24}]^{6-}$, $[Me'Me_7O_{24}]^{5-}$ (Me: Li,Na) типа $[Me_nO_{3n+3}]^{6-}$, где n =7. Это позволяет объяснить результаты исследований с позиции преобладающего влияния электрохимической адсорбции и последующих твердофазных превращений с образованием в адсорбированном слое оксидных соединений промежуточной валентности: Me(VI)→ Me(IV)→ Me(II), имеющих каркасную структуру, по каналам которой свободно движутся катионы щелочных металлов. В поверхностном слое, таким образом, накапливается большое количество свободных катионов

щелочного металла (натрия, лития), которые за счет градиента концентрации перемещаются в глубь электрода к границе с исходным MnO_2, где разряжаются по механизму катодного внедрения с образованием шпинели $Na_xMn_2O_4$. Протекание на MnO_2-электроде в растворе Na_2MeO_4 (Li_xMeO_4) двух различных процессов, которым предшествует электрохимическая адсорбция полиядерных комплексов $NaMe_7O_{24}^{5-}$ ($LiMe_7O_{24}^{5-}$). Результаты измерения бестокового потенциала и рентгенофлуоресцентного анализа согласуются с появлением пика потенциала $\Delta E_{кр}$ на анодных гальваностатических кривых (ia = 0,5 мА/см^2), указывающего на перенапряжение стадии фазообразования, и с результатами определения поляризационной емкости $C_{пол}$ и поляризационного сопротивления $R_{пол}$.

Анализ зависимости хода ЦПДК (рис.1-3) от величины потенциала предварительной катодной обработки MnO_2 электрода в потенциостатическом режиме (t_k=30мин) в координатах $(\Delta i/\Delta E)$-E_k показал, что емкость электрода в диапазоне от -2,6 до -2,9 В линейно снижается, что может быть связано с облегчением процесса катодного внедрения катионов щелочного металла в глубь электрода. Излом на кривой $(\Delta i/\Delta E)$-E_k (рис.4) указывает на образование фазы нового состава.

Заключение. Установленные закономерности и анализ литературных данных позволили сделать заключение, что в диапазоне потенциалов от Еб/т до -3 В (отн. ХСЭ) катодное восстановление полиметаллат-ионов происходит через стадию адсорбции и последующее образование в адсорбированном слое оксидных соединений промежуточной валентности: Mo(VI)→Mo(IV)→Mo(II), имеющих каркасную структуру, по каналам которой свободно движутся катионы щелочных металлов. Накопление катионов щелочного металла в поверхностном слое модифицированного MnO_2-электрода приводит к возникновению градиента концентрации и перемещению катионов $Na^+(Li^+)$ в глубь, где они вступают в реакцию интеркалирования:

$Me'_6(Me_7O_{24})+xe^-+MnO_2 \rightarrow Me'_x[Me'_{6-x}(Me_7O_{24})]MnO_2$ (1)

$xMe'+xe^-+2MnO_2 \rightarrow Me'_xMn_2O_4$, где Me': Li^+, Na^+; Me: Mo^{VI}, W^{VI} (2)

Соавторы работы - Жускеев А.Р., Попова С.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КОЛЕСНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РАСКИСЛЕНИЯ

Демин К.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, dkx@yandex.ru

Эксплуатационная стойкость железнодорожных колес во многом определяется степенью чистоты стали по неметаллическим включениям. При этом, критичными факторами являются как общее количество неметаллических включения так и их морфология, как правило, определяемая технологией раскисления стали.

В работе проведено комплексное исследование загрязненности неметаллическими включениями, колесной стали, выплавленной с использованием различных раскислителей.

Проведенные исследования показали, что металл раскисленный комплексной лигатурой содержащей барий и кальций имеет более высокуую чистоту по неметаллическим включениям, в сравнении с металлом раскисленным силикокальцием.

Научный руководитель работы – Григорович К.В.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАРГАНЕЦ- И ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕНТАБЕЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

Жданов П.А.

Россия, МГУ им. Ломоносова, pzhdanov@mail.ru

В настоящее время сырьевые источники марганца, хрома, титана, которые разрабатывались до середины 90-х годов, остались за пределами РФ. В связи с этим Россия вынуждена осваивать собственные минеральные ресурсы. Руды российских месторождений относятся к классу бедных некондиционных руд. Поэтому особую важность представляет полнота извлечения полезных компонентов. Для переработки бедных руд требуются новые технологии. При создании таких технологий меняются требования к аналитическому обеспечению. Для разработки рентабельных конкурентоспособных технологий выплавки ферросплавной продукции из некондиционного сырья необходимо не только знание валового содержания целевых элементов, но и проведение вещественного анализа, в том числе, определение степени окисления полезных компонентов. Так, при

переработке бедных марганцевых руд важно знать соотношение металл:кислород для точного расчета шихтовых смесей. Кроме того, при переработке марганцевых руд от валентного состояния марганца напрямую зависит выбор технологии переработки этого сырья.

Еще одним источником, который приобретает все большую важность, является вторичное, так называемое техногенное, сырье. При анализе такого сырья также важно определять степень окисления присутствующих полезных компонентов. Так, в процессе переработки конвертерного шлака для получения пентоксида ванадия необходим оперативный контроль полноты окисления V(III) в V(V) для быстрого изменения технологических параметров. Также остается важным и совершенствование традиционных технологий.

Целью данной работы является проведение физико-химических исследований марганцевой руды, а также шлака и шихты ванадиевого производства для определения форм переходных элементов.

Для проведения фазового и вещественного анализа использованы следующие подходы – селективное химическое растворение в соответствующих растворителях, хроматографическое разделение с последующим определением спектроскопическими методами; методы рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Для изучения подвижных форм элементов в образцах руды, шлака и шихты использовали смеси экстрагентов различного состава. Установлено, что более эффективно извлекаются соединения V и Mn. При этом формы элементов в шихте обладают большей подвижностью по сравнению с образцом шлака. Изучена возможность выщелачивания форм элементов из твердых образцов растворами соды и подвижной фазой для жидкостной хроматографии. В этих условиях извлекаются в основном соединения ванадия. Найдены условия хроматографического разделения форм ванадия методами обращенно-фазной жидкостной и ионной хроматографии в виде комплексов с ЭДТА.

С применением различных методов элементного и фазового анализа изучены образцы окисленной Улу-Телякской марганцевой руды, шлака и ванадиевой шихты. Установлено, что в руде марганец присутствует в виде минералов группы псиломелан-вернадит. Изучены оксалатный, сульфатный, сернокислый, солянокислый, йодидно-уксуснокислый и рентгенофлуоресцентный методы определения содержания марганца (IV). Для точного количественного определения марганца (IV) и его степени окисления рекомендуется применять оксалатный метод, а при наличии в материалах глинистой части - сульфатный метод. Правильность результатов анализа подтверждена с помощью ГСО марганцевой руды и оксидов марганца.

Показаны возможности метода РФЭС для определения степени окисления элементов в техногенном сырье. Установлено, что в шлаке ванадий в основном присутствует в виде V(IV); кроме того, также присутствует V(V), V(III) и более низкие степени окисления. В шихте содержание V(V) составляет около 80%, а V(IV) – 20%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 12-03-00804.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м. наук профессору М.А. Большову и директору НТЦ «Технологии ферросплавного производства и переработки техногенного сырья им. акад. Н.П. Лякишева» ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина к.х.н. Серегину А.Н. за поддержку данной работы.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА И СВИНЦА ИЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЫЛИ

Журавлева О.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, zhuravleva.lesya@yandex.ru

В состав пыли дуговой сталеплавильной печи (ДСП) входят такие ценные элементы, как цинк, свинец, железо. Содержание данных элементов в пыли зависит от многих факторов, например, состава используемых шихтовых материалов, режима плавки в ДСП. Содержание цинка, свинца и железа в пыли часто превышает их концентрацию в добываемой руде. В связи с этим пыль является ценным продуктом для переработки с целью извлечения цинка и свинца и получения чистого относительно цветных примесей железосодержащего шлака. Более 50 % образующейся в мире пыли вывозится в отвалы, в результате чего теряется около 540 тыс. т цинка ежегодно.

В настоящее время существует несколько промышленных способов утилизации пыли ДСП, которые имеют свои преимущества и недостатки. Плазменным технологиям уделяют все больше внимания в вопросе переработки цинксодержащей пыли, так как термическая плазма имеет высокую

плотность энергии, обеспечивает высокую скорость процесса переработки. Плазменная технология переработки пыли является экологически чистой технологией, достигаются высокие степени извлечения цинка и свинца, оборудование компактно и легко встраивается на территории как уже существующих предприятий, так и на новые мини-заводы. К недостаткам плазменных способов относят значительные затраты на электроэнергию.

Пыль ДСП преимущественно имеет оксидный состав, пример которого представлен в таблице.

Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	Cu	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	C	
1,39	18,86	0,59	0,22	41,53	2,16	3,85	3,02	1,83	Σ
Na_2O	Mo	P_2O_5	Ni	SiO_2	TiO_2	Pb	Zn	$S_{общ}$	
2,38	0,003	0,28	0,02	6,62	0,12	1,45	14,93	0,74	100

Анализ химического состава пыли ДСП в программе Terra при низких температурах показал присутствие оксидов Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn и сложных соединений (алюминатов – $NaAlO_2$(c), $MgAl_2O_4$(c), силикатов – $Ca_3Si_2O_7$(c), $CaSiO_3$(c), фосфатов – $Ca_3P_2O_8$(c), хлоридов – $NaCl_{(c)}$, $KCl_{(c)}$, титанатов – $CaTiO_3$(c), $Ca_3Ti_2O_7$(c), сульфидов – ZnS). Свинец может находиться в свободном виде $Pb_{(c)}$.

Термодинамический анализ процесса испарения показал, что в температурном интервале от 1100 до 1700 К цинк почти полностью испаряется. Свинец на начальной стадии при Т=1100–1600 К переходит в газовую фазу в виде Pb и PbS, при температурах более 1600 К – в виде Pb и PbO. Железо начинает испаряться при температурах более 2500 К.

Zn является более легколетучим элементом, чем Pb, поэтому возможна организация процесса извлечения цинка и свинца таким образом, чтобы их возгоны улавливались отдельно друг от друга.

Проведены эксперименты по извлечению Zn и Pb в лабораторной плазменно-дуговой установке. Сделан вывод, что процесс переработки пыли в плазменной печи достаточно эффективен: достигаются высокие степени извлечения цинка и свинца: для цинка она составляет 99,6 %, а для свинца 99,7 %.

Автор выражает благодарность профессору, д.т.н. Симонян Л.М., профессору, д.т.н., чл.-корр. РАН Григоровичу К.В.

ХИМИЧЕСКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ В АВТОКЛАВЕ

Заблоцкая Ю.В.

Россия, ИМЕТ РАН, Nboxclear@gmail.com

Нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (Республика Коми) являются уникальным титановым сырьем, не имеющим аналогов в мире. На долю этого месторождения приходится больше половины всех разведенных запасов титана в России, в котором содержание титана составляет 10-12% в пересчете на TiO_2.

Полученные при обогащении песчаников лейкоксеновые концентраты содержат 45–50% TiO_2 и до 40-45% SiO_2. Высокое содержание SiO_2 не позволяет без предварительного обогащения использование этого концентрата в качестве титанового сырья. Известные работы по обескремниванию лейкоксенового концентрата отличаются значительными недостатками, связанными с использованием дорогостоящих реагентов и сложностью утилизации отходов переработки, а также представляют собой многостадийные процессы, не обеспечивающие полное использование ценных компонентов.

Начиная с 2001 года, в ИМЕТ РАН проводятся исследования по обогащению лейкоксеновых концентратов с целью разработки эффективной технологии обескремнивания данного сырья с получением синтетического рутила и волластонита. Лейкоксеновый концентрат после предварительного магнетизирующего обжига и электромагнитной сепарации, в результате которой происходит удаление свободного кварца, подвергается глубокому обескремниванию путем выщелачивания известковым молоком в присутствии NaOH под давлением при высоких температурах. Изучение процесса выщелачивания концентратов проводили в вертикальном лабораторном автоклаве объемом 1л с перемешиванием. В этих условиях процесс протекает по сложному механизму и зависит от многих факторов. Связывание кремнезема с CaO в $CaSiO_3$ протекает ступенчато через образование на первой стадии промежуточного соединения Na_2SiO_3 в результате взаимодействия SiO_2 с NaOH. Далее происходит осаждение SiO_2 из раствора известковым молоком, в результате чего образуется $CaSiO_3$ и высвобождается щелочь. При таком двухступенчатом процессе

степень обескремнивания лейкоксенового концентрата и образование $CaSiO_3$ лимитируется скоростью взаимодействия кремнезема с NaOH и интенсивностью растворения $Ca(OH)_2$.

Первый этап работы был направлен на изучение влияния крупности кварца на его реакционную способность при взаимодействии с NaOH. Для исследований был использован исходный лейкоксеновый концентрат следующего состава: 51,2% TiO_2; 40,05% SiO_2; 3,5% Al_2O_3; 2,5% Fe_2O_3 и др. Кварц в исходном концентрате представлен в виде крупных свободных зерен (~20%), сростков с зернами лейкоксена (~5%) и остальная его часть находится в виде включений в зернах лейкоксена (~75-80%). Около 80% кварца (крупностью 1-20 мкм) в зернах лейкоксена находится в тонком прорастании с рутилом, а другая его часть представлена крупными включениями размером 20-40 мкм. Крупность свободных зерен кварца в основном находится в пределах от -0,315 до +0,1 мм. Автоклавное выщелачивание концентрата проводили щелочным раствором, содержащим 100 г/л NaOH, при расходе реагента, составляющим по мольному соотношению $NaOH/SiO_2$ = 1:1, что соответствует количеству необходимому для связывания половины всего кварца в Na_2SiO_3.

Было установлено, что в условиях автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами в результате взаимодействия кварца с NaOH возможно образование различных силикатов натрия. При низкой температуре выщелачивания (160ºС) NaOH полностью расходуется с образованием Na_2SiO_3. В этих условиях в процессе участвует только тонко вкрапленная с рутилом часть кварца. При повышении температуры процесса до 200-220ºС наблюдается взаимодействие остаточного кварца с метасиликатом натрия с образованием ди- и трисиликата натрия. В результате происходит полное удаление включений кварца из лейкоксена. При этом свободные зерна кварца остаются практически не затронутыми. Полученные результаты показывают возможность селективного удаления внутреннего кварца при определенных параметрах расхода NaOH и температуры процесса.

В дальнейших исследованиях автоклавное выщелачивание концентрата осуществляли с использованием известкового молока в присутствии небольшого количества NaOH, выступающего в качестве инициатора процесса связывание SiO_2 в $CaSiO_3$. Исследования проводили на кремнисто-титановых концентратах крупностью -0,63+0,05 и -0,315+0,05 мм, полученных после обогащения лейкоксенового концентрата путем магнетизирующего обжига с последующей электромагнитной сепарацией. Кремнисто-титановые концентраты имели следующий средний химический состав: 66,7% TiO_2, 27,7% SiO_2; 3,9% Al_2O_3; 2,9% Fe_2O_3 и др. Учитывая, что процесс связывания SiO_2 в гидросиликат кальция протекает в гетерогенной системе в две стадии через промежуточное соединение Na_2SiO_3, особое внимание было уделено изучению влияния основных параметров, определяющих скорость взаимодействия кремнезема с NaOH и растворения извести, а также условия массопереноса реагентов и продуктов химического взаимодействия.

В результате исследования было установлено, что при выщелачивании кремнисто-титанового концентрата известковым молоком в присутствии NaOH практически полное освобождение рудного вещества от кварца достигается в области температур 200-220ºС. При более низких температурах для достижения достаточной полноты обескремнивания требуется изменение условий магнетизирующего обжига или существенного повышения концентрации щелочи и продолжительности процесса.

Было изучено влияние расхода и крупности реагента CaO на условия обескремнивания концентрата. Показано, что наиболее полное связывание SiO_2 в $CaSiO_3$ протекает при стехиометрическом соотношении CaO/SiO_2 = 1 и при использовании крупности реагента 5-10 мк.

Было установлено, что процесс автоклавного выщелачивания эффективно протекает в случае использования концентрата крупностью -0,315 мм, при этом продолжительность обескремнивания концентрата составляет 2 ч. В этих условиях содержание остаточного SiO_2 в конечном продукте составляет 2,0-3,0%, а содержание TiO_2 превышает 90%. При использовании концентрата крупностью -0,63 мм остаточное содержание SiO_2 в рутильном продукте составляет 4% и выше. Для более полного удаления остаточного кварца требуется увеличение продолжительности выщелачивания до 3 ч. Полученный в оптимальных условиях автоклавного выщелачивания синтетический рутил содержит 92-93% TiO_2, 1,5-2,5% SiO_2, до 2,0% $Fe_{общ}$, до 2,5-3,0% Al_2O_3. Он является качественным сырьем для производства металлического титана и пигментного TiO_2 хлорным способом.

Проведение автоклавного обескремнивания кремнисто-титанового концентрата известковым молоком позволяет попутно получать другой ценный продукт - синтетический волластонит $CaSiO_3$. При стехиометрическом соотношении CaO/SiO_2 = 1 в условиях обескремнивания образуется гидрат метасиликата кальция - $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O$. После отделения рутильного продукта водную пульпу $CaSiO_3$ фильтруют, осадок сушат и прокаливают при 1050ºС в течение 1ч. В результате происходит удаление воды и кристаллизация аморфного силиката кальция с образованием волластонита, что

подтверждается рентгенофазовым анализом. Остаточное содержание TiO_2 в этом продукте не превышает 0,9%, при этом потери TiO_2 незначительны и составляют 0,5-0,7%. Главными потребителями синтетического волластонита являются производство керамики, пластиков, заменителей асбеста, металлургических флюсов и наполнителей для красок. Следует отметить, что попутное получение дорогостоящего волластонита может существенно снизить себестоимость получаемого синтетического рутила.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении данной работы своему научному руководителю Садыхову Г.Б.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Загвоздин В.П

Россия, ИМЕТ РАН, zagvozdin.v@gmail.com

Изучение восстановительных процессов проводилось с использованием в качестве материала окисленной никелевой руды с о. Сулавеси (Индонезия). Данная руда относятся к категории высокомагнезиальных и содержит 2,36 % Ni, 0.05 % Co, 15,9 % Fe, 0,25 % Mn, 2,2 % Al_2O_3, 0,4 % Cr_2O_3, 15 % MgO, 41,8 5 SiO_2, 14,6 % ППП. Минеральный состав пробы следующий: клинохризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, протоантофиллит $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$, тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, гетит FeO(OH) и кварц.

В качестве восстановителя использовали битуминозный уголь (около 50 % летучих, 24,5 % углерода, 0,28 % серы, зольность – 7,3 %) и кокс (зольность – 11,7 %).

Высушенные при температурах 100-105 °С и измельченные до крупности -100 мкм пробы руды, восстановителя и флюсующих компонентов смешивали в необходимой пропорции и прессовали с получением компактных образцов. Процесс восстановительного обжига исследовали в области температур 300-1300 °С. Восстановительный обжиг образцов и их охлаждение осуществлялись в атмосфере аргона.

Термогравиметрический анализ пробы показал четыре стадии потери массы. Первая стадия наступает при температуре 80-85 °С и соответствует испарению гигроскопической влаги из руды. Вторая стадия имеет место при температуре 250-272 °С и относится к дегидратации гетита с образованием гематита. Третья стадия, наблюдаемая при температуре 585 °С соответствует разложению серпентинитов. И четвертая стадия, занимающая температурную область 755-864 °С связана с дегидратацией и распадом талька.

Было изучено влияние температуры на потерю массы шихты при нагреве, при восстановлении, а также при восстановлении с добавлением $CaCO_3$. Восстановление оксидов железа бурым углем начинается при очень низких температурах (400-600 °С) и интенсивно происходит при температуре 800-900 °С, что связано с высокой восстановительной способностью бурого угля. Конечным продуктом реакции в этом процессе является металлическое железо.

При избытке восстановителя (бурого угля) восстановление железа и никеля продолжается при температуре выше 900 °С и растягивается в широкой температурной области до 1300 °С. Это связано с процессами восстановления железа и никеля из силикатных фаз, которые получают развитие при высоких температурах. Основной железо- и никельсодержащей фазой является оливин, являющийся твердым раствором фаялита и форстерита.

В случае добавления $CaCO_3$ его разложение начинается при температуре около 700 °С и с ростом температуры ускоряется. Разложение $CaCO_3$ существенно ускоряется при тесном контакте с компонентами шихты за счет связывания CaO и SiO_2 в соответствующие силикаты.

Необходимо отметить, что в сравнении с бурым углем кокс является более пассивным твердым восстановителем.

При использовании кокса восстановление оксидов железа начинается при более высоких температурах (выше 900 °С) и продолжается так же, как и в случае использования бурого угля до температур 1200 °С и выше.

В случае нехватки восстановителя невосстановленный свободный оксид железа может образовать легкоплавкие силикаты железа в результате присутствия в системе свободного кремнезема. В производстве это нежелательный эффект, следствием которого является образование кольцеобразных настылей внутри вращающейся печи.

Поэтому, для интенсификации процесса восстановления в области низких температур, наряду с коксом и антрацитом рекомендуется использовать битуминозный (бурый) уголь

При восстановлении высокомагнезиальной силикатной латеритовой руды в области до 1200 °С не наблюдается спекания материала. При температуре 1300 °С начинается размягчение материала с образованием шлака, в массе которого видны восстановленные мелкие частицы металла (железа и никеля).

Учитывая полученные данные, дальнейшие исследования по изучению восстановительного обжига с прямым получением ферроникеля необходимо проводить при температурах 1250-1350 °С с использованием в качестве восстановителя одновременно кокса и бурого угля.

Автор выражает благодарность руководителю работы д.т.н. Садыхову Гусейну Бахлуловичу за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

УТИЛИЗАЦИЯ КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЧУГУНА И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Зиновеев Д.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ZinoveevIMET@yandex.ru

Приведены результаты восстановительных плавок обесщелоченного красного шлама Уральского алюминиевого завода (УАЗ`а) с получением чугуна и шлаков пригодных для утилизации в строительной отрасли.

Восстановительные плавки обесщелоченного красного шлама проводили в печи Таммана в интервале температур 1550 – 1700°С, выдержкой в течении 3-30 минут и охлаждением со скоростью 18,5°С/мин. Для получения необходимой структуры шлака в шихту вводили добавки Al_2O_3, CaO и CaF_2 В результате плавок получены шлаки пригодные для получения портландцемента с минеральными добавками и высокоалюминатной расширяющей добавки, а также чугун марки ПЛ2.

На основании результатов физико-химических исследований исходного шлама были выбраны следующие направления возможной утилизации шлаков восстановительной плавки красного шлама в цементной промышленности: получение глиноземистого цемента; получение расширяющих алюмосодержащих добавок к цементам разного назначения; получение портландцемента с минеральными добавками

Для испытаний в качестве глиноземистого цемента была выбрана проба шлака с содержанием оксида алюминия в количестве 41,24%. Несмотря на высокое содержание в пробе оксидов алюминия, наличие в составе шлака минералов $CaO*Al_2O_3$ и $CaO*2Al_2O_3$, данный шлак не выдержал испытание как глиноземистый цемент. Образцы разрушились в воде.

В качестве алюминатного компонента для получения напрягающего цемента была выбрана проба шлака, с содержанием оксидов алюминия в количестве 36,87%. По результатам физико-механических испытаний на прочность опытный цемент соответствует напрягающему портландцементу марки 400.

По действующим ГОСТам в портландцемент разрешено вводить добавки шлака до 20%. Было подготовлено 3 состава цемента с добавками 10%, 15% и 20% шлака восстановительной плавки с портландцементом ЗАО «Белгородский цемент». По результатам физико-механических испытаний цемент с добавкой шлака 10% можно отнести к цементу марки М400-Д10. Опытные цементы с добавкой 15 и 20% шлака не отвечают техническим показателям соответствующих ГОСТов.

Выражаю благодарность зав. лаб. №3 ИМЕТ РАН, к.т.н. Дюбанову В.Г., зав. лаб. Цементов ОАО «НИИЦемент» Шутовой А. В. и м.н.с. Грудинскому П. И. за помощь при выполнении данной работы.

ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Иканина Е.В.

Россия, УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, ikael@yandex.ru

Истощение сырьевой базы, по долгосрочным прогнозам экспертов, является одним из основных препятствий развития металлургической отрасли и заставляет предприятия цветной металлургии вовлекать в производство вторичное сырье и техногенные отходы. Среди способов их переработки наибольшее применение нашло сернокислотное выщелачивание, сопровождающееся образованием сульфатных растворов сложного состава, после проведения которого необходимо разделить металлы,

содержащиеся в растворах. Кроме того, в гидрометаллургии практически всегда приходится сталкиваться с проблемой разделения железа и цветных металлов, так как железо относится к широко распространенным элементам.

Известные методы разделения: осаждение, экстракция и ионный обмен – имеют ряд недостатков. При гидролитическом методе, лидирующем по частоте использования, основной проблемой является утилизация образующегося железосодержащего осадка, и многочисленные исследования в этой области на сегодняшний день ее не решили, хотя позволили оптимизировать процесс: сократить время его проведения, снизить потери цветных металлов за счет выделения железа в виде хорошо фильтрующегося осадка и увеличить степень осаждения. Методы экстракции и ионного обмена перспективнее осаждения, но селективные экстрагенты и иониты дорогостоящи, и их применение в промышленном масштабе экономически нецелесообразно. Весьма актуально повысить доступность данных методов, и для ионообменного метода важную роль в этом может сыграть математическое моделирование.

Суть в том, что процесс ионного обмена зависит от формы существования металла в растворе, и им можно управлять путем целенаправленного смещения ионных равновесий, создавая условия для избирательного извлечения металла ионитами низкой ценовой категории.

Классические методы описания ионных равновесий позволяют вводить ряд допущений, приводящих к погрешностям, иногда значительным, в определении концентрации доминирующих форм металлов в растворе. Нами было выполнено математическое моделирование комплексообразования цветных металлов и железа (III) с учетом всех возможных реакций в сульфатных растворах, исследована точность и возможности применения модели. Особенность модели – отсутствие общепринятых допущений и учет ионов, обеспечивающих изменение pH раствора.

Исследования показали, что при определенном составе раствора в анионной комплексной форме находится до 90 % железа. При этом цветные металлы: медь, цинк, никель, кадмий – в кислых сульфатных растворах остаются в виде свободных катионов или нейтральных молекул (Cu^{2+}, $CuSO_4$, Zn^{2+}, $ZnSO_4$, Ni^{2+}, $NiSO_4$, Cd^{2+}, $CdSO_4$), поэтому разделение их и железа возможно с помощью доступных ионообменников, таких как катионит КУ-2×8 или анионит АВ-17×8. Результаты расчетов подтверждены потенциометрическим, фотоколориметрическим и ионообменным методом исследований. В качестве примера на рис. 1 представлены распределительные диаграммы железа (III) по ионным формам в 0.01, 0.07 и 0.30 М растворах $Fe_2(SO_4)_3$.

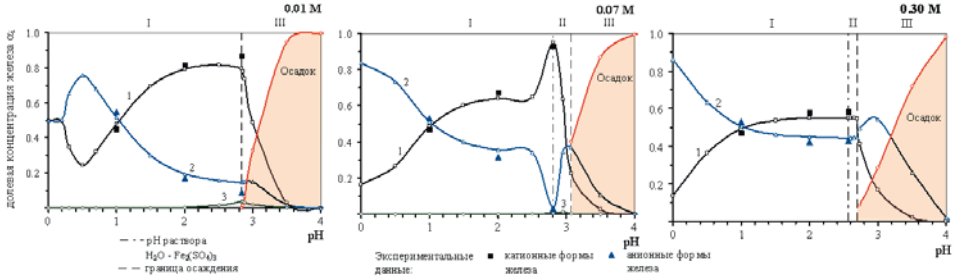


Рис. 1. Распределительные диаграммы, характеризующие долю железа α_i, присутствующего в виде частиц: 1 – $FeSO_4^+$, 2 – $Fe(SO_4)_2^-$, 3 – $FeOH^{2+}$ – в зависимости от концентрации и величины pH растворов $Fe_2(SO_4)_3$. Доля твердой гидроксидной фазы заштрихована.

Аналогично, используя разработанную математическую модель, можно выполнить высокоточный расчет распределения цветных металлов по ионным формам в сульфатных растворах заданной концентрации. Результаты расчета позволят определить оптимальный состав раствора, обеспечивающий наибольшую степень разделения металлов, либо спрогнозировать необходимые изменения состава, которые приведут к целенаправленной перезарядке комплексных частиц, положенной в основу ионообменного разделения металлов.

Таким образом, в ходе работы была доказана возможность применения разработанной математической модели для управления комплексообразованием и ионообменным разделением железа (III) и цветных металлов. Установлено, что для разделения и концентрирования цветных металлов можно использовать доступные ионообменные смолы российского производства, что особенно значимо с практической точки зрения.

Автор благодарит профессора, д.х.н. Маркова В.Ф. за помощь в работе.

ВАРИАНТ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ

Имидеев В.А.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», vimideev@gmail.com

Предложен комбинированный вариант переработки сульфидных никелевых концентратов, основанный на низкотемпературном обжиге (при температурах до 400-450ºС) с хлоридом натрия с последующей гидрометаллургической переработкой огарка. Основными преимуществами такого способа переработки сульфидных концентратов являются: сокращение энергозатрат за счет проведения обжига при сравнительно низких температурах; образование водорастворимых соединений извлекаемых металлов, что упрощает передел выщелачивания получаемого огарка.

Химизм процессов, сопровождающих обжиг, достаточно сложен. В интервале температур 300-500 °С термодинамически возможно протекание большого количества реакций с образованием хлоридов, сульфатов и оксидов металлов, присутствующих в концентрате.

Исследования проводили на концентрате следующего состава, определенным методом ICP, %: Ni – 6,88; Cu – 3,10; Co – 0,28; Fe – 42,45; S – 31,80. Основные минералы – пирротин, пентландит и халькопирит. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия обжига сульфидного никелевого концентрата с хлоридом натрия: температура 400 ºС, продолжительность 1,5 ч, избыток NaCl 50-200% от массы концентрата. Водное выщелачивание вели при температуре 90 ºС в течение 30 минут. При соблюдении оптимальных режимов обжига и выщелачивания в водный раствор извлекается 94% никеля, 96% меди, 93% кобальта и 1-2% железа.

На рис. 1 представлена принципиальная схема переработки растворов выщелачивания огарка с получением товарных продуктов. Отфильтрованный раствор выщелачивания подвергают нейтрализации до pH 6,5-7. Осадок гидроксидов меди и железа направляют на сернокислотное выщелачивание и дальнейшую переработку по технологии SX-EW с получением катодной меди. Маточный раствор обрабатывают натриевой щелочью для осаждения гидроксидов никеля и кобальта.

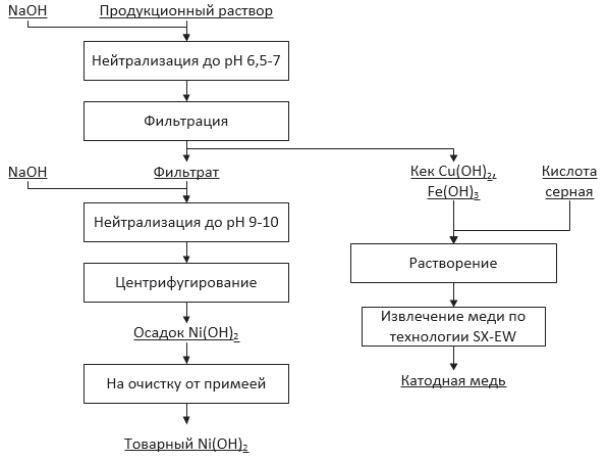


Рис. 1. Принципиальная схема переработки растворов выщелачивания огарка

Исследованы способы декантационной и сорбционной очистки пульпы гидроксида никеля, полученной осаждением щелочью из раствора хлорида никеля, от примесных ионов натрия и хлора. Показано, что при декантационной отмывке осадка использование подщелоченной воды (pH=12) полностью исключает потери никеля с промводами. Проведены исследования по сорбционной

очистке пульпы $Ni(OH)_2$ от примесных ионов с помощью ионообменных смол. Предложена и опробована в лабораторном масштабе принципиальная технологическая схема получения гидроксида никеля для производства щелочных аккумуляторов.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСИС» д.т.н. Медведеву А.С. и к.т.н. Александрову П.В. за помощь при выполнении работы.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ВСТАВОК ДЛЯ ВОЗДУШНЫХ ФУРМ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Кириллова Н.Л.

Россия, НИТУ «МИСиС», radjuk@rambler.ru

Целесообразность снижения тепловых потерь в доменной печи за счёт создания теплоизоляционного слоя на поверхности воздушной фурмы со стороны дутьевого канала объясняется их максимальной величиной через эту поверхность /1,2/.

Использование вставки из композита, представляющего собой углеродную ткань с SiC покрытием, обладающего высокими прочностными и теплоизоляционными свойствами, дало положительные результаты /3,4/.

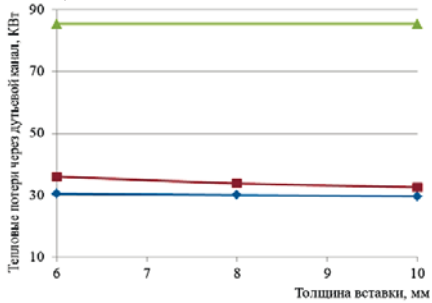
В процессе исследований была уточнена конструкция вставки, выполненной из слоев углеродной ткани, прошитых последовательно пироуглеродом и кремнием, с обеспечением присутствия образованного карбида кремния по всему ее объему.

В работе было исследовано влияние толщины вставки и величины воздушного зазора между вставкой и медным внутренним стаканом на тепловые потери через дутьевой канал и распределение температуры от водоохлаждаемой полости фурмы до дутьевого канала. Для сравнения использовали фурмы с алюминиевым газотермическим покрытием на поверхности дутьевого канала, используемые в доменных цехах ОАО «НЛМК» /5/. Коэффициент теплопроводности вставки был принят равным 0,5 Вт/(м·К), а алюминиевого покрытия – 29,9 Вт/(м·К). Исследования выполнены по методике расчета тепловых потерь через воздушные фурмы с использованием формул стационарной теплопроводности через цилиндрическую и плоскую многослойную стенку /6/.

На рис.1 представлена зависимость тепловых потерь через дутьевой канал от толщины вставки.

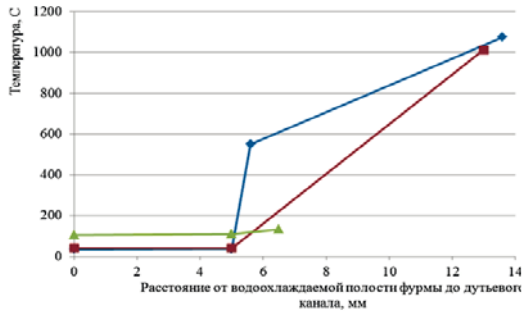
Видно, что теплоизоляционная вставка более чем в 2 раза снижает тепловые потери через дутьевой канал воздушной фурмы. При наличии воздушного зазора между вставкой и внутренним стаканом толщина вставки практически не оказывает влияние на тепловые потери. Кроме того, при сравнительно небольшой величине коэффициента теплопроводности материала вставки влияние воздушного зазора на тепловые потери заметно снижается.

На рис.2 представлено распределение температуры от водоохлаждаемой полости фурмы до дутьевого канала. Расчеты были проведены для вставки толщиной 8 мм и внутреннего стакана толщиной 5 мм.



♦ – величина воздушного зазора 0,6 мм;
■ – без воздушного зазора;
▲ – толщина алюминиевого покрытия 1,5 мм

Рис.1. Зависимость тепловых потерь через дутьевой канал от толщины вставки



♦ – величина воздушного зазора 0,6 мм;
■ – без воздушного зазора;
▲ – толщина алюминиевого покрытия 1,5 мм

Рис.2. Распределение температуры от водоохлаждаемой полости фурмы до дутьевого канала

Видно, что вставка с низким коэффициентом теплопроводности обеспечивает снижение температуры внутреннего стакана почти в 3 раза по сравнению с алюминиевым покрытием на поверхности внутреннего стакана со стороны дутьевого канала, что значительно улучшает работу воздушной фурмы. Также низкий коэффициент теплопроводности материала вставки практически сводит к минимуму влияние воздушного зазора между вставкой и внутренним стаканом на температуру внутреннего стакана и температуру на поверхности вставки со стороны дутьевого канала.

Литература

1. Бородулин А.В., Васильев А.П., Глущенко Е.Л. и др. Тр. 2–ой международной научно-практической конференции «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». Москва. 3–5 декабря 2002г. –С.424–426.

2. Бондаренко А.А., Горбик А.С., Дышлевич Г.Г. Исследование теплонапряжённости различных участков фурм // Сталь.–1983.– №7.–С.11–12.

3. Кириллова Н.Л., Радюк А.Г., Титлянов А.Е. Снижение тепловых потерь через поверхность воздушных фурм доменных печей // Металлург. –2013. –№10. –С.28–31.

4. Кириллова Н.Л., Радюк А.Г., Горбатюк С.М. Использование вставок из углеродной ткани с SiC покрытием В дутьевом канале воздушных фурм доменных печей // Химия и технология полимерных и композиционных материалов: Сб. материалов всероссийской молодежной научной школы. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. –С.167.

5. Пат. 2465333 РФ, С21В7/16. Способ подготовки к работе воздушной фурмы доменной печи / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, Д.С. Васильев и др. (РФ). – №2011104102/02; заявлено 04.02.11; опубл. 27.10.12, Бюл.№30.

6. Справочник по теплопередаче / С.С. Кутателадзе, В.М. Борищанский. –Л. –М.: Госэнергоиздат, 1959. – 414с.

Автор выражает благодарность научным руководителям: профессору, д.т.н. А.Г. Радюку и профессору, д.т.н. С.М. Горбатюку за помощь при выполнении работы.

ПЕРЕРАБОТКА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОМ НАГРЕВЕ

Кирпичев Д.Е.

Россия, ИМЕТ РАН, dym2004@bk.ru

Введение. Ярегское месторождение нефтетитановой руды (Республика Коми) является одним из богатейших в России по запасам титана. Получаемый из руды лейкоксеновый концентрат содержит до 50% диоксида титана. Существенная часть диоксида титана находится в матрице диоксида кремния, что сильно затрудняет извлечение титана. Наиболее эффективным способом разделения титана и кремния может стать карботермическое восстановление [1-4]. При этом диоксид кремния восстанавливается до летучего монооксида, переходящего в газовую фазу. Карботермическое восстановление лейкоксена можно вести как в вакууме [2], так и при атмосферном давлении [1,3]. Использование плазменно-дугового нагрева при карботермической переработке лейкоксенового концентрата позволит существенно повысить температуру процесса и интенсифицировать разделение титана и кремния.

Целью настоящей работы являлось на основе термодинамического анализа определить состав шихты и температуру карботермического восстановления, при которых возможно получение оксида титана в конденсированной фазе с выделением остальных компонентов в газовую фазу.

Методика исследования. Термодинамический анализ карботермической переработки лейкоксенового концентрата при плазменно-дуговом нагреве был проведен расчетным путем с использованием программного комплекса ТЕРРА [4] при атмосферном давлении для интервала температур 2000-4000 К и различных количеств углерода в системе. Использовали модельную оксидную систему, соответствующую по основным компонентам составу лейкоксенового концентрата [1,5] (масс.доли): TiO_2 – 0,50, SiO_2 – 0,45, Fe_2O_3 – 0,02, Al_2O_3 – 0,03.

Определяли ε_{Si}, ε_{Ti}, ε_{Fe}, ε_{Al} - степени перехода элементов в газовую фазу, соответствующие отношению массы элемента в газовой фазе к его массе в исходном концентрате. Определены также теоретические энергозатраты E_{th}, МДж/кг, соответствующие приращению энтальпии при нагреве системы.

Результаты исследования. При нагреве лейкоксенового концентрата без углерода разделение кремния и титана возможно при температуре Т = 3150 К. При этом кремний с железом полностью переходят в газовую фазу, титан и алюминий в виде оксидов остаются в конденсированной фазе на 94 и 99 % соответственно (рис.1, а). Конденсированная фаза при этом состоит на 94% из Ti_4O_7 и на 6% из

Al_2O_3. Термодинамически необходимые энергозатраты составляют E_{th} = 10,2 МДж/кг. При охлаждении газовой фазы происходит конденсация компонентов с образованием смеси на основе диоксида кремния: SiO_2 - 90 %, Fe_2O_3 – 4%, TiO_2 – 6%.

При массовом содержании в шихте 15% углерода кремний, железо и алюминий полностью переходят в газовую фазу при температуре T = 2700 K в виде SiO, Fe, Al и Al_2O соответственно. Титан на 99,4 % остается в конденсированной фазе, состоящей из TiO – 24% и Ti_2O_3 – 76%. Теоретические энергозатраты при этом составляют E_{th} = 10,1 ГДж/т концентрата (рис.1, б).

При увеличении содержания углерода свыше 15% титан восстанавливается и образует с кремнием тугоплавкие силициды, что приводит к росту содержания кремния в конденсированной фазе на основе титана.

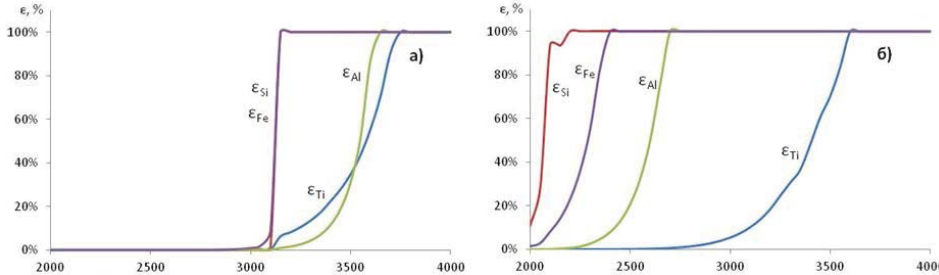


Рис. 1. Степени перехода ε_{Si}, ε_{Ti}, ε_{Fe}, ε_{Al} в газовую фазу в зависимости от температуры и содержания углерода в шихте. а) %C = 0%; б) %C = 15%.

Данный процесс можно реализовать в плазменно-дуговой печи [6] с соосно расположенными в водоохлаждаемой камере графитовым или вольфрамовым катодом и перерабатываемым концентратом – анодом (рис.2). Концентрат располагается в водоохлаждаемом медном тигле, к которому подведен положительный полюс источника тока.

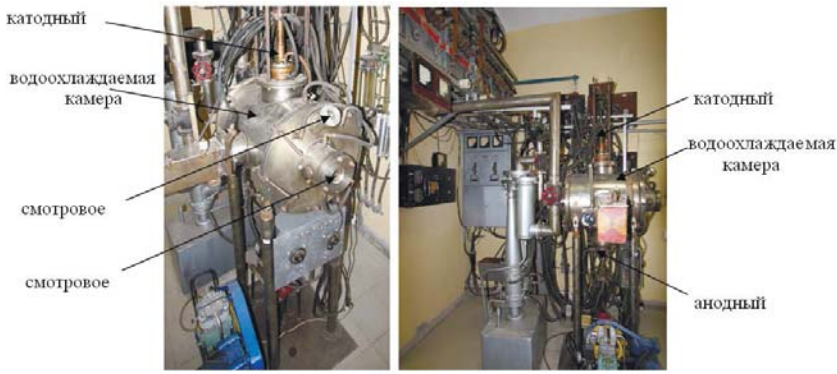


Рис. 2. Лабораторная плазменно-дуговая печь мощностью 150 кВт для выделения оксида титана из лейкоксенового концентрата.

Заключение. Согласно термодинамическому расчету при плазменно-дуговом нагреве лейкоксенового концентрата до 2700 K в присутствии 15% углерода в шихте все компоненты концентрата, исключая оксиды титана, переходят в газовую фазу. Оксиды титана на 99,4% остаются в конденсированной фазе. Теоретические энергозатраты при этом составляют E_{th} = 10,1 ГДж/т концентрата.

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.

Литература

1. Садыхов Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья в России. // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет. Сб. научных трудов под ред. академика К.А.Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2013, с.37-59

2. Голдин Б.А.; Истомин П.В.; Рябков Ю.И.; Секушин Н.А. Способ переработки лейкоксенового концентрата // Патент RU 2086690 C1

3. Алексеев Л.Ф., Ватолин Н.А., Дмитриев А.Н., Леонтьев Л.И., Пряхина Т.А., Самойлова Г.Г., Сапожникова Т.В., Ченцов А.В., Шаврин С.В., Шахпазов Е.Х. Способ переработки лейкоксенового концентрата // Патент RU 2068393

4. 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: 15.04.2014

5. Проект горно-обогатительного комплекса в составе Ярегского ГХК. http://www.yaregaruda.ru/ru/node/12 Дата обращения: 16.04.2014

6. Николаев А.А., Кирпичёв Д.Е., Николаев А.В., Цветков Ю.В. Энергетический баланс восстановительного жидкофазного плазменно-дугового реактора // Физика и химия обработки материалов. – 2009. - № 3. - с. 18-25

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ШЛАКОВОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ, РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Комолова О.А.

Россия, ИМЕТ РАН, o.a.komolova@gmail.com

Для получения заданного качества готовой продукции необходимо контролировать и управлять процессом производства стали на каждом этапе, начиная от расчета шихты до момента получения готовой продукции. Это позволит эффективно использовать время и энергоресурсы, в связи с чем, процесс необходимо проводить по наиболее рациональной траектории. Для решения этих задач необходимо иметь физико-химические описания современных металлургических процессов и математические модели, учитывающие состав взаимодействующих фаз и тепловые режимы, отражающие динамические характеристики процессов плавления, растворения, интенсивности перемешивания, скорости взаимодействия между всеми компонентами шлаковой и металлической фаз, адекватно описывающие реакции процесса на управляющие воздействия. Интегрирующими, т.е. объединяющими все эти процессы, являются шлаковая и металлическая фазы, которые являются важнейшими в определении поведения всей системы в целом. Состав и температура этих фаз практически полностью определяют траекторию развития процесса.

Металлургические процессы – это процессы необратимые. Они представляют собой открытые системы с непрерывными или дискретными потоками масс, как на входе, так и на выходе. Следствием этого является то, что траектории этих процессов не могут соответствовать равновесным состояниям. Ведущие металлурги-ученые XX века В.Е. Грум-Гржимайло, М.М. Карнаухов, В.И. Баптизманский, В.И. Явойский и многие другие подчеркивали, что равновесие в сталеплавильных процессах недостижимо.

Динамическая математическая модель должна включать кроме балансов масс компонентов по взаимодействующим фазам, общего баланса масс и тепла, особую систему уравнений, описывающую неравновесную связь между компонентами различных фаз.

При создании математического описания взаимодействий между компонентами системы шлак-металл учитывалось, что при выплавке и внепечной обработке стали металлургические системы не достигают равновесия, а находятся в стационарном неравновесном состоянии; что химические реакции между компонентами системы шлак-металл протекают одновременно; направление реакций - определяет градиент химического потенциала.

С использованием разработанного физико-химического описания процессов взаимодействия между компонентами системы шлак-металл было создано математическое описание, алгоритмы и программное обеспечение “АКП”, моделирующее процессы обработки металла на агрегате ковш-печь. Исходными данными для программного обеспечения “АКП” являются: геометрические размеры ковша и футеровки, тип футеровки, количество продувочных устройств; масса, состав, температура металла и шлака, поступающего на обработку; масса, химический состав, температура и время осуществления присадок; характеристики электрического режима и режима продувки инертным газом. Математическое описание состоит из следующих основных блоков:

- блок расчета скорости взаимодействия компонентов в системе шлак-металл;

- блок расчета количества металла и шлака, попадающего в зону взаимодействия в зависимости от мощности перемешивания ванны;
- блок расчета химического состава и температуры ванны.

Проверку адекватности работы разработанного программного обеспечения “АКП” проводили на массиве из тридцати промышленных плавок трубных марок стали, выполненных на агрегате ковш-печь ОАО “ОМК-Сталь”. По ходу каждой плавки были отобраны пробы металла и сделаны замеры температуры. Программное обеспечение было использовано для коррекции технологии внепечной обработки трубных марок стали для условий ОАО “ОМК-Сталь”, так же программное обеспечение "АКП" использовано в качестве учебного тренажера для обучения студентов.

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям проф., д.т.н. Окорокову Б.Н. и чл.-корр. РАН, проф., д.т.н. Григоровичу К.В.

СИНТЕЗ ВОЛЛАСТОНИТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КРЕМНИСТО-ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ

Копьёв Д.Ю.
Россия, ИМЕТ РАН, dimas1803@mail.ru

Волластонит представляет собой силикат кальция и является экологически безопасным многофункциональным материалом. Он применяется в различных областях: в производстве керамики, красок, пластмасс, огнеупорных материалов, сварочных электродов, различных строительных материалов. При этом роль синтетического волластонита постоянно возрастает. Это объясняется несколькими причинами. Во-первых - добыча природного волластонита ведется небольшим количеством горных предприятий, а его запасы относительно ограничены. Во-вторых синтетический волластонит в 2-3 раза дешевле природного, а по своим потребительским качествам практически не уступает ему, а по некоторым параметрам даже превосходит. Так, в природном волластоните зачастую присутствуют ионы железа, марганца, алюминия, магния и пр., которые оказывают существенное влияние на его свойства (цвет, химическую стойкость, электросопротивление и пр.). Для их удаления необходимо проведение процессов дополнительной очистки продукта, что повышает его себестоимость. В-третьих, большое количество техногенных силикатных отходов образуется в результате деятельности промышленных предприятий.

В ИМЕТ РАН ведутся исследования по комплексной переработке лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения с получением синтетического рутила. Лейкоксеновый концентрат, полученный флотационным методом, содержит до 50 % TiO_2 и до 40 % SiO_2. Для его обогащения был разработан и предложен способ высокотемпературного магнетизирующего обжига концентрата (с целью повышения контрастности магнитных свойств лейкоксена и кварца), с последующей электромагнитной сепарацией. После сепарации за счет удаления свободных зерен кварца содержание SiO_2 снижается до 25%, а содержание TiO_2 увеличивается до 63-65% Показано, что при обжиге, наряду с повышением магнитных свойств лейкоксена, достигается значительное повышение химической активности кремнезема, распределенного в виде тонких вкраплений по всему объему зерен лейкоксена. Для дальнейшей переработки концентрата было предложено использовать метод щелочного выщелачивания NaOH при температуре около 100°С и атмосферном давлении. В результате данной операции удается снизить содержание SiO_2 в продукте до 2-3% и получить высококачественный синтетический рутил (90-94%TiO_2). При этом расходуется значительное количество NaOH с образованием раствора метасиликата натрия, требующего утилизации.

В связи с этим нами проводились исследования по регенерации NaOH с получением ценного продукта – волластонита методом гидротермального синтеза. Процесс проводили при температуре около 75°С при мольном соотношении $CaO:SiO_2 = 1:1$. CaO добавляли как в виде извести, так и в виде известкового молока. Осажденный гидратированный $CaSiO_3$ сушили для удаления влаги и проводили дальнейшие исследования. С целью выявления температурных областей дегидратации и структуры кристаллизованного $CaSiO_3$ проводили термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), а также рентгенофазовый анализ (РФА).

РФА обожженного при 1000°С осажденного силиката кальция показал, что при добавлении CaO в виде извести при мольном соотношении $CaO/SiO_2 = 1:1$, происходит образование побочных силикатов, например ларнита (Ca_2SiO_4). Причиной этого является образование в растворе Na_2SiO_3 локальных избытков CaO, из-за неравномерного его распределения. При этом полного осаждения SiO_2 не происходит из-за нехватки CaO. Устранение этих недостатков достигается при использовании известкового молока, благодаря более равномерному распределению CaO при дозировке реагента.

Согласно данным ТГА полное обезвоживание гидратированного силиката кальция происходит около 700ºС. ДСК анализ показал наличие пиков при температурах около 700, 850 и 950 ºС, что указывает на формирование структуры волластонита в области температур 700-1000ºС. Это подтверждается и данными РФА. С повышением температуры от 700ºС интенсивность пиков волластонита на дифрактограммах возрастает, а при 1000-1050ºС формирование структуры завершается.

В результате данных исследований была показана принципиальная возможность получения синтетического волластонита в рамках технологии комплексной переработки кремнисто-титанового сырья Ярегского месторождения с помощью гидротермального синтеза.

Автор выражает благодарность акад. Леонтьеву Л.И., д.т.н. Садыхову Г.Б. за руководство и помощь в проведении работы.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ОТХОДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

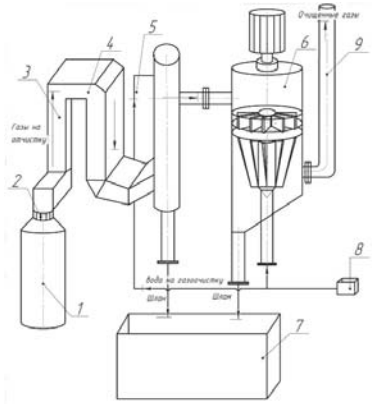
Курбанов Р.Р.

Россия, Государственное бюджетное профессиональное образовательное учреждение «Химико-технологический колледж» Республики Башкортостан, usmanovarr@mail.ru

Большая часть образующегося в производстве черных и цветных металлов шлакосодержащего лома и отходов, в основном в виде металла и сплавов, перерабатывается на предприятиях цветной металлургии. Однако значительное количество цинкового сырья из-за трудности сбора и переработки не вовлекается в производство. Отмеченные недостатки, а также увеличение сброса вредных веществ в атмосферу при возврате пыли в доменные печи, обусловили создание ресурсосберегающих технологических схем получения цинка на современных металлургических заводах.

Предложенный способ основан на использовании явления конденсации паров цинка при доменной плавке и конвертировании на мелких пылевидных частицах. Поэтому при классификации доменной пыли по крупности можно получить богатый по цинку продукт, выделяемый в виде мелких фракций.

Образующуюся при выплавке чугуна и стали пыль улавливают в системе мокрой очистки газов (рис. 1).



1-печь обжига;
2-кессон;
3-газоход подъемный;
4-опуской газоход,
5-центробежный скруббер;
6-газопромыватель динамический;
7-бак сбора шлама,
8-гидрозатвор,
9-дымовая труба.

Рис. 1 Технологическая схема очистки газовых выбросов в процессе извлечения цинка

Отходящие из печи газы поступают на мокрую очистку в динамический газопромыватель. 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. Пульпу из системы очисти направляют в сгуститель, верхний слой возвращается в скруббер, а нижний - направляют на двухступенчатую классификацию. Переработке

рекомендуют подвергать смесь пыли в составе, % (по массе): 30 - доменной; 33 - агломерационной; 30 - порошкообразной железной руды.

Извлечение цинка в шлам около 80-90 %, этот продукт направляют на гидрометаллургическую переработку, а пески -на агломерацию, а затем - в доменную плавку. Способ гидравлической классификации в черной металлургии обеспечивает улучшение защиты окружающей среды, значительное снижение эксплуатационных и капитальных затрат по сравнению с переработкой пыли вальцеванием. Способ применяется на ряде предприятий Республики Башкортостан.

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, с.н.с. ГАНУ ИПИ, к.т.н., доценту Усмановой Р.Р. за ряд ценных указаний и критических замечаний, сделанных при просмотре рукописи.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ИОДИДНОГО РАФИНИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЯ НА БАЗЕ ПЕЧЕЙ СКБ-5025 И АППАРАТНО-ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ NATIONAL INSTRUMENTS

Лапидус А.О.

Россия, ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт Химической технологии» (ОАО «ВНИИХТ»), raremetals@mail.ru

Способ иодидного рафинирования позволяет получать наиболее чистый цирконий из отходов и оборотов производства путём термического разложения его летучих соединений и осаждения металла на раскаленной проволоке в аппаратах в печах промышленного назначения [1-2]. Доклад посвящен автоматизации данного процесса. Рассмотрен ход работы по автоматизации процесса иодидного рафинирования циркония на опытном стенде [3], интерфейс оператора которого показан на рис. 1, а также вопросы адаптации комплекса технических средств NI CompactRIO [4] от фирмы National Instruments и программного обеспечения Lab VIEW [5], для выпуска готовой продукции в ОАО ЧМЗ.

Предложенная система автоматизации включает до десяти печей СКБ-5025, управляемых от одного компьютера [6]. Для локального управления печью используется дополнительная панель оператора Weintek MT6070iH (рис. 2), которая подсоединяется к контроллеру через последовательный порт RS-232. Обмен данными с контроллером реализован по протоколу Modbus. Программное обеспечение разработано в среде LabVIEW с использованием дополнительной библиотеки Windows API от Microsoft.

В результате проведения работы на автоматизированном стенде съём циркония с аппарата увеличен на 10 %, удельные энергозатраты снижены на 10 %.



Рис.1. Интерфейс оператора при проведении процесса на стенде.



Рис. 2. Панель оператора MT6070iH – второй канал управления (вблизи печи СКБ-5025)

Автор выражает особую благодарность С.А.Лаврикову, М.Л.Коцарю (ОАО «ВНИИХТ»), А.А.Чернышеву, Н.В.Копысову (ОАО ЧМЗ).

Литература
1. Коцарь М.Л., Моренко О.Г., Штуца М.Г., Ахтонов С.Г., Александров А.В., Зиганшин А.Г., Индык С.И., Кучерявенко Е.Н., Лазаренко В.В., Лапидус А.О., Погадаев В.А., Попов А.М. Получение высокочистых титана, циркония и гафния методом иодидного рафинирования в промышленных условиях // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 3. С. 332-340.
2. Коцарь М.Л., Лавриков С.А., Никонов В.И., Александров Ал.Вл., Ахтонов С.Г., Александров Ан.Вал. Высокочистые титан, цирконий и гафний в ядерной энергетике // Атомная энергия. 2011. Т. 111, вып.2. С. 72 – 77.
3. Лавриков С.А., Коцарь М.Л., Ахтонов С.Г., Чернышев А.А., Копысов Н.В. Разработка опытного стенда для автоматизации процесса иодидного рафинирования циркония на базе промышленной печи СКБ-5025 // Цветные металлы. 2013. № 2. С. 82-87.
4. Е.Д. Баран. LabVIEW FPGA. Реконфигурируемые измерительные и управляющие системы.- М.: ДМК Пресс, 2009.
5. Тревис Дж., Кринг Дж. LabVIEW для всех. М.: ДМК Пресс, 2010.
6. Лавриков С.А., Коцарь М.Л., Лапидус А.О, Ахтонов С.Г., Александров А.В., Огородников Л.В., Чернышев А.А., Копысов Н.В. Автоматизация процесса иодидного рафинирования циркония из отходов и оборотов производства на промышленном оборудовании ОАО ЧМЗ. // Атомная энергия. 2013. Т. 115, вып.6. С. 347- – 350.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ВОЛЬФРАМА (VI) И РЕНИЯ (VII)

Левчук О.М.
Россия, ИМЕТ РАН, grachi.2005@gmail.com

Растворы гидроксида аммония широко используются в гидрометаллургии вольфрама и рения, в частности для их извлечения из вторичного вольфрам-рениевого сырья по короткой технологической схеме, включающей электрохимическое растворение [1, 2]. Однако, существенным недостатком растворов является их низкая электропроводность, что приводит к существенному повышению расхода электроэнергии на процесс. Значительный интерес поэтому представляют безреагентные способы повышения электропроводности растворов слабых электролитов за счет внешнего воздействия различных физических полей, в частности, постоянного магнитного поля.

В последнее десятилетие в научной периодике появляется все больше публикаций, посвященных исследованию влияния магнитного поля на физико-химические свойства водных растворов слабых электролитов, однако объяснения наблюдаемых явлений весьма различны. Это и изменения в гидратных оболочках ионов, изменение активности ионов водорода и гидроксида при воздействии магнитного поля [3], и образование наноразмерных частиц из упорядоченных структур воды с обязательным условием наличия внешнего электромагнитного поля [4, 5].

Следует отметить отсутствие удовлетворительного физико-химического объяснения влияния на воду и водные растворы электролитов внешних физических воздействий, а также систематических исследований физико-химических характеристик растворов, находящихся под воздействием магнитного поля, что связано с большими сложностями в аппаратурном оформлении исследований и, вследствие этого, невысокой воспроизводимостью результатов разных авторов.

Вместе с тем, одним из перспективных направлений повышения электропроводности различных водных систем является их предварительная магнитная обработка, в связи с чем данное сообщение посвящено влиянию воздействия постоянного магнитного поля на электропроводность аммиачных растворов, содержащих ионы W(VI) и Re(VII).

На основании данных [1, 2] в качестве базового был выбран 7 М раствор NH_4OH. Аммиачные растворы содержали соответствующие добавки ионов W(VI) и Re(VII). Постоянное магнитное поле для обработки исследуемых растворов, находящихся в термостатируемой ячейке, создавали с помощью двух плоских магнитов. Значение величины магнитной индукции контролировали с помощью тесламетра ЭМ 4305. Удельную электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра «Анион 7020. Температуру растворов поддерживали с помощью термостата TW-2.03.

Установлено, что 48-часовое воздействие магнитного поля с величиной магнитной индукции 60 мТл на 7 М растворы NH_4OH, содержащие по 1 г/л вольфрама или рения, приводит к повышению удельной электропроводности растворов на 53-56 %. Характер повышения электропроводности растворов в течение более длительного времени на примере ионов Re (VII) иллюстрируется на рис. 1. Аналогичная зависимость характерна и для аммиачных растворов, содержащих ионы W(VI).

Позитивное влияние магнитной обработки подобных аммиачных систем сохраняется в течение многих суток, что показано на рис. 2 на примере аммиачного вольфрамсодержащего раствора. Исследуемый раствор выдерживали в магнитном поле с индукцией 60 мТл в течение 68 часов, после чего воздействие магнитного поля прекращали и в течение длительного времени периодически измеряли электропроводность раствора. Видно, что ее величина остаётся приблизительно постоянной более 2000 часов (температура 20-21°С).

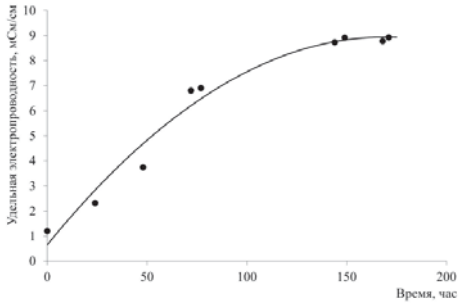


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности аммиачного ренийсодержащего раствора (7 М NH_4OH + 1 г/л Re) от времени магнитной обработки (температура 20 °С).

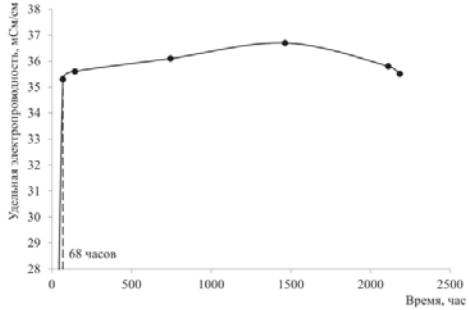


Рис. 2. Зависимость изменения электропроводности аммиачного вольфрамсодержащего раствора (7 М NH_4OH + 1 г/л W) от времени после его выдержки в постоянном магнитном поле.

Исследовано влияние более мощного магнитного поля с величиной магнитной индукции 120 мТл на электропроводность аммиачных вольфрам- и ренийсодержащих растворов с переменной концентрацией металлов и различной температурой. Установлено, что под воздействием магнитного поля величины электропроводности превышают таковые, измеренные в отсутствии магнитного поля, а сама зависимость электропроводности от температуры раствора и концентрации в нем металлов линейна.

В заключение следует отметить, что аналогичное влияние постоянного магнитного поля на электропроводность аммиачных растворов, содержащих ионы Mo(VI), отмечено не было. Это может быть связано с ростом заряда ядра по ряду Mo - W – Re (Z_{Mo} 42 < Z_W 75 < Z_{Re} 76). Сам же факт повышения электропроводности вольфрам- и ренийсодержащих аммиачных растворов может быть связан с увеличением степени диссоциации гидроксида аммония а также с повышением подвижности ионов-переносчиков заряда, и, возможно, с изменением структуры раствора за счет упорядочивания ориентации гидратированных ионов под воздействием магнитного поля.

Автор выражает глубокую благодарность проф., д.т.н. Паланту А.А.

Литература.

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарёв А.М. Рений. / М.: Наука, 2007. - 298 с.

2. Палант А.А., Левчук О.М., Левин А.М. и др. Электрохимическая переработка отходов тугоплавких металлов под действием переменного тока. / Цветные металлы, 2011, № 5, С. 29-31.

3. Шипунов Б.П. Стась И.Е. Применение маломощного высокочастотного электромагнитного поля для направленного изменения скорости гомогенных реакций. / Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 2001, т.53, №1, с.44-46.

4. И. С. Рыжкина, Ю. В. Киселева, Л. И. Муртазина, академик А. И. Коновалов. Эффект ультранизких концентраций и электромагнитных полей. / Доклады академии наук, 2012, том 446, № 3, с. 303–307.

5. И.С. Рыжкина, Л. И. Муртазина, академик А. И. Коновалов. Действие внешнего электромагнитного поля – условие образования наноассоциатов в высокоразбавленных водных растворах. / Доклады академии наук, 2011, том 440, № 6, с. 778–781.

СОРБЦИЯ ЦЕРИЯ(III) АМИНО-СУЛЬФО-КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОНИТОМ ИЗ СЕРНОКИСЛО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Моисенко В. А.

Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, vasya0do@mail.ru

В связи с увеличением потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) на внутреннем рынке Китая − мирового лидера по их производству в России наблюдается повышенное внимание к

нетрадиционным и дополнительным сырьевым источникам редкоземельного сырья, таким как золы уноса теплоэлектростанций, отработанные растворы комплексной переработки редкометалльных руд.

При переработке полиметалльных руд методом подземного выщелачивания образуются технологические растворы, в которых присутствуют ценные попутные металлы – рений, молибден, ванадий, РЗЭ в низких концентрациях, что оправдывает применение сорбционного метода для их извлечения. Содержание РЗЭ в этих растворах колеблется от 10 до 40 мг/дм^3.

Цель работы – извлечение одного из редкоземельных элементов − церия из кислых слабоминерализованных сульфатно-хлоридных растворов, моделирующих состав продуктивных растворов подземного выщелачивания полиметалльных руд [1], полифункциональным катионитом на стирольно-акрилатной основе.

Полифункциональные катиониты синтезированы в последние годы в ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (Москва, Россия) (разработчики − Балановский Н.В., Зорина А.И.). В экспериментах использовали амино-сульфо-карбоксильный катионит марки ВГ-5. Для сравнения сорбционных свойств катионитов применяли карбоксильный катионит ВГ-6.

Изучение сорбционных характеристик катионита ВГ-5 осуществляли применительно к извлечению церия(III) из разбавленных минерализованных растворов следующего солевого состава, г/дм^3: Cl^- – 1,0, SO_4^{2-} – 10,0, pH 2. Выбор примесных ионов обусловлен их широким распространением в природных и технологических растворах. Церий(III) находится в водных растворах такого типа в виде катиона. Сорбцию церия изучали в статических условиях при отношении навески катионита (г) к объему раствора (мл), равном 1 : 2000. После контакта фаз при интенсивном перемешивании на встряхивателе и их разделения определяли концентрацию церия в растворе и по балансовому соотношению рассчитывали сорбционную емкость ионитов. Содержание церия в растворах определяли фотометрическим методом [2].

Равновесные характеристики сорбции церия были получены при комнатной температуре. Изотерма сорбции его полифункциональным катионитом ВГ-5 в изученном интервале равновесных концентраций церия (2,4 ÷ 26,1 мг/дм^3) имеет линейную форму и может быть описана уравнением типа уравнения Генри с константой Генри, равной $K_Г$ 2,0 · 10^4 см^3/г (R 0,95).

Исследование равновесных характеристик полифункционального и карбоксильного катионитов по церию показали, что в изученном интервале исходных концентраций церия 15-350 мг/дм^3 степень извлечения церия этими катионитами составляет 84-93 % за один контакт. При этом наиболее высокие коэффициенты распределения получены при сорбции церия катионитом ВГ-5.

Методом ограниченного объема раствора изучена кинетика сорбции церия катионитом ВГ-5. Содержание церия в кислом сульфатно-хлоридном растворе составляло 20 мг/дм^3 (солевой фон и pH раствора указаны выше). По данным интегральной кинетической кривой графически определено время полусорбции ($\tau_{0,5}$) − 12 мин. С учетом этого времени эффективный коэффициент диффузии церия в катионите ВГ-5 составил 3,4 · 10^{-12} м^2/с, порядок коэффициента может свидетельствовать о высокой скорости его диффузии в катионит. Кривая кинетической зависимости -lg(1-F) − f(τ), где F − степень насыщения, имеет выпуклый участок при времени сорбции до 50 мин., что, по-видимому, свидетельствует о внутридиффузионном характере сорбции.

На основании полученных в работе равновесных и кинетических характеристик сорбции церия (III) гранулированный амино-сульфо-карбоксильный катионит марки ВГ-5 может быть рекомендован для извлечения его из минерализованных слабокислых сульфатно-хлоридных растворов. Процесс сорбции церия(III) протекает во внутридиффузионной области.

Литература

1. Лаверов Н.П., Абдульманов И.Г., Бровин К.Г. и др. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: Изд-во АГН, 1998. – 446 с.

2. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. – 381 с.

Благодарность. Выражаю благодарность научному руководителю профессору, доктору технических наук Трошкиной Ирине Дмитриевне

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ НЕФЕЛИНОВЫХ И БОКСИТОВЫХ ПУЛЬП ФЛОКУЛЯНТАМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Нефедьева М.В.

Россия, ИМЕТ РАН, masha-name@yandex.ru.

Целью данной работы являлось исследование процессов сгущения различных алюминиевых нефелиновых и бокситовых пульп с помощью катионных и анионных флокулянтов в сильнощелочных средах. В работе исследовали закономерности осаждения и эффективность различных высокомолекулярных и сильногидролизованных флокулянтов, которые успешно применяются в России предприятиях объединённой компании «РУСАЛ-СУАЛ».

Объектами исследования являлись щелочные пульпы, полученные от выщелачивания нефелиновые и бокситовые пульпы при атмосферных условиях (Т = 105˚С) 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 (Т = 145˚С и Т = 205˚С), которые имеют аналогичную мелкодисперсную систему при достаточно стабильной структуре, традиционно медленно сгущаются во времени и плохо фильтруются после отстаивания. Проблему сгущения вышеперечисленных пульп мы предлагаем решить с помощью применения различных марок флокулянтов на основе полиакриламида (ПАА), выпускаемых в разной товарной форме (эмульсии, порошки) с различным зарядом, его разной плотностью и молекулярной массой. На кинетику и полноту флокуляции, а также структуру и свойства 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. Избыток флокулянта может не только ухудшить флокуляцию, но вызвать обратный процесс - дефлокуляцию, или пептизацию, что также было показано в нашей работе.

В процессе флокуляции выделяют две стадии: перикинетическую и ортокинетическую. Первая стадия происходит за счёт интенсивного кратковременного перемешивания реагента с исходной суспензией. На данном этапе происходит взаимодействие частиц твёрдой фазы с реагентом. Далее механизм действия флокулянта следующий: *адсорбци*и молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц; *ретикуляции* (образование сетчатой структуры) молекул флокулянта; *слипании* коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса. При действии флокулянтов между коллоидными частицами образуются трехмерные структуры, способные к более быстрому и полному отделению жидкой фазы. Причиной возникновения таких структур является адсорбция макромолекул флокулянта на нескольких частицах с образованием между ними полимерных мостиков. Процесс адсорбции протекает в две ступени: сначала каждая макромолекула прикрепляется несколькими сегментами к одной частице (первичная адсорбция), затем свободные сегменты закрепляются на поверхности других частиц, связывая их полимерными мостиками (вторичная адсорбция). Адсорбция реагента на поверхности раздела фаз твёрдое - жидкость является решающим элементарным процессом для первой стадии (лимитирующей стадией процесса). *Анионные* флокулянты способны закрепляться на поверхности частиц не только с помощью водородных связей, но и благодаря химическому взаимодействию (хемосорбции) анионов с катионами, находящимися на поверхности частиц.

В процессе исследования нами были испытаны следующие марки анионных и катионных органических флокулянтов: Cyteck HX-400, Cyteck HX-600, Nalco 9768, FLOPAM AN 905 SH, FO 4115 SSH, AN 923 SH, AL P 40 VHM, AL P 60 VHM, AL P 80 VHM, AL P 90 SH, AL P 90 VHM, AL P 95 SH и AL P 99 VHM (марка AL P разработана специально для работы в жёстких условиях температуры и pH =13-14 в процессе осаждения красного шлама). Наиболее эффективными себя показывают флокулянты с очень высокой степенью гидролиза (близкой к 100%) и сверхвысокими значениями молекулярной массы – AL P 99 VHM на щелочных пульпах гвинейских бокситов и Nalco 9678 и Cyteck HX-600 – для щелочных нефелиновых пульп. Для обоих флокулянтов были определены оптимальные дозировки применения на данных бокситовых пульпах, обеспечивающих максимальную скорость сгущения: 75-100 г/т для AL P 99 VHM и Cyteck HX-400 на гвинейских бокситах и 350-400 г/т для Nalco 9678 и Cyteck HX-600 на нефелиновых пульпах. Таким образом, данные флокулянты марки FLOPAM AL P 99 VHM, Cyteck-400, Cyteck-600 и Nalco 9678, которые обладают очень высокой степенью гидролиза, способны образовывать большой число «химических» связей, а также сверхвысокой молекулярной массой, что способствует образованию большого количества

полимерных мостиков и образованию более крупных флоккул и приводит к максимальной скорости осаждения алюминийсодержащих пульп различных месторождений.

Таким образом, получены скорости осаждения при различных марках флокулянтов, выявлены наиболее эффективные продукты для двух разных пульп, определены ориентировочные оптимальные дозировки флокулянтов и показаны закономерности в зависимости от степени гидролиза, заряда и молекулярной массы полимера. На всех предприятиях, применяющих флокулянты выбранных марок, выявлено снижение удельного расхода флокулянта по сравнению с продуктами других фирм-производителей, что часто является определяющим для многих предприятий с экономической точки зрения, а также увеличение скорости сгущения сильнощелочных нефелиновых и бокситовых пульп. Результаты наших исследований внедрены на таких предприятиях, как ОАО «Ачинский Глинозёмный комбинат», ОАО «Николаевский Глинозёмный Завод», ОАО «Бокситогорский Глинозёмный Завод».

Выражение благодарности: за помощь в проведении данной работы выражаю глубокую благодарность научному руководителю - д.т.н., проф., зав. Лаб. № 21 ИМЕТ РАН Лайнеру Ю.А., инженеру 1-ой категории ФГУУ ВИМС Лосеву Ю.Н., аспиранту лаб. № 21 ИМЕТ РАН Бурцеву А.В.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛЬНЫХ ОТЛИВОК ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПЕРЕПЛАВА И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

Предеин В. В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН, zhilin@imim.ru

В основу разрабатываемого технологического процесса положена экзотермическая окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой происходит восстановление железа из отходов металлургических предприятий (ОМП) с получением сортовой термитной стали. Исходной шихтой для получения стали, служит термитная смесь, состоящая из окалины, алюминия и стальной стружки, а также наполнителя. В качестве наполнителей могут быть использованы различные ферросплавы и другие легирующие добавки для доведения стали по химическому составу, соответствующему получаемой марке. Технология получения термитной стали и металлоизделий из нее направлена на комплексное решение проблемы утилизации и переработки ОМП. [1]

Экспериментальные исследования проводились с изменением температуры подогрева шихты ($T_ш$) и формы ($T_ф$) от 20 до 1000 ^{0}C с шагом равным 100 ^{0}C и неизменным составом термитной смеси. Исследованиям подверглись Ст3, Ст45Л, 35ХГСЛ и 110Г13Л, полученные методом термитного переплава.

Согласно схеме строения слитка по Чернову Д.К. зональный состав слитка от периферии к центру представлен дезориентированными мелкими кристаллами-дендритами, зоной столбчатых кристаллов и зоной равноосных кристаллов.

Выявлены зависимости распределения площадей различных зон слитка, полученного из термитного металла (Ст3) от $T_ш$ и $T_ф$. В результате эксперимента определено, что площадь зоны с дезориентированными мелкими кристаллами-дендритами изменяется незначительно и составляет 5-7 % площади слитка в интервале температур прогрева шихты и формы 100 – 700 ^{0}C. Однако, площадь зоны столбчатых кристаллов существенно изменяется в зависимости от условий получения слитка термитного металла. В структуре металла, полученного при неизменной температуре формы и температуре прогрева шихты 700 ^{0}C площадь зоны столбчатых кристаллов достигает 86%, а при неизменной температуре шихты и прогреве формы до 700 ^{0}C – 10%. Получение максимальной площади зоны равноосных кристаллов (до 92%) возможно при прогреве шихты 600-800 ^{0}C и $T_ф$ 20 ^{0}C.

Экспериментально определено, что структуры отливок из термитной стали при различных режимах их получения в ряде случаев отличаются от структуры традиционной Ст3 по ГОСТ 380-88 и друг от друга. Структура традиционной низкоуглеродистой Ст3 обыкновенного качества, относящейся к доэвтектоидным сталям представляет собой перлито-ферритную структуру, которая характерна для отожженного (равновесного) состояния Ст3. [2]

Структурным анализом установлено, что для получения перлито-ферритной структуры доэвтектоидной стали необходимо соблюдение следующих температурных режимов: $T_ф \geq 400$ ^{0}C и $T_ш = 20$ ^{0}C. Увеличение $T_ш$ провоцирует образование грубой разнозернистости.

Ст45 и 35ХГСЛ также относятся к доэвтектоидным сталям с характерной перлито-ферритной структурой.

При получении отливок из Ст45Л перлито-ферритная структура достигается при использовании температурного режима, соответствующего $T_ш$ = 20 ^{0}C и $T_ф$ = 600 - 800 ^{0}C, увеличение $T_ш$ также провоцирует образование грубой разнозернистости, а при получении отливок из стали 35ХГСЛ перлито-ферритная структура достигается, преимущественно, при заливке термитного расплава в форму прогретую до 800 ^{0}C и выше. $T_ш$ до момента активации термитной реакции существенного влияния на формирвоание структуры при затвердевании не оказывает.

Сталь 110Г13Л относится к заэвтектоидным.

Реакция термитной смеси рассчитанной для получения 110Г13Л активируется после ее прогрева до 800 ^{0}C и более. Это связано с тем, что данная композиция содержит большое количество добавок, которые достаточно сильно снижают температуру реакции.

В ходе эксперимента наиболее характерными для 110Г13Л явились структуры заэвтектоидной стали, полученные при $T_ф$ = 20 ^{0}C и $T_ш$ = 800 ^{0}C, а также при $T_ф$ = 800 ^{0}C и $T_ш$ = 800 ^{0}C.

Прочностные свойства отливки зависят от химического состава и структуры сплава. При увеличении $T_ш$ > 800 ^{0}C сокращается содержание основных химических элементов в получаемых сталях, что неблагоприятно сказывается на прочностных свойствах отливки.

Экспериментально установлено, что структура сплава, зависит от градиента температур, возникающего между расплавом и формой, в большей степени от температуры формы.

Автор выражает признательность научному руководителю Сапченко Игорю Георгиевичу и консультанту Комарову Олегу Николаевичу за помощь в подготовке материалов работы.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН № 12-I-П26-02 «Экзотермические реакции в твердотельных смесях в качестве основных созидательных технологий утилизации техногенных образований», № 14-III-В-03-005 «Термодинамические особенности формирования физико-механических свойств отливок из алюмотермитных сталей» и № 14-III-В-03-008 «Термохимическая активность окислителя и ее роль в процессах высокотемпературного синтеза расплава при формировании физико-механических свойств металлоизделий».

Список литературы

1. Исследование влияния фракции компонентов алюмотермитной смеси на технологические параметры получения термитных сталей / И.Г. Сапченко, С.Г. Жилин, О.Н. Комаров, В.В. Предеин, Е.Е. Абашкин // Заготовительные производства в машиностроении 2011. №6. С. 33-37.

2. Термохимические процессы получения отливок из термитной шихты в графитовых оболочковых формах / О.Н. Комаров, И.Г. Сапченко, С.Г. Жилин, В.В. Предеин // Металлургия машиностроения. 2013. № 6. С. 33-37.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ ТИТАНА НА ОСНОВЕ ИОДИДНОГО ТИТАНА

Радушинский С.М.

Россия, ОАО «ВНИИХТ», radushinskiy@yandex.ru

Титан и его сплавы используются в авиационно-космической и судостроительной промышленности, теплообменном оборудовании атомной энергетики (ТО АЭ) и медицине. Главным недостатком титановых сплавов для ТО АЭ является низкий ресурс работы вследствие трещинообразования из-за гидрирования. Повышенное гидрирование сплавов объясняется, недостаточной чистотой основы сплава – магниетермической титановой губки. ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» рекомендует новые малоактивируемые водородостойкие материалы с более низким содержанием примесей в титановой основе и сплавах. Этим требованиям отвечает иодидный титан марки ТИ-1.

Одним из сплавов, нашедшим широкое применение в многих отраслях промышленности, стал сплав титан – никель марки ТН1 (или никелид титана, нитинол), который является лидером среди материалов с памятью формы по применению и изученности. Основными характеристиками изделий из сплава ТН1 являются сверхупругость и температура восстановления их формы (ТВФ) после деформационной обработки. Стабильность этой характеристики и очень узкий интервал её изменения, особенно важны для изделий медицинской техники.

Проведены работы по получению и исследованию сплавов на основе титана в индукционной вакуумной печи УВИП -100-10-0,01 (рис. 1), с использованием в качестве компонентов шихты иодидного титана марки ТИ-1 и чистого никеля марки Н-0. Получены слитки сплава ТН1 однородного состава, пригодного для прокатки в ленту и волочения проволоки.



Рис. 1. Индукционная вакуумная печь УВИП -100-10-0,01

Сплавление компонентов шихты проводили в алундовом тигле с варьированием температуры перегрева расплава, времени перемешивания индукционными токами и слива расплава в вертикальную и в горизонтальную изложницы с водяным охлаждением и без.

Исследование химического состава и твёрдости полученных сплавов, осуществляли на портативном рентгено-флюоресцентном анализаторе химического состава металлов и сплавов OXFORD X-MET 7500, атомно-абсорбционном спектрометре АА-240FS и портативном твёрдомере EQUOTIP PICCOLO 2. Определение содержания газовых примесей в сплавах проводили на анализаторе «Leco». Полученные сплавы соответствуют требованиям ASTMF 2063-05 к кованным никель-титановым сплавам медицинского назначения.

Выражаю благодарность в подготовке статьи и проведении научно-исследовательских работ научным руководителям Коцарю М.Л. и Капленкову В.Н., сотрудникам лаборатории К-1 ОАО «ВНИИХТ»: Алекберову З.М, Быкову А.Д., Лапидусу А.О.

О КОМПЛЕКСЕ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Суворков С.А.

Россия, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», arhlord89@gmail.com

Одной из актуальных задач, стоящих перед российскими заводами в настоящее время, является получение крупнозернистого глинозема, необходимого для обеспечения успешного ведения электролитического получения алюминия.

Основой для получения такого глинозема является крупнокристаллический гидроксид алюминия, выделяющийся на переделе разложения алюминатных растворов. Разложение алюминатных растворов – важнейшая технологическая операция в глиноземном производстве, которая обеспечивает разложение алюминатного раствора с получением гидроксида алюминия, нужной крупности и чистоты. На получение гидроксида с заданными свойствами влияют различные факторы. Это введение модифицирующих добавок, изменение температурного режима, условия перемешивания, а также и конструкции аппаратов.

Известен вариант введения в качестве модифицирующей добавки в алюминатный раствор карбоната лития, что позволяет снизить содержание тонких фракций в выделяющемся гидроксиде алюминия и, следовательно, получить более крупнокристаллический глинозем. Кроме того, наличие в таком глиноземе лития исключает необходимость введения литийсодержащего реагента в процессе электролитического получения алюминия для улучшения его физико-химических свойств.

Установлено, что метод введения добавок в процесс декомпозиции, также влияет на эффективность. Добавки заметно повышают свою эффективность, когда они сначала смешиваются с раствором, а не с затравкой.

Выше уже отмечено, что на процесс декомпозиции влияет и конструкция аппарата. Известны

два основных типа декомпозеров: с механическим и воздушным перемешиванием. Кроме того существуют усовершенствованные аппараты.

Так имеется декомпозер с аэролифтом, в котором диспергаторы воздуха выполнены в виде рамы-коллектора со штуцерами; на которые надеты перфорированные шланги, из которых пузырьки воздуха попадают на стенки декомпозера и пассивируют их, уменьшая коррозию корпуса.

Недостатком декомпозера является не очень высокая степень разложения алюминатного раствора и громоздкость диспергаторов, а также быстрое их зарастание кристаллизующимся гидроксидом алюминия из-за неподвижности рамы-коллектора и шлангов.

Поэтому появилась усовершенствованная конструкция такого аппарата, в котором коллектор со штуцерами выполнен в виде замкнутого сосуда, закрепленного на направляющей трубе с возможностью продольного перемещения вдоль нее, а перфорированные шланги свободно свисают.

В результате такой конструкции устраняется зарастание коллектора и перфорированных шлангов осадком из-за их подвижности и повышается степень разложения алюминатного раствора.

Для повышения степени разложения алюминатного раствора можно применять предварительную обработку затравочной пульпы различного рода излучениями, начиная с ультрафиолетового и заканчивая β-лучами.

Выражается особая благодарность В.Н. Корюкову.

СПОСОБ СЖИГАНИЯ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ШЛАМОВ ШУБАРКУЛЬСКОГО УГЛЯ

Танашева Н.К.

Казахстан, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Nazgulya_tans@mail.ru

Для использования водоугольного топлива (ВУТ) в энергетике кроме приготовления ВУТ, очевидно необходимы и эффективные способы его сжигания [1].

Сам процесс горения водоугольного топлива представляет не только технический, но и научно-исследовательский интерес. Особенностью горения угля в составе ВУТ является то, что горение происходит в капле ВУТ, при этом, в отличие от пылеугольного сжигания, в горении ВУТ присутствуют как минимум два механизма:

- Классическое горение по механизму «высушивание-воспламенение-горение»;
- Разложение композиции «уголь+ вода» ($C + H_2O$) на синтезгаз ($CO + H_2$).

Суспензионное водоугольное топливо представляет собой дисперсную систему, состоящую из тонкоизмельченного угля Шубаркульского месторождения (угольного шлама), воды и реагента-пластификатора.

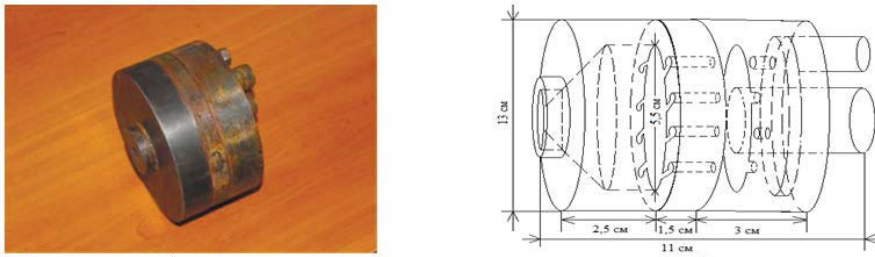
Вихревой способ сжигания [2] обеспечивает максимальное выгорание угольных частиц с использованием механизмов внутренней стабилизации горения, характерных для вихревых топок. Стабилизация горения в вихревых топках обеспечивается тем, что горячие продукты горения направляются в корень факела и этим обеспечивают его надежное воспламенение при сравнительно низкой температуре. Кроме того, за счет тангенциального ввода потоков дутья организовано вихревое течение и перемешивание горячих продуктов сгорания с вводимыми потоками, что обеспечивает наибольшую глубину выгорания топлива и стабильность горения.

В лаборатории Гидродинамики и теплообмена электрогидравлическом способом измельчались фракции угля Шубаркульского месторождения. Подобраны органические соединения и технология дозированного добавления найденных соединений в массу водоугольного топлива. Исследован процесс формирования пространственной структуры водоугольных суспензий, изучены их реологические свойства, установлено, что стабильность водоугольных суспензий полученных на основе концентратов, определяется физико-химическими свойствами пластификаторов. Применение пластификатора позволяет создать водоугольные суспензии с пространственной сетеобразной структурой, не расслаивающиеся в течении длительного времени.

Для экспериментального испытания технологии устойчивого эффективного сжигания ВУТ разработан экспериментальный стенд, состоящий из компрессора, бака, форсунки, камеры сгорания, солярочного устройства для розжига, манометра, дутьевой вентилятор.

Основным узлом, обеспечивающий устойчевое горение ВУТ является форсунка, разработанная в лаборатории.

На рис. 2. показана схема и внешний вид форсунки для распыления водоугольного топлива.



а) б)

Рис. 1. Фотоснимок (а) и схема (б) форсунки для сжигания водоугольного топлива.

Форсунка изготовлена из стали, все параметры указаны на схеме рис. 2. Простые форсунки, например, в газовых форсунках одно отверстие, а в нашем случае для для хорошего впрыскивания при сжигании водоугольного топлива нам необходима форсунка из шести отверстий. Диаметр отверстия равен 2 мм.

С учетом высокой эрозионности частиц твердой фазы водоугольного топлива, сопла форсунок выполнены из износостойкого материала. В качестве распылителя применяется поступающий от компрессора сжатый воздух с давлением до 0,6 МПа.

При работе форсунки наблюдались характерные для вибрационного горения звуковые эффекты высокого тона, аналогичные при работе газовых форсунок. Это явление было устойчивым при загорании вихря у основания аэродинамического стабилизатора форсунки.

Принцип работы экспериментального стенда для сжигания ВУТ полученных из шламов Шубаркульского угля заключается в следующем: из емкости для хранения ВУТ в бак подается водоугольное топливо. В этот же бак из компрессора подается воздух, который создает избыточное давление в объеме бака, способствующий выталкиванию топлива в топливопровод, соединенный с форсункой. В дальнейшем водоугольное топливо под давлением подается в форсунку. Туда же из компрессора под давлением подается воздух. С помощью названной форсунки в камере сгорания создается вихревая воздушно-капельная смесь способная при определенной температуре подогрева воспламеняться и устойчево гореть. Температура в камере сжигания измерялась термопарой, а подача ВУТ и воздуха манометром.

Для определения эффективности горения при помощи измерительного прибора определяем температуру горения жидкого топлива На рис. 5 показан график зависимости изменения температуры горения топлива в течении времени.

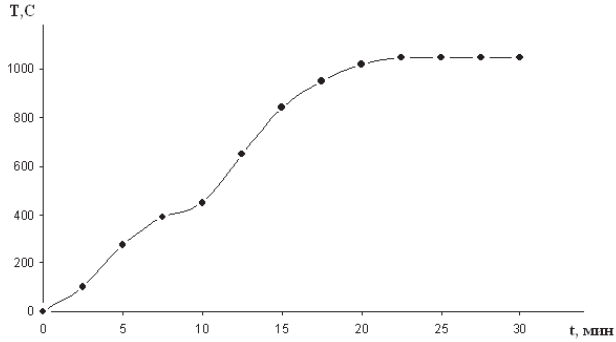


Рис. 5. График зависимости температуры горения топлива в течении времени

Как видно из диаграммы, начальная температура пламени 450^0 С, после открытия клапана форсунки температура горения топлива повысилась до 850-950^0 С. Высшая температура горения топлива достигла 1050^0С.

Активная вихревая аэродинамика, создаваемая в камере тангенциальной подачей дутья, используется для глубокого выжигания летучих и уноса и подавляет эмиссию вредных веществ

благодаря активному перемешиванию. Кроме того, благодаря вихревой аэродинамике в несколько раз увеличивается время нахождения частиц топлива в зоне горения, что также положительно сказывается на уровне вредных выбросов.

На основании проделанных экспериментов можно сделать следующие выводы: разработана технология сжигания водоугольного топлива полученного из шламов Шубаркульского угля, изготовлена форсунка для вспрыскивания жидкого топлива с учетом аэродинамических процессов при горении водоугольного топлива, изготовлен экспериментальный стенд, проведены лабораторные исследования по сжиганию водоугольного топлива на опытной установке, определена температурная зависимость горения ВУТ в течении времени.

Авторы выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Кусаиынову К.К. за помощь, оказанную при обработке данных и обсуждении полученных результатов.

Литература

1 Уилсон К.Л. Уголь - "Мост в будущее". М.: Недра, 1985 г.

2 Папин А.В. Физико-химические изменения углей при измельчении в жидких средах //Молодые ученые Кузбассу: Материалы конференции Кемерово. 2003. С.257-258.

СУЛЬФИДИРОВАНИЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА ПИРИТНЫМ КОНЦЕНТРАТОМ

Тюшняков С.Н.

Россия, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, tyushnyakov.sn@gmail.com

Переработка медно-цинковых концентратов способом автогенной плавки сопровождается формированием медного штейна и шлака, в который переходит 5-10 % отн. меди и основное количество цинка [1-3]. Среди распространенных методов доизвлечения меди из шлаков можно выделить способ сульфидирования с последующим флотационным извлечением ценных компонентов.

Часто на практике при обеднении шлаков в качестве сульфидизаторов используют пирит, пирротин, бедные по меди штейны. При использовании сульфидизаторов для обеднения медьсодержащих железо-силикатных шлаков образуется газовая фаза, состоящая из сернистого ангидрида и элементной серы, которые, в зависимости от условий процесса, определяют окислительный и сульфидирующий потенциалы системы.

Сульфид железа (FeS), образующийся при разложении пирита, способствует формированию штейновой фазы, в которую, за счет обменных реакций, переходят цветные металлы. Кроме того, при взаимодействии шлака с сульфидизатором проявляется принцип смены равновесий, что способствует насыщению серой оксидного расплава, снижению содержания в нем ионов железа (III), и, как следствие, уменьшению доли оксидов цветных металлов.

Материалы и методики экспериментов. Эксперименты выполнены в электропечи сопротивления с углеграфитовым нагревателем. Пиритный концентрат помещали на дно алундового тигля, сверху засыпали измельченный (0,5-2,0 мм) шлак (m = 70 г). Тигель с образцом устанавливали в рабочую зону печи, которую разогревали до заданной (1350 °С) температуры. После достижения необходимой температуры проводили изотермическую выдержку (τ = 10 мин) расплава, и охлаждали образец с различными скоростями. В первом варианте тигель с расплавом охлаждали на воздухе, при этом скорость охлаждения составила ~1,5 град/с. Во втором – охлаждение вели непосредственно в печи, что обеспечило скорость охлаждения ~0,1 град/с.

В качестве объектов исследования взяты шлаки автогенной плавки (печь Ванюкова) медно-цинковых концентратов, содержащие, %: 40-41 $Fe_{общ.}$; 1,0-2,4 Cu; 4-6 Zn; 1,3-2,4 S. Для сульфидирования использованы пиритные концентраты, которые содержали 33,7-38,1% $Fe_{общ.}$ и 42,8-47,4% S. Количество вводимого сульфидизатора составляло 5 % от массы шлака.

Результаты экспериментов. В ходе нагревания шихты пиритный концентрат разлагается с образованием газообразной серы, часть которой, при прохождении через слой шлака, взаимодействует с оксидами, способствуя переводу оксидов меди, цинка и железа в сульфиды. В эксперименте, сопровождающемся охлаждением шлака со скоростью 1,5 град/с, убыль массы составила 1,80 %, тогда как при охлаждении шлака со скоростью 0,1 град/с убыль массы была 2,85 %.

Также важно отметить, что при указанном количестве сульфидизатора образовалась донная (штейновая) фаза, масса которой в эксперименте с охлаждение, равным 1,5 град/с, составляет 2,34 % от исходного шлака, а при охлаждении со скоростью 0,1 град/с – 3,29 %.

Согласно данным химического анализа продуктов сульфидирования (табл. 1), штейн содержит 13,5-26,8 % Cu, в него переходит 68,1-75,2 % меди. Содержания цинка в шлаке и штейне приблизительно равны, что коррелирует с данными [2, 3] о его межфазном распределении.

Таблица 1

Химический состав продуктов сульфидирования шлака пиритным концентратом

$\upsilon_{охл.}$	Наименование продукта	Содержание элементов, %					
		Fe	Cu	Zn	SiO_2	CaO	S
1,5 град/с	Шлак	33,0	0,6	3,6	35,6	3,6	1,5
	Штейн	37,7	26,8	3,6	-	-	23,2
0,1 град/с	Шлак	33,3	0,3	5,2	27,4	3,0	2,9
	Штейн	49,4	13,5	5,1	-	-	20,0

Методом РСМА оценены формы нахождения металлов в сульфидированном шлаке после его охлаждении со скоростью 1,5 град/с. Основу шлака составляют силикаты железа с включениями частиц магнетита и мелких сульфидных фаз. В точках локального зондирования магнетит имеет нестехиометрический состав ($Fe_{3,0}O_{4,3-4,9}$), кристаллизован в форме дендритов, содержащих, %: 2,6–3,0 Al; 1,0–2,5 Si; 2,2–3,4 Zn. Игольчатые кристаллы основной фазы по составу близки к фаялиту $Fe_{1,5-1,6}SiO_{3,5-3,6}$, в нем содержится 2,8-3,3% Zn; 0,5-0,7% Ca и 2,0-2,8% Mg. Мелкие сульфидные включения медьсодержащей фазы размером 5-10 мкм имеют переменный состав ($Cu_{3,0-6,5}Fe_{1,7-1,0}S_4$). Другие сульфидные частицы описаны составом $Fe_{0,5-0,7}Zn_{0,5-0,3}S$, отвечающим кристофиту или рудашевскиту. Пространство между кристаллами заполнено пироксеном – $Ca_{0,4-0,8}Fe_{0,6-1,0}Si_2O_{5,0-5,8}$, содержание цинка в котором достигает 4,0, а алюминия – 6,8 %.

Микроструктура сульфидированного шлака, охлажденного со скоростью 0,1 град/с, во многом аналогична приведенной выше. Основную площадь шлифа занимают конгломераты крупных кристаллов железо-силикатной фазы, состав которой близок к фаялиту нестехиометрического состава $Fe_{1,7}SiO_{3,7}$, содержащему 3,0-3,4 % Zn. Пространство между кристаллами заполнено железо-кальциевым силикатом – $Ca_{0,7}FeSi_2O_{5,7}$, содержащим, %: 1,8-2,7 Zn и 5,7-6,0 Al. Особенностью микроструктуры образца является наличие в железо-силикатной основе цинксодержащих включений шпинелидного типа – $Zn_{0,4}Al_{1,8}FeO_{4,1}$, содержащих до 14,3 % Zn и 25,7 % Al. Повышенное содержание оксида алюминия и образование алюмоцинковой шпинели может быть связано с частичным растворением в шлаке алундового тигля. В данном случае сульфидные соединения размером от 10 до 70 мкм представлены, главным образом, цинксодержащей фазой переменного состава $Fe_{0,8}Zn_{0,4}S$–$Fe_{1,1}Zn_{0,1}S$ с 1-2% Cu. Содержание цинка в этой фазе несколько меньше, чем в случае с быстрым охлаждением образца. Размер частиц сульфидов также возрастает при снижении скорости охлаждения.

Также по результатам РСМА (табл. 2) оценено влияние скорости охлаждение на размер фаз, образующихся при кристаллизации шлака после сульфидирования.

Таблица 2

Влияние скорости охлаждение на размер образующихся фаз (*a* – ширина; *b* – длина; *d* – диаметр)

Фаза	Размер, мкм (скорость охлаждения – 1,5 град/с)	Размер, мкм (скорость охлаждения – 0,1 град/с)
фаялит	*a* – 60-70 *b* – > 700	*a* – 30-60 *b* – 140-170
пироксен	*a* – 70-180 *b* – > 700	*a* – 20-60 *b* – 30-230
сульфиды	*d* – 5-10	*d* – 10-70
магнетит	*d* – 10-40	–
шпинель	–	*d* – 20-55

Охлаждение сульфидированного шлака со скоростью 1,5 град/с способствует образованию чередующихся длинных полос фаз фаялита и пироксена, доли которых (по площади шлифа) близки между собой. Сферические сульфидные частицы диаметром не превышают 7 мкм и представлены, главным образом, мелкими включениями в пироксене. При охлаждении расплава со скоростью 0,1 град/с размеры кристаллов фаялита и пироксена несколько снижаются, при этом фазовое соотношение фаялит/пироксен увеличивается. В то же время крупность сульфидных фаз повышается до 70 мкм, что можно пояснить лучшими условиями для их коагуляции.

Таким образом, сульфидирование с последующим медленным охлаждением шлака позволяет практически полностью перевести медь и, частично, цинк в сульфидные фазы. Формирование

крупных сульфидных частиц обеспечивает эффективное использование флотации для извлечения ценных металлов из предварительно измельченного шлака.

Список литературы.

1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне. – М.: Металлургия, 1988. – 208 с.
2. Комков А.А., Быстров В.П., Рогачев М.Б. Распределение примесей при плавке медного сульфидного сырья в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2006. №5. С. 17-24.
3. Багрова Т.А., Тарасов А.В. Мейерович Е.В. и др. Распределение сопутствующих элементов при плавке медно-цинковых концентратов // Цветные металлы. 1986. №12. С. 23-26.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Селиванову Е.Н. за помощь в постановке задачи, организации эксперимента и обсуждении полученных результатов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТАЛЛИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Усипбекова Е.Ж.

Казахстан, КазНУ имени аль-Фараби, enlik-86taraz@mail.ru

Введение. Одним из приоритетных направлений развития науки, промышленности является развитие редкометальной и редкоземельной отрасли. В связи с этим особую актуальность представляют исследования, способствующие комплексной переработке минерального, техногенного сырья. Однако, как известно, в рудном сырье редкие металлы, в частности, таллий содержится в небольших количествах, и сырьё часто является сложным, комплексным, его извлечение затруднено из-за отсутствия собственной сырьевой базы. Благодаря своим физико-химическим свойствам, таллий, а также его соединения высокой степени чистоты находят широкое применение во многих областях науки и техники [1,2]. Следует отметить, что металлический таллий используют для получения подшипниковых и легкоплавких сплавов, в полупроводниках, в качестве источника β-излучений его применяют в радиоизотопных приборах [3]. В связи с этим особую актуальность представляют исследования в области электрохимических методов получения таллия высокой чистоты.

Методическая часть. В настоящей работе приводятся результаты исследований, связанных с изучением электрохимического поведения таллия в сульфатных электролитах на стеклоуглеродном электроде. В ходе работы варьировались следующие параметры: скорость развертки потенциала, скорость перемешивания раствора, концентрация и температура сульфата таллия.

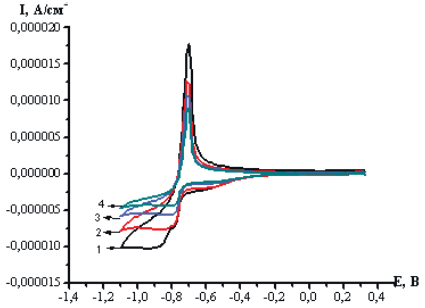
В качестве вспомогательного электрода был использован – платиновый электрод, электродом сравнения служил – хлорсеребряный электрод. В качестве фонового электролита использован 0,5 моль/л сульфат натрия. Электрохимические измерения проводились на потенциостате - гальваностате AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления.

Результаты и обсуждение. Для изучения процессов, протекающих в выбранной системе был использован метод циклической вольтамперометрии. Циклические поляризационные кривые, полученные в электролите концентрацией 0,001 моль/л при различных скоростях развертки представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, на поляризационных кривых в катодной области наблюдается волна при потенциале −0,80- (−0,85)В, соответствующая процессу восстановления таллия ($Tl^{+}+1e^{-}\rightarrow Tl^{0}$), а дальше происходит выделение водорода. На обратном ходе поляризационной кривой наблюдается анодный пик при потенциале −0,70В, который соответствует растворению осажденного таллия. Также видно, что повышение величины скорости развертки потенциала приводит к росту тока пиков. Это может указывать на диффузионный режим протекания электродных процессов, так как при увеличении скорости развертки наблюдается линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного из скорости развертки.

С целью подтверждения природы лимитирующей стадии электродного процесса проведены исследования по влиянию скорости перемешивания раствора на ход поляризационных зависимостей (рис. 2). Как видно из полученных поляризионных кривых, с увеличением скорости перемешивания электролита наблюдается рост токов восстановления таллия, при этом характерна линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных реакциях от корня квадратного от скорости перемешивания, что также подтверждает диффузионную природу и обратимость исследуемого процесса.

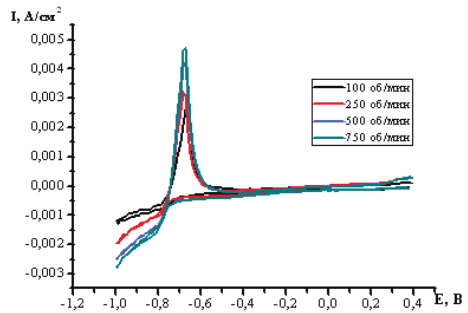
С целью определения оптимальных условий электрохимического осаждения таллия проведены исследования, направленные на установление влияния различных факторов на данный процесс, в частности, концентрации и температуры сульфатного электролита. На рис. 3 представлены циклические поляризационные кривые осаждения–растворения таллия на стеклоуглероде. Как видно

из рисунка, с увеличением концентрации ионов таллия в растворе токи восстановления таллия растут, что говорит о росте скоростей этих процессов.



1- 50, 2- 20, 3- 10, 4- 5мВ/с

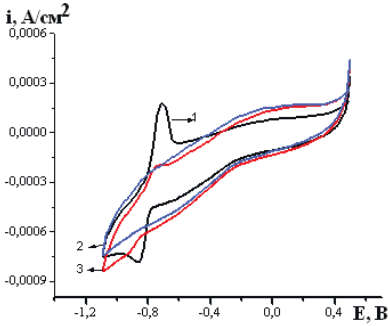
Рис. 1. Циклические поляризационные кривые Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде, при разных скоростях развертки



фон Na_2SO_4, pH=7 , ν =20 мВ/с, с $\cdot 10^{-3}$ моль/л

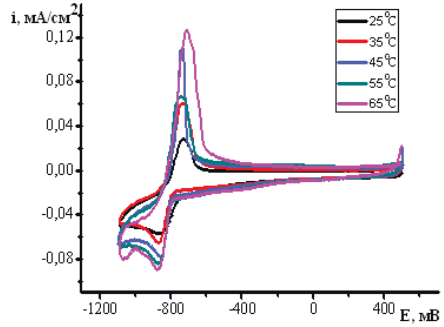
Рис. 2. Циклические поляризационные Tl_2SO_4 на стеклоуглеродном электроде при разных скоростях перемешивания раствора

На рис. 4 представлены результаты по влиянию температуры на процессы разряда-ионизации таллия. Эксперименты были проведены в атмосфере аргона. Как видно из данного рисунка, увеличение температуры ведет к значительному росту токов разряда-ионизации таллия, что свидетельствует о повышении скорости исследуемых электрохимических процессов. Катодные пики наблюдаются при потенциалах (−0,85, −0,9В), а анодные при −0,78 В.



1- $1\cdot10^{-3}$; 2 - $1\cdot10^{-4}$; 3 - $1\cdot10^{-5}$ моль/л

Рис. 3. Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях Tl_2SO_4



фон Na_2SO_4, pH=7, ν =20 мВ/с, с $\cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Циклические поляризационные кривые на стеклоуглеродном электроде при разных температурах Tl_2SO_4

Таким образом, исследовано электрохимическое поведение таллия на стеклоуглеродном электроде в сульфатных растворах. Установлена линейная зависимость плотности тока в анодных и катодных процессах от корня квадратного от скорости развертки и от скорости перемешивания раствора, что указывает на протекание исследуемого электрохимического процесс в диффузионном режиме. На основе результатов исследования процессов разряда-ионизации таллия установлено, что увеличение концентрации и температуры способствует ускорению электрохимической реакции. Полученные результаты исследования электрохимического поведения таллия могут быть полезны при разработке процесса его рафинирования.

Работа выполнялась в рамках проекта «Разработка электрохимического рафинирования индия и таллия из полиметаллического сырья Казахстана».

Соавторы работы - Березовский А., Сейлханова Г.А.

Литература

1. Харитонов С.В., Зарембо В.И. Ионселективный электрод для определения таллия (III) в форме комплексоната // Журнал аналитической химии. – 2005. –Т 60, №11. – С. 1187-1192.

2. Lina Zou,Yufeng Zhang, Haili Qin, Baoxian Yea. Simultaneous Determination of Thallium and Lead on a Chemically Modified Electrode with Langmuir – Blodgett Film of a p-tert-Butylcalix[4]arene Derivative // Electroanalysis. – 2009, 21, No. 23, P. 2563 – 2568.
3. Somayye Cheraghi, Mohammad Ali Taher, Hamid Fazelirad. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrodemodified with a crown ether // An International Journal on Analytical Micro- and Nanochemistry. Microchim Acta. – 2013, 180, P.1157–1163.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЫЛИ ДСП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА

Хилько А.А.
Россия, ИМЕТ РАН, aakhilko01@gmail.com

Огромные запасы отходов привели к возникновению техногенных месторождений. Концентрация железа в пыли и шламах металлургического производства может достигать 60 %, что превышает показатели необогащённых руд. Работа направлена на изучение процесса извлечения цветных металлов и возврат обработанной пыли электросталеплавильного производства в технологический процесс. Перспективным направлением извлечения ценных компонентов из пыли можно считать плазменные технологии, которые обеспечивают высокую скорость процесса.

Объектом исследования служила пыль электросталеплавильного производства с содержанием, % (по массе): Fe - 24,9; Zn - 12,0; Pb - 2,1, C - 8. Эксперименты проводили в лабораторной плазменно-дуговой установке (ЛПДУ). Образцы электросталеплавильной пыли ОАО «ЧерМК» массой 18 - 27 г, увлажняли и помещали в графитовый тигель диаметром 32 мм и глубиной 28 мм. Сила тока составляла 125-133 А, напряжение 29-65 В, расход аргона 0,01 $м^3$/мин, продолжительность обработки от 90 до 210 секунд.

После проведения эксперимента со стенок камеры печи собиралась вторичная пыль, имеющая серый цвет и не обладающая магнитными свойствами. В графитовом тигле оставался спек. В таблице 1 представлено содержание извлекаемых компонентов в продуктах (вторичная пыль, спек).

Таблица 1

Содержание извлекаемых компонентов во вторичной пыли и степень их извлечения

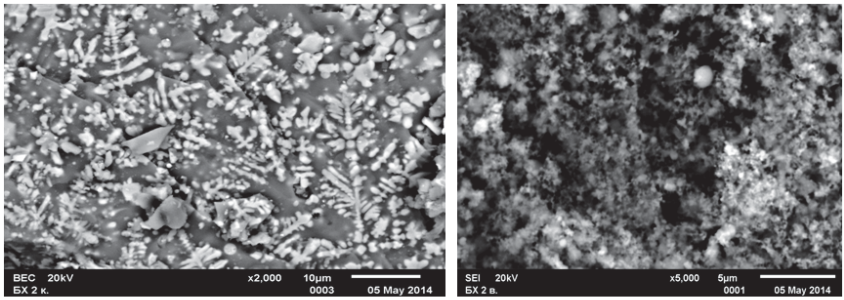
Название образца	Наименование пробы	Содержание, % масс			Степень извлечения, %	
		Fe	Pb	Zn	Pb	Zn
БХ1	Вторичная пыль	18,3	4,9	32,0	99,6	99,5
	Спек	34,7	0,05	0,4		
БХ2	Вторичная пыль	4,9	7,4	44,7	91,7	86,1
	Спек	38,6	0,32	3,0		
БХ3	Вторичная пыль	5,1	6,9	43,0	90,33	87,4
	Спек	36,7	0,5	3,8		

В процессе переработки пыли в плазменно-дуговой печи цинк и свинец практически полностью удаляются в газовую фазу, формируя вторичную пыль. Степень извлечения для цинка и свинца составила 99,5 и 99,6 % соответственно.

Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе фирмы JEOL, показали в составе образцов спека наличие дендритной структуры, свойственной оксидам железа (рис. 1а). Вторичная пыль представлена мелкодисперсной структурой (рис. 1б). Структурный анализ образцов вторичной пыли, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3, показал наличие в ней ZnO и PbO.

Переработка пыли в плазменной печи достаточно эффективна. Цинк и свинец практически полностью извлекаются из электросталеплавильной пыли во вторичную пыль. При содержании в исходной пыли порядка 12 % цинка после эксперимента длительностью до 3-х минут содержание цинка во вторичной пыли увеличивается до 44 %. Содержание свинца достигает 7,5 % при исходном содержании на уровне 2 %. Цинк и свинец во вторичной пыли представлены оксидами.

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».



а б

Рис. 1. Микрофотографии образцов: а – спека, б – вторичной пыли.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА

Чепуштанова Т.А.

Казахстан, Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, tanya2305@list.ru

В недрах Казахстана сосредоточено более 70 % мировых запасов богатых хромитовых руд (более 50 % Cr_2O_3). Компания Казхром является одной из крупнейших в мире производителей феррохрома, она поставляет на рынок широкий спектр ферросплавов с высоким содержанием хрома. Основной продукцией компании является высокоуглеродистый феррохром с содержанием хрома 68 %. Одним из мощных производителей в составе Казхром является Актюбинский завод ферросплавов мощностью 500 тысяч тонн в год.

Новые условия рынка потребовали решить накопленные проблемы на Актюбинском ферросплавном заводе в кратчайшие сроки, настала необходимость преодоления узкой специализации продукции, расширения сортамента производства, повышения качества. Решение этих вопросов требует привлечения современных достижений науки в области ферросплавов, углублений физико-химических исследований сложных металлургических процессов, и на базе новых представлений, разработки способов воздействия на качественные параметры конечного продукта.

Основные проблемы производства хромистых ферросплавов - снижение качества используемого сырья. Качественные характеристики углеродистых восстановителей оказывают различное влияние на технико-экономические показатели выплавки различных марок ферросплавов. С целью оценки пригодности и эффективности использования кокса различной крупности класса, применительно к конкретному виду ферросплавов, нами проведены экспериментальные исследования влияния кокса различной крупности класса и состава на восстановительные процессы выплавки ферросплавов шлаковым и бесшлаковым способом, изучено также влияние восстановителя классов 5-8мм, 8-10мм, 20-25мм на кинетику восстановления хромитовой руды.

Нами выполнены рентгенографические и электронно-микроскопические исследования по установлению физико-химических свойств кокса различного состава и хромовой руды с целью улучшения и интенсификации технологического процесса получения высокоуглеродистых ферросплавов.

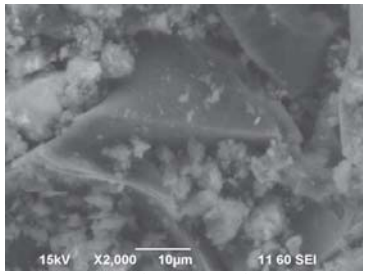
1. **Исходные данные.** Химический анализ хромовой руды: Cr_2O_3 - 50,91; SiO_2 -7,91; Al_2O_3 - 7,51; Fe_2O_3 – 11,73; CaO –0,42; P_2O_5 – 0,005; S – 0,015. Химический анализ различных видов кокса: кокс КНР – С: 66,315; кокс РФ – С: 78,823; спец.кокс – С: 67,295.
2. **Результаты рентгенофазового анализа исходных образов.** Задачей рентгенографического анализа было определение состава и структуры исследуемых образцов хромовой руды и кокса различного состава. Результаты рентгенографического анализа хромовой руды показали, что хромовая руда обладает анизотропностью свойств и тетрагональной структурой, структурные линии и межплоскостные расстояния указывают на соединения хрома с гетероатомами (S, N, O). Результаты рентгенографического анализа кокса различного состава показали, что содержание углерода в пробе 3 превосходит остальные пробы С - 78,823 %, на это указывают

соответствующие структурные линии образца. В целом все пробы обладают гексагональной слоистой структурой 20-25мм.

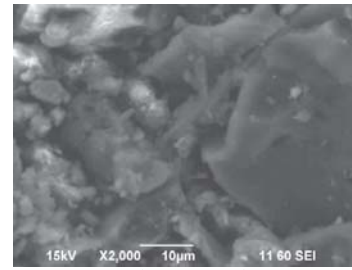
Результаты рентгенографического анализа образцов крупностью 5-8 мм указывают на образование более амплитудных структурных линий, что указывает на более развитую удельную поверхность образцов, образец 3 с большим содержанием углерода имеет самую высокую интенсивность и амплитудность линий, а также удельную поверхность.

В связи с тем, что на скорость восстановления хромовой руды оказывает влияние состояние поверхности восстановителя, были выполнены электронно-микроскопические исследования кокса в зависимости от крупности, рис. 1.

Электронно-микроскопический анализ образцов крупностью 5-8 мм показал, что образец кокс РФ с содержанием углерода 78,823 обладает более развитой поверхностью, чем остальные образцы. В целом поверхность всех образцов на 40 % более развитая, чем в образцах более крупных. Таким образом, установлено, что наиболее активным восстановителем является кокс РФ (С - 78,823 %) крупностью 5-8 мм.



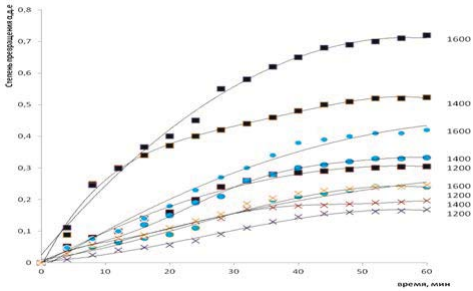
Кокс КНР (С - 66,315 %), 5-8 мм



Кокс РФ (С - 78,823 %), 5-8 мм

Рис. 1. Электронно-микроскопический анализ образцов, крупность 20-25мм

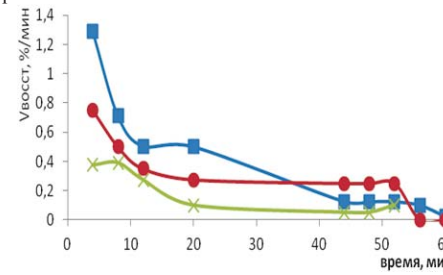
3. Исследование кинетики восстановления. Исследование кинетики восстановления хромитовой руды коксом РФ различных классов крупности проводилось термогравиметрическом методом на установке непрерывного взвешивания. Установка состоит из печи Таммана, в которой достигается требуемая температура. Исследование кинетики восстановления хромитовой руды проводили при температурах 1473К, 1673К, и 1873 К, рис. 2.



цифры у кривых - температура, ^{o}C

■ – шихта с коксом класса 5-8мм; ● –8-10; мм ×- 20-25мм

а) Степень превращения (α) Cr руды



б) зависимость скорости восстановления ($V_{восст}$) руды от времени при: 1873 К

Рис. 2. Результаты исследования кинетики восстановления

Таким образом, с уменьшением крупности класса до 5-10мм процесс восстановления ускоряется. При температуре 1473 К скорость восстановления составляет 30 %, при 1673 К 52 %, а при 1873 К 72 %. Это свидетельствует о том что, мелкие классы крупности являются оптимальным вариантом для хорошего протекания восстановительных процессов. С ростом продолжительности опытов скорость восстановления руды коксом снижается. Очевидно, что на кинетику восстановления хромитовой руды оказывает влияние состояние поверхности восстановителя. С уменьшением крупности удельная поверхность кокса увеличивается.

Устновлено, что по мере увеличения количества продуктов реакции происходит снижение и выравнивание скорости процесса для 3 фракций восстановителей, обусловленное образованием на поверхности руды метало-шлаковой оболочки создающей барьер для дальнейшего развития восстановительных процессов, рис. 2, б. Кокс, обладающий большой удельной поверхностью, способствует увеличению поверхности контакта восстановителя с рудой и ускорению восстановительных процессов. Результаты обработки экспериментальных данных по модели Гистлинга-Броунштейна подтверждают диффузионный режим протекания реакций.

Соавторы работы - Куатбай Ербол Куатбайулы и Нурмухамедов Жанибек Уринбасарович.

Выражение благодарности. Благодарим за поддержку кандидата технических наук, технолога 4 цеха Актюбинского завода ферросплавов Нурмухамедова Жанибека Уринбасаровича.

ЭКСТРАКЦИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОДНОАТОМНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ СПИРТАМИ

Щелокова Е.А.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, shchelokova@chemy.kolasc.net.ru

В современных гидрометаллургических технологиях при переработке полиметаллических руд в качестве растворителей используют минеральные кислоты (МК), особенно часто хлороводородную и серную, которые обеспечивают эффективное вскрытие минералов и удобную последующую переработку образующихся технологических растворов. Применение их позволяет комплексно использовать все составляющие сырья и получать чистые и высокочистые продукты. Однако при их использовании образуются промежуточные и отработанные кислотные стоки, из которых необходимо извлекать кислоты, как с целью обезвреживания растворов, так и для последующего использования. Переработка отработанных кислотных растворов имеет не только важное экологическое, но и экономическое значение, т.к. на утилизацию кислоты в настоящее время требуется большой расход нейтрализующих реактивов. Одним из перспективных и современных методов для регенерации кислот из отработанных растворов может являться метод жидкостной экстракции с выделением МК с помощью эффективных органических реагентов. В последнее время большое внимание, как экстрагентам, уделяется одноатомным высокомолекулярным алифатическим спиртам, имеющим оптимальные экстракционные характеристики (низкая вязкость, плотность, высокие температуры вспышки и воспламенения и другие). Однако имеющиеся в литературе фрагментарные сведения о составе соединений в процессе экстракции хлороводородной, серной и фосфорной кислот алифатическими спиртами ROH ($R=C_5$-C_{10}) весьма ограничены. Практически отсутствуют данные по физико-химическим свойствам насыщенных МК экстрактов. Отсутствуют количественные данные по распределению хлороводородной, серной и фосфорной кислот в системах МК - ROH ($R=C_5$-C_{10}) – вода в широком диапазоне концентраций кислот. Недостаточно освещен вопрос о конверсии двухфазных систем в однофазные с увеличением концентрации кислот.

В представленной работе приведены результаты коэффициентов экстракции и степени перехода разноосновных МК в неводный растворитель в зависимости от его физико-химических свойств (структуры, пространственной изомерии, диэлектрической постоянной, сольватирующей способности), изучены основные физико-химические свойства (плотность, вязкость, удельная электропроводность) фаз и определена взаимная растворимость компонентов в системе МК – спирт – вода, методом ИК-спектроскопии изучен механизм экстракции серной и фосфорной кислот спиртами.

В качестве экстрагентов были рассмотрены одноатомные высокомолекулярные алифатические спирты с различной длиной и строением углеводородного радикала гомологического ряда C_5-C_{10}. С целью установления влияния основности кислоты были выбраны разноосновные МК: хлороводородная, серная и фосфорная.

Результаты измерения плотности и вязкости спиртовых экстрактов, насыщенных хлороводородной, серной и фосфорной кислотами, показали, что с увеличением основности кислоты наблюдается рост степени структурированности раствора, что приводит к увеличению показателей, как плотности, так и вязкости рассматриваемых систем. В общем случае, вязкость спиртовых экстрактов зависит от концентрации кислоты, длины и строения углеводородного радикала и уменьшается в следующей последовательности: $C_{n\text{-}10}>C_{i\text{-}8}>C_{n\text{-}9}>C_{n\text{-}8}>C_{n\text{-}7}>C_{n\text{-}6}>C_{i\text{-}5}>C_{n\text{-}5}$.

Результаты измерений удельной электропроводности спиртовых экстрактов фиксировали ее уменьшение в гомологическом ряду $C_{n\text{-}5}>C_{i\text{-}5}>C_{n\text{-}6}>C_{n\text{-}7}>C_{n\text{-}8}>C_{n\text{-}9}>C_{n\text{-}10}>C_{i\text{-}8}$, что взаимосвязано с

уменьшением диэлектрической проницаемости спиртов, увеличением вязкости экстрактов, ростом экстракционной способностью спиртов по отношению к МК, концентрацией и степенью диссоциации кислот в экстрактах при сольватации молекулами спирта. Последняя уменьшается в ряду $HCl>H_2SO_4>H_3PO_4$, поэтому удельная электропроводность хлороводородных спиртовых экстрактов превышала таковую для H_2SO_4 и H_3PO_4. Рост удельной электропроводности спиртовых экстрактов во всем интервале концентраций МК особенно выражен для спиртов с низкой молекулярной массой ($R=C_5$-C_7). Электропроводность насыщенных $C_{i\text{-}8}$-экстрактов изменялась от $0.10\cdot10^{-6}$ до $2.76\cdot10^{-3}$ Ом/см (для хлороводородного экстракта), $5.24\cdot10^{-3}$ Ом/см (для сернокислотного экстракта), $5.71\cdot10^{-3}$ ом/см (для фосфорнокислого экстракта). Более низкие значения χ фосфорнокислых спиртовых экстрактов свидетельствуют о присутствие фосфорной кислоты в неводном растворителе в слабо диссоциированном состоянии.

В рамках изучения физико-химических свойств были проведены исследования касающиеся химизма экстракции серной и фосфорной кислот спиртами методом ИК-спектроскопии. Установлено, что процесс экстракции серной кислоты алифатическими спиртами протекает по гидратно-сольватному механизму с образованием экстрагируемого комплекса состава $[H_3O(H_2O)_nS_m]^+\bullet A_n^-$ (A - анион кислоты, S – молекулы экстрагента), в котором в качестве аниона в зависимости от исходной концентрации кислоты и природы спирта могут выступать как сульфат-, так и бисульфат-ион. Фосфорная кислота извлекается алифатическим спиртами по двум механизмам: гидратно-сольватному и механизму химического взаимодействия.

Изучение экстракции МК спиртами показало, что экстракционная способность спиртов зависит от содержания и основности кислоты, а также структуры и пространственной изомерии углеводородного радикала спирта. Экстракционную способность спиртов по отношению к МК можно представить следующей убывающей последовательностью: $C_{n\text{-}5}>C_{i\text{-}5}>C_{n\text{-}6}>C_{n\text{-}7}>C_{n\text{-}8}>C_{i\text{-}8}>C_{n\text{-}9}>C_{n\text{-}10}$. Увеличение концентрации кислоты в растворах приводит к росту коэффициентов распределения. Область эффективной экстракции МК спиртами начинается свыше 3 моль/л. В ряду HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 экстракционная способность спиртов уменьшается с увеличением основности кислоты. При экстракции МК спиртами, с ростом концентрации кислоты наблюдается значительное увеличение равновесного объема органической фазы, приводящее при высоких концентрациях кислоты к полному смешению фаз. Однофазная гомогенная система при экстракции хлороводородной кислоты н-пентанолом и изо-пентанолом образуется при исходной концентрации кислоты свыше 10.14 и 9.43 моль/л, соответственно. Установленная концентрационная граница полного смешения фаз составляет: по C_{H2SO4}: 8.29; 8.54; 9.93; 12.47; 13.71; 13.64; 9.81 моль/л, по C_{H3PO4} 11.82; 12.29; 11.43; 13.94; 14.63; 13.31; 12.54; 12.85; соответственно, для н-пентанола, изо-пентанола, н-гексанола, н-гептанола, н-октанола, н-нонанола, н-деканола. Для изо-октанола подобных превращений не наблюдалось.

Изучение растворимости спиртов в воде и водных растворах электролитов показало, что основными факторами, влияющими на взаимную растворимость фаз являются структура и строение спирта, температура проведения процесса и соотношение объемов фаз при экстракции: с уменьшением длины и разветвлении углеводородного радикала спирта, при увеличении температуры проведения процесса и $V_O:V_B < 1$ наблюдался значительный рост растворимости. В отличие от плохо экстрагируемых серной и фосфорной кислот, в которых растворимость спиртов падает на всем интервале концентраций, хлороводородная кислота всаливает спирты в водную фазу, что указывает на интенсивное взаимодействие между спиртами и HCl.

Полученные результаты имеют большое практическое значение как в гидрометаллургических процессах для оценки потерь алифатических спиртов, так и при описании химизма экстракции разноосновных МК спиртами. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что для практического выделения хлороводородной кислоты из технологических растворов предпочтительно использовать алифатические спирты с неразветвленной цепью и длиной углеводородного радикала более 7, поскольку в случае использования спиртов с меньшей длиной радикала повышается взаимная растворимость водной и органической фаз вплоть до их полного смешения. Эффективными экстрагентами для выделения серной и фосфорной кислот из растворов являются спирты ряда C_7-C_9 при этом концентрация серной кислоты в исходном растворе не должна превышать 8 моль/л, фосфорной кислоты – 10 моль/л, так как при экстракции из более концентрированных растворов происходит значительное увеличение равновесного объема и вязкости органической фазы.

Автор выражает благодарность за помощь в подготовке данного материала ктн, снс Громову П.Б., ктн, снс Копковой Е.К. (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты).

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 14-03-31012.

СЕКЦИЯ 7 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Арышева Г.В.

Россия, НИ Томский политехнический университет, allli@sibmail.com

Ведущими причинами смертности населения являются заболевания сердечно-сосудистой системы, а наиболее перспективным методом лечения таких заболеваний - стентирование коронарных артерий. Часто металлом для стентов является нержавеющая сталь марки 316L с высокими прочностными характеристиками, устойчивостью к негативным атмосферным воздействиям и многим видам кислот [1, 2]. Однако, существует вероятность высвобождения ионов Ni^+, Cr^+ и Mo^+ из стента, что может вызвать аллергические реакции, рестеноз и др. Поэтому проблема биосовместимости нержавеющих сталей, в настоящее время, является актуальной.

Модифицирование поверхности стентов путем формирования биосовместимых поверхностей покрытий (структуры нанометрового масштаба) является самым распространенным способом преодоления этой проблемы. Наноматериал, выступающий в роли биопокрытий, «предопределяет» клеточную судьбу и является своеобразной детерминантой гистогенезиса. Большой интерес вызывают тонкопленочные покрытия на основе оксинитридов титана из-за их способности улучшить антитромбогенные свойства, а также из-за высокого уровня гемосовместимости [3, 4]. В зависимости от соотношения N/O в составе покрытия TiN_xO_y меняются свойства материала, что делает его перспективным для применения в различных приложениях.

Среди методов получения таких покрытий доминируют ионно-плазменные [5], причем метод реактивного магнетронного распыления является одним из наиболее перспективных. Он позволяет получать контролируемые по химическому составу и толщине покрытия, используя недорогие исходные материалы (металлы и газы) высокой чистоты.

Материалы и методы. Для нанесения Ti-O-N покрытий толщиной ~200 нм использовали лабораторную установку реактивного магнетронного распыления УВН-200МИ. Пла змообразующий газ: кислород (O_2) и азот (N_2); подложка - образцы из нержавеющей стали марки 316L. Параметры осаждения покрытий: катод – Ti марки ВТ-1.0, давление в камере – 10^{-1} Па, мощность – 1 кВт, ток – 3 А, скорость натекания газа – 5 мл/мин, расстояние между подложкой и магнетроном – 100 мм, соотношение парциального давления газов: $p(O_2)/p(N_2)=1/3$ и $p(O_2)/p(N_2)=1/1$, время осаждения t=90 мин и t=180 мин. Все образцы для исследований были разделены на 3 группы (Табл. 1).

Таблица 1

Классификация исследуемых образцов по режимам осаждения TiN_xO_y покрытий на подложку из нержавеющей стали марки 316L

№ группы образцов	Покрытие	Время осаждения покрытия, мин	Напряжение смещения, В	Соотношение парциального давления газов $p(O_2)/p(N_2)$
1	TiO_2	180	0	-
2	TiN_xO_y	90	0	1/1
3	TiN_xO_y	90	0	1/3

Морфологию поверхности покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM) ESEM Quanta 400 FEG from FEI в Германии в университете Дуйсбург-Эссен, работающем в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па). Анализ SEM-изображений и расчет размеров фрагментов, составляющих покрытие, проводили методом секущих с использованием программы Adobe-Photoshop CS3.

Результаты и выводы. Для исследования и описания морфологии полученных покрытий рассматривались все группы образцов. Из SEM-изображений для образцов №1 (Рис. 1, а) видно, что поверхность покрытий однородная, без видимых дефектов (трещин, пор, кратеров и т.д), имеет сложный рельеф. Элементами покрытия являются скопления мелких и одинаковых по форме частиц – агломераты, представляющие собой фрагменты куполообразной формы (субструктура). Для количественной оценки размера частиц построено их распределение по размеру (Рис. 1, б). Результатом построения такой гистограммы явилось то, что можно наблюдать два резких пика – превалирующие размеры частиц осажденных покрытий, что соответствует двум масштабным уровням – бимодальное распределение. Бимодальное распределение для образцов №1 характеризуется резким высоким пиком в интервале 14÷134 нм и небольшим широким пиком в интервале 134÷374 нм.

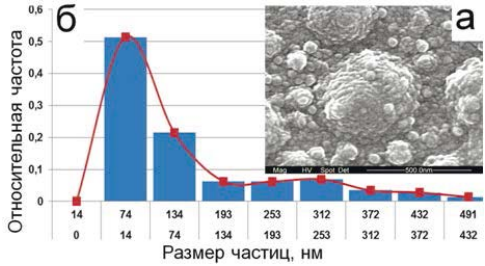


Рис. 1. SEM-изображение поверхности образцов №1 (а) и гистограмма распределения частиц по их размерам (б)

Морфология оксинитридных покрытий титана образцов №2 и №3, в отличие от оксидов титана, более однородна, имеет развитый рельеф и дисперсно-распределенные по поверхности частицы капельной фракции осаждаемого металла (Рис.2). На гистограмме (Рис.2, б) виден четко выраженный пик в интервале 14÷55 нм и менее явный широкий - в интервале 60÷90 нм для образцов группы №3. Исходя из этого, можно предположить, что и в данном случае имеет место бимодальное распределением фрагментов. Однако, в случае образцов группы №2 на гистограмме (Рис.2, в) наблюдаем один широкий пик в интервале 10÷50 нм и крайне малый пик в интервале 70÷80 нм. Из чего можно сделать вывод, что распределение близкое к унимодальному.

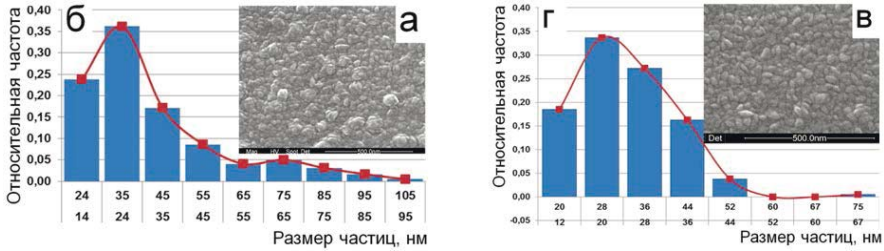


Рис. 2. SEM-изображение поверхности (а) и гистограмма распределения частиц по их размерам (б) образцов №3 и SEM-изображение поверхности (в) и гистограмма распределения частиц по их размерам (г) образцов №2

Таким образом, проведенный детальный анализ морфологии поверхностей покрытий, с использованием сканирующей электронной микроскопии показывает, что размеры структурного элемента покрытия зависят от параметров осаждения. Покрытия из оксида титана (№1) формируются с образованием куполообразных агломератов размером 134÷374 нм, состоящих из более мелких частиц (14÷134 нм) осажденного покрытия. Однако, в отличие от образцов №1 покрытия из оксинитрида титана №2 и №3 формируются более равномерно по всей площади поверхности образцов. Топография поверхности всех образцов характеризуется бимодальным распределением размера частиц, что позволяет говорить о сложной неоднородной поверхностной структуре, причем больший масштабный уровень формируется из меньшего.

Литература.

1. Palmaz J.C. Intravascular stents: tissue-stent interaction and design consideration // Am. J. Roentgenol, 1993, Vol.160, P.279–284.

2. M. Gopinath, D. Marc, Devang, C. Mauli. Coronary stents: A materials perspective // J. Biomaterials, 2007, №28, P.1689–1710.

3. J-M. Chappé, M Nicolas. Gradual Evolution of the Properties in Titanium Oxynitride Thin Films. Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods, 2013, 113-132.

4.Кудрявцева Е. Н., Пичугин В. Ф., Никитенков Н. Н. и др. Исследование покрытий на основе оксидов и оксинитридов титана комплексом методов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, №.8, С.1-52.

5. Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин Н.К. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев.- М.: Машиностроение, 1991, 208с.

Выражаю особую благодарность д.ф.-м.н., профессору Пичугину В.Ф. – заведующему кафедрой Теоретической и экспериментальной физики ФТИ ТПУ.

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ К ЭРОЗИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ В СВЕРХ- И ГИПЕРЗВУКОВЫХ ПОТОКАХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЫ

Астапов А.Н.

Россия, Московский авиационный институт, Lexxa1985@inbox.ru

В работе изложены результаты исследований в области совершенствования химического состава и структуры сложнолегированных жаростойких покрытий синергетического типа, разрабатываемых в Московском авиационном институте (национальном исследовательском университете). Покрытия предназначены для защиты элементов конструкций изделий ракетной и космической техники, изготавливаемых из жаропрочных углерод-углеродных, углерод-керамических композиционных материалов, а также сплавов на основе тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo,W), которые в процессе эксплуатации подвергаются нестационарным тепловым, механическим и акустическим нагружениям в условиях воздействия высокоэнтальпийных сверх- и гиперзвуковых потоков кислородсодержащих газов. Одним из таких покрытий является микрокомпозиционное покрытие МАИ Д5 системы Si-$TiSi_2$-$MoSi_2$-B-Y [1], формируемое из соответствующего гетерофазного материала любым из методов наслоенного нанесения, обеспечивающим воспроизведение в покрытии структуры, фазового состава и морфологических особенностей наносимого материала.

В процессе нанесения покрытия МАИ Д5 обеспечивается формирование микрокомпозиционного основного слоя, представляющего собой тугоплавкий каркас из силицидных фаз $Ti_{0.2\text{-}0.95}Mo_{0.05\text{-}0.8}Si_2$, $TiSi_2$ и Ti_5Si_3, ячейки которого заполнены относительно легкоплавкой (по сравнению с температурой эксплуатации) эвтектической структурной составляющей. При высокотемпературном взаимодействии с кислородсодержащими средами, в том числе со скоростными потоками газов, происходит трансформация основного слоя покрытия (синергетический эффект) в многослойную систему с рядом функциональных слоев (антикаталитическим, переизлучающим, антиэрозионным, жаростойким, барьерно-компенсационным) микро- и субмикронных толщин. Защитная способность покрытия обеспечивается образованием самовосстанавливающейся оксидной стеклообразной пленки на основе легированного кремнезема. Эффект самозалечивания заключается в быстром заполнении случайных дефектов вязкопластичной эвтектической составляющей и ускоренным, по сравнению с известными покрытиями, формированием защитной пленки. Стойкость к эрозионному уносу обеспечивается наличием разветвленного дендритно-ячеистого тугоплавкого каркаса.

Оценка защитной способности покрытия МАИ Д5, сформированного на образцах из углерод-керамического композиционного материала (УККМ) класса C-SiC, проведенная в условиях стендовых испытаний в сверх- и гиперзвуковых потоках диссоциированного и ионизированного воздуха, показала [2], что начиная с температур $T_w \sim 1650$°C в условиях сильного разрежения ($P_w \sim 0{,}05 \div 0{,}1$ атм.) ускоряется сублимация защитной пленки на основе аморфного кремнезема с поверхности и интенсифицируется эрозионный унос, скорость которых существенно возрастает как с увеличением температур на поверхности конструкционной стенки, так и с понижением давления окружающей среды.

Необходимость усиления каркасной структуры покрытия МАИ Д5 для повышения его эрозионной стойкости определило направление поиска компонентов, модифицирующих структуру материалов системы Si-$TiSi_2$-$MoSi_2$-B-Y, среди нитевидных кристаллов (НК). Последние наилучшим образом отвечают основным требованиям, предъявляемым к компонентам-модификаторам рассматриваемых гетерофазных материалов, с позиции сохранения их структурно-морфологических особенностей и механизма работы сформированных из них покрытий в составе единой конструкционной стенки с защищаемым материалом в выше приведенных условиях эксплуатации. Среди рассмотренных (НК Al_2O_3, B_4C, SiC) преимущество было отдано более тугоплавким, более жаростойким и с наиболее выгодным комплексом механических свойств ($\sigma_в$, E) усам из НК SiC, имеющим высокую термодинамическую стабильность, способным поднять температуру устойчивости каркаса и увеличить его эрозионную стойкость.

Для модифицирования материала покрытия МАИ Д5 был выбран метод механического легирования (под механическим легированием понимается приготовление смеси порошка выплавленного сплава и длинноволокнистых НК SiC с последующим их совместным перетиранием) дисперсного порошка, полученного из сплава системы Si-$TiSi_2$-$MoSi_2$-B-Y, нитевидными кристаллами SiC. На основании результатов проведенных исследований структуры и жаростойкости установлены рациональные границы легирования материала МАИ Д5 нитевидными кристаллами SiC (2,0÷15,0 мас. %), в пределах которых сохраняется жаростойкость, свойственная покрытиям системы Si-$TiSi_2$-$MoSi_2$-B-Y, сохраняется их фазовый состав (добавляется лишь фаза β-SiC) и обеспечивается

микрокомпозиционная дендритно-ячеистая структура, существенно усиленная НК. Этим порошковым материалам, также как и покрытиям, сформированным из них, присвоены марки МАИ с литерой «М» (т.е. модифицированное покрытие). Например, материал МАИ М2 содержит 3 мас. % НК SiC, МАИ М3 – 5 мас. % НК SiC.

Разработан поэтапный технологический процесс получения указанных материалов в виде порошков пригодной для последующего формирования из них шликерных покрытий размерности. В основные этапы технологического процесса входят: выплавка сплавов заданной рецептуры, получение из слитков порошков заданной дисперсности и последующее введение в них НК SiC. Выполнена технологическая проработка каждого из этапов и на основании проведенных прикладных исследований установлены рациональные технологические режимы их реализации на стандартном оборудовании.

Формирование покрытий на образцы из УККМ класса C-SiC осуществлялось методом шликерно-обжигового наплавления суспензий, наполнителем в которых служили разработанные порошковые материалы. Рациональные режимы термической обработки, обеспечивающие получение компактных защитных покрытий без существенных изменений фазового состава и микрокомпозиционной структуры наносимых материалов, установлены на основании результатов проведения экспериментов по формированию совместно с изучением структуры получаемых покрытий методами тонкой диагностики (рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный анализ).

Оценка потерь массы образцами в результате эрозионного уноса поверхностного слоя в условиях воздействия нестационарных высокоэнтальпийных сверх- и гиперзвуковых потоков диссоциированного и ионизированного воздуха подтвердила эффективность разработанной системы противоокислительной защиты УККМ в широком диапазоне температур – вплоть до 1900°С с возможными кратковременными забросами до 2100°С [2].Снижение эрозионного уноса за счет укрепления каркаса основного слоя покрытий нитевидными кристаллами SiC позволило существенно увеличить их защитную способность при высоких температурах (так, работоспособность покрытий при T_w = 1800°С увеличилась в 2 раза и составляет не менее 400 с). Также покрытия обеспечивают низкие значения каталитической активности поверхности (константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода K_w = 3÷5 м/с), удовлетворительные характеристики излучательной способности ($\varepsilon \approx 0{,}7$), самозалечивание технологических и эксплуатационных дефектов ($\varnothing \leq 0{,}6$ мм) и защиту острых кромок деталей ($R \geq 0{,}5$ мм).

Работа выполнена в рамках государственной поддержки молодых российских ученых (грант Президента РФ МК-5275.2014.8) и при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-01-00890-а).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – профессору МАИ, д.т.н. В.С. Терентьевой, сыгравшей ключевую роль в формировании его научного мировоззрения.

Литература

1. Пат. 2082824 РФ, МПК[6] С 23 С 24/10. Способ защиты жаропрочных материалов от воздействия агрессивных сред высокоскоростных газовых потоков (варианты) // Терентьева В.С., Богачкова О.П., Горячева Е.В.; заявитель и патентообладатель Московский государственный авиационный институт (технический университет). – № 94008267/02; заявл. 10.03.1994; опубл. 27.06.1997.

2. Астапов А.Н., Африди А.Р., Жестков Б.Е., Репин А.О., Терентьева В.С. Выявление механизма разрушения покрытий системы Si-$TiSi_2$-$MoSi_2$-B-Y-SiC на УКМ в гиперзвуковых потоках плазмы // Материалы XX Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. Т. 1. Ярополец, 17 – 21 февраля 2014 г. – М.: ООО «ТР-принт», 2014. – С. 10 – 12.

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК PbSe ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДОМ

Баканов В.М.

Россия, ФГАОУ ВПО УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Bakanov-EVO@mail.ru

Тонкие пленки халькогенидов свинца, обладающие термоэлектрическими свойствами, а также фоточувствительностью и люминесценцией в ИК-диапазоне (1-6 μм), широко востребованы в оптоэлектронной и сенсорной технике [1]. Для улучшения функциональных свойств слои сульфидов и селенидов свинца легируют галогенами. При этом наблюдается повышение фоточувствительности [2]. Среди галогенов особенно примечательна роль иода, обеспечивающего наиболее высокие сигналы фотоответа пленок халькогенидов металлов к ИК-излучению. Так, при исследовании слоев PbS,

полученных методом гидрохимического синтеза из водных реакционных смесей, содержащих галоидные соли аммония, установлено, что по фотосенсибилизирующему действию элементы-галогены можно расположить в ряд I > Cl > Br [2].

В данной работе объектами исследования являлись пленки селенида свинца толщиной ~400–700 nm, полученные на ситалловых подложках методом химического осаждения из водных реакционных смесей, содержащих ацетат свинца $PbC_2H_3O_2$, селенокарбамид CH_4N_2Se, сульфит натрия Na_2SO_3, цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$ и аммиак NH_4OH. Для легирования пленок йодом в реакционные растворы добавляли йодид аммония NH_4I в концентрации до 0.25 mol/L.

Сравнительные исследования фазового состава и кристаллической структуры пленок PbSe(0), не содержащих иода, и слоев PbSe(I) легированных иодом, проводили методом порошковой дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы получали на стандартном промышленном дифрактометре Дрон-4 с использованием медного анода. Для отделения β- излучения из сплошного спектра был использован монохроматор из пиролитического графита. Съемка велась по методу Брэгга-Брентано в угловом интервале 20–100° с шагом 0.03° и временем экспозиции 7 s в точке. Фазовый состав устанавливали путем анализа экспериментальных рентгенограмм с применением базы данных международного центра дифракционных данных (International Centre for Diffraction Data, ICDD). Фазовый анализ выполняли с использованием кристаллографической базы данных ICDD-2010, PDF-2. Структурные параметры уточнялись методом полнопрофильного анализа Ритвельда [3] с применением программы «Fullprof» [4].

Фазовый анализ обнаружил, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, по крайней мере, четырех фаз. Именно в такой четырехфазной модели при уточнении профилей рентгенограмм было достигнуто хорошее согласие между расчетом и экспериментом. Основной фазой в пленках является кубический селенид свинца со структурой NaCl (пр.гр. *Fm*-3*m*) (PDF Card No. 03-065-0133). Побочными фазами являются $PbSO_3$ (PDF Card No. 01-080-1070) и PbO_2 (PDF Card No. 01-072-2440). Кроме того, зарегистрированы рефлексы от ситалловой подложки, основой которой является рутил TiO_2 (PDF Card No. 01-071-4513).

Присутствие в пленках примесных фаз вполне объяснимо. Так, наличие в них сульфита свинца $PbSO_3$ связано с его возможным выделением в виде малорастворимой фазы за счет взаимодействия в водном растворе ионов Pb^{2+} с хорошо растворимой добавкой антиоксиданта селенокарбамида (Na_2SO_3). Вхождение в состав пленок PbO_2 является следствием включения оксидных и гидроксидных соединений свинца в объем и поверхностные слои материала при химическом осаждении из водных растворов [5]. Кроме того, поверхность пленок PbSe склонна к окислению при хранении на воздухе.

Уточненные структурные параметры различных фаз, присутствующих в пленках, в зависимости от концентрации легирующей добавки йодида аммония в растворе для химического осаждения приведены в таблице.

Ни на одной из рентгенограмм пленок PbSe(I) не было обнаружено рефлексов от фаз PbI_2 или Pb(OH)I, образование которых весьма вероятно из водного реакционного раствора, содержащего одновременно ионы Pb^{2+} и I^-. По-видимому, йодид-ионы, способные образовывать в водном растворе с ионами свинца и различными его комплексными формами труднорастворимые соединения, лишь выступают в роли инициаторов спонтанной кристаллизации на начальных этапах зарождения пленок, не формируя при этом собственных фаз. Но это значит, что возможно образование твердых растворов замещения или внедрения. По данным таблицы видно, что наиболее сильно зависимость параметра кристаллической решетки от содержания йода выражена для фазы PbSe. С увеличением концентрации йодида аммония в реакционной смеси параметр кристаллической решетки PbSe монотонно увеличивается от ~6.11 до ~6.16 Å. Это факт может быть объяснен вхождением в решетку PbSe больших по размеру ионов иода (R_{I^-} = 0.22 нм) по сравнению с меньшими ($R_{Se^{2-}}$ = 0.19 нм) ионами селена [6].

Химическое осаждение пленок PbSe с введением в реакционную смесь йодсодержащей добавки в виде йодида аммония оказывает сильное влияние на их микроструктуру, сохраняя неизменным фазовый состав (PbSe, $PbSO_3$, PbO_2).

С повышением концентрации NH_4I в реакционной смеси до 0.25 mol/L наблюдается уменьшение размера микрокристаллитов (ОКР) PbSe от ~100 nm до нескольких десятков нанометров ~20 nm и агломерирование микрочастиц с одновременным увеличением параметра решетки PbSe от ~6.11 Å до ~6.16 Å, что является проявлением размерного эффекта в тонких поликристаллических слоях PbSe при химическом осаждении.

Возникновение размерного эффекта в пленках PbSe, легированных йодом, можно объяснить изменением механизма зарождения и роста пленок в присутствии йодид-ионов, способных образовывать с ионами свинца в водном растворе зародыши малорастворимых иодсодержащих фаз, приводя к эффекту массового зародышеобразования и резкому снижению размеров микрокристаллитов.

Таблица

Структурные параметры пленок PbSe(0) и PbSe(I) при различном количестве NH_4I в реакционной смеси.

Концентрация NH_4I, mol/L	0	0.05	0.10	0.25
Фаза PbSe				
a, Å	6.1173(2)	6.1402(3)	6.1461(6)	6.1584(6)
Размер ОКР (*L*), nm	109.6	31.4	23.9	17.3
Фаза $PbSO_3$				
a, Å	7.8679(6)	7.8543(6)	7.856(1)	7.8651(7)
b, Å	5.4693(5)	5.4722(6)	5.472(1)	5.471(1)
c, Å	6.7921(5)	6.7766(4)	6.7776(6)	6.7711(6)
Размер ОКР (*L*), nm	52.3	25.1	21.5	18.3
Фаза PbO_2				
a, Å	4.9361(4)	4.9319(8)	4.932(1)	4.9274(9)
b, Å	5.9570(7)	5.961(1)	5.963(1)	5.949(1)
c, Å	5.4376(6)	5.3925(9)	5.396(1)	5.399(1)
Размер ОКР (*L*), nm	57.0	22.9	17.4	11.7

Литература

1.Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. Полупроводниковая оптоэлектроника. Мир, М. (1976). 431 с.

2.В.Ф. Марков, А.В. Шнайдер, М.П. Миронов, В.Ф. Дьяков, Л.Н. Маскаева. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов. Перспективные материалы **3,** 28 (2008).

3.H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Crystallogr. **2,** *2*, 65 (1969).

4.] Juan Rodriguez-Carvajal. FULLPROF-2K. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). e-mail:juan@bali.saclay.cea.fr.

5.В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева Особенности формирования пленок сульфидов металлов из водных растворов. Бутлеровские сообщения. **24**, 2, 42 (2011).

6.Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. Химия, М. (1989). 448 с.

Автор считает своим долгом выразить признательность и благодарность за поддержку, консусультативную помощь проф., д.х.н. Л.Н. Маскаеву, Зав. каф., проф. д.х.н. В.Ф. Маркову.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ БЕРИЛЛИЯ И МЕДИ

Бекболатова Р.А.

Актюбинский региональный государственный университет им.К.Жубанова, rai-b@mail.ru

Бериллий в настоящее время рассматривается как главный кандидат в материалы для обращенных к плазме компонент (ОПК) ТЯР из-за ряда преимуществ, таких как низкое Z, высокая теплопроводность, низкое удерживание трития, низкие активационные характеристики в условиях реактора и т.д. [1]. Недостатком бериллия является его высокая степень реакции с кислородом и его способность образовывать интерметаллиды с большинством элементов периодической таблицы [2]. Это затрудняет его пайку или диффузионное соединение и является причиной появления высоких напряжений при их соединении. Для ОПК ТЯР целесообразно использование слоистых структур с бериллием, обладающих одновременно хорошими теплопроводными свойствами и высокой отражающей способностью к нейтронному потоку, таких как Be/Cu сплав (DS-медь, Hycon-3, Cu-Cr-Zr) для отражателя и лимитера плазмы. Эти соединения должны иметь хорошие физические свойства после облучения, хорошие механические свойства, и быть способны выдерживать циклические потоки тепла без деградации свойств [2].

В данной работе методом рентгеновской дифрактометрии были исследованы тонкие слоистые системы Be-Cu, полученные методом магнетронного распыления.

Диаграмма состояния системы Be-Cu имеет твердый раствор бериллия в меди (β-фаза), интерметаллические соединения CuBe (γ-фаза) $CuBe_2$ и $CuBe_3$ (δ-фаза) и твердый раствор меди в бериллии. Растворимость бериллия в меди составляет от 16,6 до 3,75 ат. %(2,75-0,55 вес. %) при температурах от 870°C до 350°C. Максимальная растворимость меди в бериллии составляет 7,5-8,0% (ат.) при 1100°C. Соединение CuBe имеет кубическую решетку типа CsCl с периодом

кристаллической решетки 0,272 нм. Соединение $CuBe_2$ имеет ГЦК решетку типа $MgCu_2$ (a=0,5969 нм). Интерметаллид $CuBe_3$ имеет гексагональную решетку типа $CuZn_3$ (a=0,2557 нм и c=0,1,634 нм).

Образцы для исследований были приготовлены из медного бруска (99,9% Cu) прокаткой до толщины ~10 мкм на механических вальцах. В дальнейшем был проведен рекристаллизационный отжиг при 700°C для снятия наведенных дефектов кристаллической структуры при прокатке. Нанесение бериллиевого покрытия толщиной ~2,5 мкм было выполнено методом ионно-плазменного напыления на установке «Аргамак» (ИЯФ НЯЦ РК). Приготовленные образцы были подвергнуты термической обработке в вакуумной печи с остаточным давлением 6×10^{-6} мм рт.ст. при температуре 720°C в течение 0,5 ч с предварительной часовой выдержкой при 400°C.

Были проведены термические отжиги двухслойной системы Be(2.5 мкм)-Cu(10 мкм) при 720°C продолжительностью до 20 ч. Были сняты рентгеновские дифрактограммы образцов со стороны Be-покрытия (см. рис.1) и со стороны подложки после каждого этапа термической обработки.

На исходном образце со стороны Be-покрытия наблюдаются рефлексы меди с параметром решетки a=3.609±0.001Å. После первого отжига выявлено появление дополнительных линий другой фазы, которая была идентифицирована как бериллид CuBe с параметром решетки a=2.697±0.001Å. Обнаружен факт некоторого смещения рефлексов меди в сторону больших углов рассеяния, что говорит об уменьшении параметра решетки меди, вызванного диффузией атомов Be в Cu-подложку и замещением атомов меди атомами бериллия.

Дальнейшие отжиги не привели к изменениюю фазового состава. Отмечено уменьшение интенсивности рефлекса при малых углах рассеяния.

Рентгенофазовый анализ образцов данной слоистой системы со стороны медной подложки (рис.2) показал, что уже после 0.5 ч отжига при 720°C на фоне линий меди обнаружено появление рефлексов бериллида CuBe. С увеличением времени отжига до 5 часов на дифрактограммах не наблюдается какое-либо изменение или перераспределение интенсивностей рефлексов фаз. Дальнейший отжиг приводит к значительному уменьшению интенсивностей рефлексов бериллида CuBe во всем диапазоне рассеяния. Здесь также имеет место смещение линий меди, как и в первом случае.

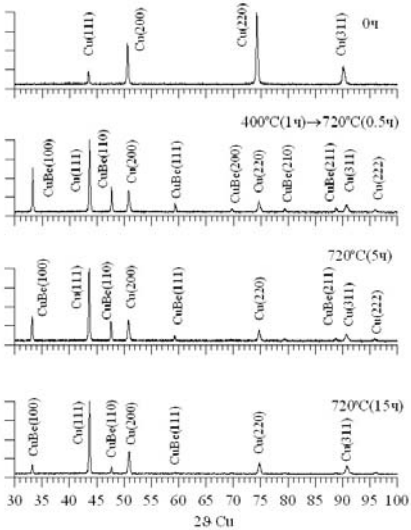


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы слоистой системы Be(2.5 мкм)-Cu(10 мкм) после отжигов при 720°C (Be-сторона)

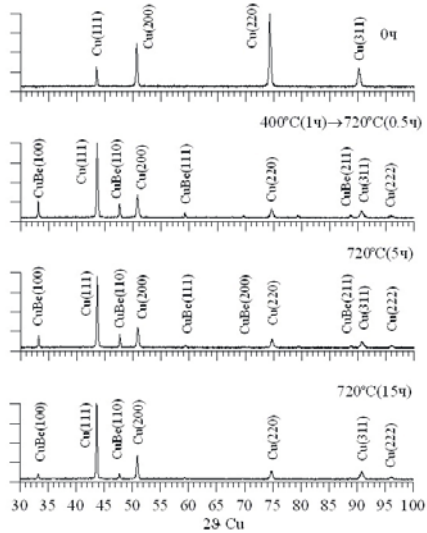


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы слоистой системы Be(2.5 мкм)-Cu(10 мкм) после отжигов при 720°C (Cu-сторона)

Рентгеновские дифрактограммы были обработаны и построена зависимость изменения параметров решетки меди и бериллида CuBe (рис.3). Видно, что уже после 0.5 ч отжига происходит резкое уменьшение (от 3.609Å до 3.596Å) параметра решетки Cu из-за интенсивной диффузии атомов

Be в Cu-матрицу с образованием бериллида CuBe и в дальнейшем происходит диффузия атомов бериллия через бериллидную фазу, о чем свидетельствует уменьшение параметра решетки бериллида со стороны покрытия.

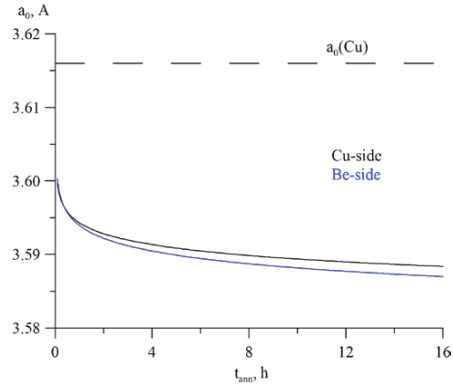


Рис.3. Изменение параметров фаз слоистой системы Be(2.5 мкм)-Cu(10 мкм) после отжигов при 720°C

Таким образом, в результате проведенных исследований слоистой системы Be(2.5 мкм)-Cu(10 мкм), подвергнутой последовательным изотермическим отжигам при 720°C, установлена последовательность термически индуцированных фазовых превращений и параметры кристаллической решетки образующихся фаз.

Научный руководитель работы – Жубаев А.К.

Литература

1. Sakamoto N., Kawamura H. Preliminary characterization of Be-Cu functionally gradient materials. Journal of Nuclear Materials.- 1996.- V. 233-237.-P. 609.

2. Odegard B.C., Kalin B.A. A review of the joining techniques for plasma components in fusion reactors. Journal of Nuclear Materials.-1996.- V. 233-237.- P. 44.

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА "НИТИНОЛ-ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ИЗ ТАНТАЛА"

Бикбова Г.Н.

Россия, ИМЕТ РАН, bikbova_92@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 [1]. 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 композиционные материалы [7], например — антибликовые титановые зеркала или биомедицинские материалы.

В данной работе описана технология создания композиционного материала "нитинол - поверхностный слой из тантала".

Нанесение поверхностного слоя из тантала производили с помощью магнетронного распыления на проволочные образцы из нитинола диаметром 0,28 мм. Перед нанесением поверхностного слоя образцы были подвергнуты механической обработке. Нанесение поверхностного слоя проводилось на установке BYKY Multi tool TORR International — высоковакуумной многофункциональной системе напыления. Перед нанесением поверхностного слоя проводилась ионная очистка и активация поверхности образцов ионами аргона. 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 ºС 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 предваительного 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 свидетельствют 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.

Список литературы:

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.

Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013 - 208 с.

В.Т. Заболотный Ионное перемешивание в твердых телах. – М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. - 62 с.

Алымов М.И., Колмаков А.Г. Нанотехнологии и наноматериалы: история, перспективыразвития, терминология и классификация // Технология металлов. 2007. №1. С.49-55.

Baranov E.I., Ber B.Y., Vasil'ev A.P., Chernyakova A.E., Kolmakov A.G., KazanthevD.Yu., Mikhrin V.V., Maleeva N.A., Nadtochya A.M., Petrov V.N., Shmidta N.M., Yakimov E.B. Surfacemonitoringof HEMT structures // SuperlatticesandMicrostructures, 2009. V.45. P.332-336

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.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-12218 офи_м и программы президиума РАН П-5 и ОХНМ – 02.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов д.ф-м.н. В.Т. Заболотному, д.т.н. А.Г. Колмакову и к.т.н. М.А. Севостьянову.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ WO_3 – Pb ДО И ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Бин С.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», epsur@kemsu.ru

В работе представлены результаты цикла исследований, направленного на изучение закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных системах WO_3 – Pb с различным соотношением толщин индивидуальных пленок оксида вольфрама (VI) и свинца в зависимости от температуры и времени термообработки.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев Pb (5-115 нм) и WO_3 (3-110 нм) на подложки из стекла. Двухслойные системы WO_3 - Pb готовили путем последовательного нанесения слоев Pb на слой WO_3 (предварительно нанесенный на подложку из стекла). Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Memmert BE 300» в интервале температур 373-573 К. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV–1700») методами.

В результате систематического исследования и анализа оптических свойств систем WO3 – Pb до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки в значительной степени зависят от толщины и оптических свойств каждого из слоев WO_3 и Pb [1, 2]. В диапазоне $\lambda = 400–1100$ нм преимущественно проявляются полосы поглощения характерные для пленок свинца. Вид кривых в коротковолновой области спектра определяется характерным для пленок WO_3 поглощением (независимо от соотношения толщин слоев свинца и оксида вольфрама (VI)). Аналогичная закономерность

прослеживается и на спектральных кривых зеркального отражения исследуемых образцов. Однако максимум отражения при $\lambda = 260–400$ нм, свойственный пленкам WO_3 [1], практически не проявляется в системах WO3 – Pb, не зависимо от соотношения по толщине пленок WO_3 и свинца, за исключением наименее тонких обоих подслоев. В области $\lambda = 400–1100$ нм наблюдается ярко выраженный максимум при $\lambda = 840$ нм, который характерен как для индивидуальных пленок WO_3, так и для пленок свинца. Следует отметить, что при одинаковой толщине пленок оксида вольфрама (VI) (свинца) с увеличением толщины пленок свинца (оксида вольфрама (VI)) отражательная способность всей системы возрастает во всем исследуемом диапазоне $\lambda = 190–1100$ нм. На рис. 1 показано, что экспериментальные спектры поглощения и рассчитанные спектры поглощения систем WO3 – Pb, полученные суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок WO_3 и Pb аналогичной толщины не совпадают. На экспериментальных кривых (рис. 1, кривая 4) видно, что при последовательном нанесении пленок WO_3 и Pb наблюдается уменьшение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 300–400$ нм с максимумом при $\lambda \approx 350$ нм и, как следствие, смещение края полосы собственного поглощения WO_3 в коротковолновую область спектра. Одновременно наблюдается увеличение оптической плотности в диапазоне $\lambda = 400–1100$ нм с максимумом при $\lambda \approx 850$ нм. Это связано с уменьшением концентрации центров $[(V_A)^{++}e]$ и увеличением концентрации центров $[e\,(V_A)^{++}e]$ [2].

В результате термической обработки систем WO_3 – Pb разной толщины в интервале температур T = 373–573 К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок Pb и WO_3, температуры и времени термообработки.

В качестве примера на рис. 2 представлены спектры поглощения систем WO_3 – Pb до и после термической обработки при 573 К. Видно, что в процессе термообработки происходит уменьшение оптической плотности во всем измеряемом диапазоне длин волн. Наблюдается формирование спектра поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения (в координатах $k \sim (E_v - E_i)^{0,5}$), который находится при $\lambda \approx 430$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx 2{,}9$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида свинца (II) [1]. Установлено, что в системах WO_3 – Pb пленка WO_3 не оказывает существенного влияния на процесс термического превращения пленок свинца в исследуемых системах. Расчетные спектры поглощения пленок Pb в процессе тепловой обработки практически совпадают со спектрами поглощения индивидуальных пленок Pb при тепловой обработке.

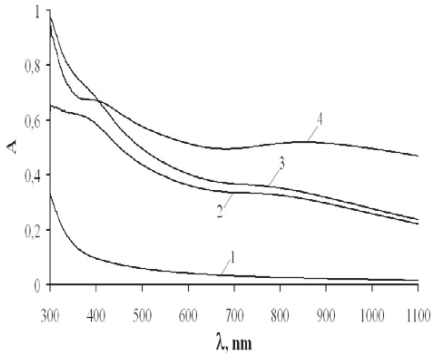


Рис. 1 – Экспериментальные (1, 2, 4) и рассчитанный (3) спектры поглощения: 1) WO_3, 2) Pb, 3) WO_3 - Pb, 4) WO_3 - Pb ($d(WO_3) = 26$ нм, $d(Pb) = 20$ нм).

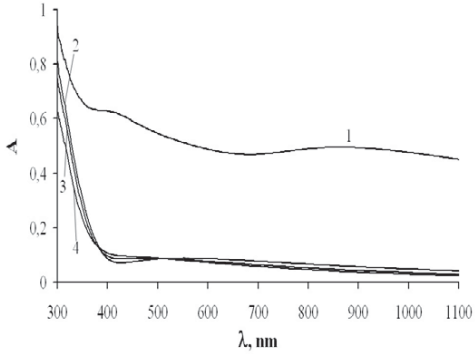


Рис. 2 – Спектры поглощения системы WO_3 - Pb ($d(WO_3) = 50$ нм, $d(Pb) = 23$ нм) до (1) и после термообработки при 573 К в течение 5 (2), 15 (3), 60(4) мин.

При одинаковой исходной толщине пленок WO_3 с увеличением толщины пленок свинца при термообработки в диапазоне T = 373–573 К имеет место уменьшение эффектов изменения оптической плотности и увеличение времени достижения ее предельного значения. При одинаковой исходной толщине пленок свинца с увеличением толщины пленок WO_3 при термообработки в диапазоне

T = 373–573 К имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности и уменьшение времени достижения ее предельного значения. При этом необходимо отметить, что чем больше разница по толщине пленок Pb и WO_3 в системе WO_3 – Pb, а также чем выше температура воздействия, тем в большей степени проявляется полоса поглощения с размытым максимумом λ = 550 нм (рис. 2).

Закономерности термостимулированных превращений индивидуальных пленок свинца и оксида вольфрама (VI) в значительной степени различаются [1, 2]. Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения в системах WO_3 – Pb целесообразно рассматривать термическое превращение либо пленок свинца либо пленок WO_3 в рассматриваемых системах. Так как пленка Pb в системе WO_3 – Pb нанесена поверх пленки WO_3, то следует анализировать термическое превращение именно пленок Pb на поверхности пленок WO_3. Для этого был применен следующий подход. Из спектров поглощения систем WO_3 –Pb были вычтены спектры поглощения индивидуальных пленок WO_3 до и в процессе теплового воздействия. В результате были построены расчетные спектры поглощения пленок свинца. При соответствующих температурах (T = 373–573 К) и временах (τ = 1 – 90 минут) термообработки, различной толщины пленок свинца (d = 5 – 135 нм) при длине волны λ = 750 нм были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Установлено, что по мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок свинца в системах WO_3 – Pb возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок Pb и WO_3) приводит к возрастанию скорости термического превращения. При увеличении толщины пленок Pb в системах WO_3 – Pb при постоянном времени термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается. Степени превращения пленок свинца на стекле и в системах WO_3 – Pb практически совпадают. Этот факт подтверждает отсутствие влияния термических превращений в пленках WO_3 на процесс термического превращения пленок свинца в оксид свинца (II).

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Э.П. Суровому.

Литература

1. Суровой, Э.П. Коррозия наноразмерных пленок свинца / Э.П. Суровой, С.В. Бин, Н.В. Борисова // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 11. С. 4-9.

2. Surovoi, E.P. Thermal Transformations in Nanosized Tungsten (VI) Oxide Films // E.P. Surovoi, S.V. Bin // Journal of Physical Chemistry, 2013, V. 87, № 3, P. 473-478.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СЛОИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ СИСТЕМЫ Al-Ni ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Богданов А.И.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, mv@vstu.ru

Необходимость повышения эксплуатационной надежности и срока службы высокотехнологичных изделий энергетического машиностроения, работающих при высоких и сверхвысоких температурах, ставит задачу разработки принципиально новых материалов. Решение этой задачи ведется в двух направлениях: совершенствование имеющихся конструкционных материалов путём их легирования, оптимизации структуры и создания композиций сложного состава и формирование на поверхности материалов жаростойких покрытий.

Среди жаростойких покрытий, обеспечивающих защиту материалов в окислительных средах при температурах до 1200°С, весьма эффективными являются покрытия из алюминидов никеля, высокие защитные свойства которых основаны на способности поверхностного слоя этих покрытий окисляться с образованием защитной плёнки на основе окисла алюминия Al_2O_3.

Анализ опубликованных работ показал, что наряду с широко используемыми методами (СВС, напыление, наплавка, механосинтез и др.) все большую актуальность приобретают комбинированные методы обработки, позволяющие получать слоистые покрытия - «никель + алюминид никеля». В таких покрытиях каждый слой несет определенную функциональную нагрузку: слой никеля предотвращает проникновение атомов алюминия в основу и обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке, а алюминид никеля защищает основу от окисления за счет образования оксидной пленки Al_2O_3.

Разработанный на кафедре «Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ комплексный технологический процесс получения слоистых покрытий из алюминидов никеля

включает следующую последовательность операций: нанесение на стальную основу методом сварки взрывом слоя никеля; обработку давлением полученного биметалла; нанесение на подслой никеля методом сварки взрывом алюминиевого слоя; формирование в результате твердофазной диффузии интерметаллидного покрытия Ni_2Al_3.

Такая последовательность операций технологического процесса позволяет реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и максимально приблизить форму получаемого материала или полуфабриката к форме готового изделия.

Научный и практический интерес представляет исследование влияния изотермического отжига на последовательность и кинетику фазовых превращений на границе Ni/Ni_2Al_3.

В качестве модельного материала использовали сталь марки Ст3 толщиной 10 мм с нанесенным слоистым покрытием Ni (50 мкм)/Ni_2Al_3 (50 мкм).

Исследования показали, что нагрев покрытия до 1000°С в течение 2 часов приводит к образованию между подслоем никеля и интерметаллидом Ni_2Al_3 прослойки NiAl толщиной ~25 мкм, рост которой происходит за счет уменьшения толщины Ni_2Al_3. После 4-часовой выдержки в структуре покрытия был обнаружен только интерметаллид NiAl. На дифрактограмме присутствовали также рефлексы от Al_2O_3, что свидетельствовало о формировании на поверхности интерметаллидного покрытия оксидной пленки. Выдержка в течение 50 часов привела к трансформации фазы NiAl в фазу Ni_3Al, а между слоем никеля и интерметаллидом Ni_3Al образовался твердый раствор алюминия в никеле Ni(Al) – никелевый аустенит переменной концентрации. Увеличение времени выдержки до 100 часов привело к расширению зоны твердого раствора за счет уменьшения прослойки Ni_3Al и слоя никеля.

Таким образом, кинетику превращений в структуре покрытия Ni/Ni_2Al_3 при его нагреве до температуры 1000°С можно представить в следующей последовательности:

$$Ni/Ni_2Al_3 \rightarrow Ni/NiAl/Ni_2Al_3 \rightarrow Ni/NiAl \rightarrow Ni/Ni_3Al \rightarrow Ni(Al).$$

В результате выполненных исследований установлено, что сроком службы слоистого (Ni/Ni_2Al_3) покрытия управляет взаимная диффузия между наружным (Ni_2Al_3) и внутренним (Ni) слоем. При прочих равных условиях увеличение температуры или уменьшение толщины интерметаллидного слоя Ni_2Al_3 приводит к существенному снижению длительности фазовых переходов, приводящих к деградации покрытия за счет снижения концентрации алюминия у его поверхности. Так, например, согласно выполненного прогноза срока службы покрытия оно не теряет своих жаростойких свойств при температуре 700°С около130000 ч, при 800°С – 13000 ч, при 900°С – 1800 ч и при 1000°С – 350 ч.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю докт. техн. наук, профессору В. Г. Шморгуну за консультации и помощь, оказанные при проведении исследований и обсуждении их результатов.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ «СТАЛЬ Ст.3 – ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕННОЕ ПОКРЫТИЕ (ФБХ 6-2; Nanosteel)

Гладких Н.А.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС (НИТУ «МИСиС»), fuchsia32@bk.ru

Развитие и совершенствование плазменных технологий получения покрытий на металлах, является исключительно перспективным направлением по созданию материалов с заданными функциональными свойствами. Изучению структуры и механических характеристик плазменных напыленных покрытий в зависимости от технологических режимов их получения посвящено большое количество работ, обстоятельный анализ которых приведен в работе [1].

Однако при всем обилии работ, посвященных оптимизации технологических режимов получения покрытий путем использования материалов различной дисперсности и природы (металлы, керамические порошки) с целью получения наилучших функциональных характеристик, вопросам изучения коррозионно-электрохимического поведения, как самих покрытий, так и, особенно, систем «металл (основа)-напыленное плазменное покрытие», уделяется недостаточно внимания. Проведенные к настоящему времени исследования носят в основном фрагментарный характер, а полученные результаты не дают возможности для проведения какой-либо систематизации особенностей и закономерностей развития коррозионных процессов в этих сложных системах.

Вместе с тем исследования коррозионного поведения именно систем «металл-покрытие», а не только самых покрытий, представляются практически важными. В условиях воздействия внешней коррозионно-активной среды при наличии высокой степени гетерогенности структуры и сквозной пористости покрытий, характерных для напыленных покрытий, они могут разрушаться не столько по причине механического износа, сколько из-за образования потенциально опасных гальванических микропар, как в самом покрытии, так и в системе «металл (основа)-покрытие».

В настоящее время наиболее распространенным способом уменьшения пористости является термомеханическая обработка покрытий. Однако она сопровождается структурными превращениями (переход из аморфного в кристаллическое состояние), что в еще большей степени инициирует протекание коррозионных процессов в связи с появлением новых анодных и катодных структурных составляющих. Вместе с тем, следует отметить, что основным фактором, определяющим коррозионную стойкость системы «металл – покрытие» является именно сквозная пористость.

В этой связи целью настоящей работы является изучение коррозионно-электрохимического поведения систем «металл-основа–плазменное напыленное покрытие» и поиск способов устранения влияния пористости без изменения структурного состояния покрытий, в частности, за счет изменения толщины напыляемых покрытий и/или пропитки их гидрофобизирующей жидкостью с высокой проникающей способностью.

Выбор составов материалов покрытий обусловлен их практическим применением для восстановления изношенных поверхностей металлических изделий или их упрочнения (порошковый чугун ФБХ 6-2) и повышения коррозионной стойкости поверхности изделий (высоколегированная аморфизирующаяся порошковая композиция компании Nanosteel). Для изучения структуры, распределения элементов в напыленных плазменных покрытиях толщиной 50 – 200 мкм из этих порошков и коррозионно-электрохимического поведения в растворе 3 % NaCl систем «металл подложка (Ст3)–напыленное покрытие» использовали методы рентгенофазового, рентгеноспектрального анализа, хронопотенциометрии и потенциодинамической вольтамперометрии.

Оба покрытия имели аморфно-кристаллическую структуру и по всей их толщине относительная концентрация компонентов была близка к их средней концентрации в составе исходного материала.

Стационарный потенциал системы «Ст3-напыленное покрытие ФБХ 6-2 (50 мкм)» составляет –570 мВ (по х.с.э.) и находится между стационарными потенциалами покрытия (–340 мВ) и металла подложки (–640 мВ). Это указывает на определяющую роль в электрохимическом поведении системы сквозной пористости покрытия, обеспечивающей доступ электролита к подложке, и работу коррозионной пары: покрытие − катод, а металл основа – анод. Аналогичная картина имеет место и для покрытия толщиной 90 – 100 мкм. При этом процесс коррозии локализуется на границе раздела между металлом основой и покрытием и сопровождается электрохимическим растворением Ст3 и отслаиванием покрытия.

Пропитка гидрофобизирующей жидкостью «Анакрол» приводит к закупориванию пор в покрытии и обеспечивает полную защиту подложки от коррозии, а коррозионному разрушению подвергалось само покрытие.

Электрохимическими измерениями доказано, что покрытия толщиной 190–200 мкм не имеют сквозной пористости и процесс коррозии характеризуется растворением материала самого покрытия.

Характер развития коррозионного процесса в системе «Ст3-плазменное покрытие Nanosteel (50-60 мкм)» аналогичен процессу, наблюдаемому в системе с покрытием из ФБХ 6-2, толщиной до 90-100 мкм, что также указывает на определяющую роль сквозной пористости в коррозионно-электрохимической поведении в этой системе. Однако уже при толщине покрытия порядка 100 мкм, сквозная пористость устраняется, и коррозионный процесс реализуется во внешних поверхностных слоях покрытия. На это указывает тот экспериментальный факт, что стационарный потенциал системы без пропитки и с пропиткой гидрофобизирующей жидкостью практически одинаковы. Отсутствие сквозной пористости подтверждено также электронно-микроскопическими исследованиями.

Высокая концентрация хрома и молибдена в составе порошковой композиции Nanosteel (25 и 15,5 масс. %, соответственно) теоретически должна обеспечивать способность покрытия к самопассивации в нейтральных растворах, однако структурные и морфологические особенности (гетерогенность, пористость, шероховатость) дают возможность запассивировать поверхность покрытия только при анодной поляризации образцов. Отсутствие склонности к самопассивации может быть связано с тем, что на фоне запассивированных слоев покрытия, располагающихся непосредственно на внешней поверхности, более удаленные от поверхности слои покрытия не способны к формированию защитных пассивных пленок по причине ограниченного доступа

кислорода среды (диффузионные ограничения проникновения через поры в покрытии). Этот фактор оказывает негативное влияние на коррозионную стойкость покрытия, так как в этом случае запассивированная поверхность покрытия, являющая катодом, только усиливает электрохимическое растворение материала покрытия, располагающегося в более удаленных от поверхности участках, являющихся анодами. При этом пропитка Анакролом не предотвращает процесс электрохимического растворения этих участков покрытия, поскольку эта жидкость легко смывается с поверхности рабочим раствором электролита, что очевидно требует поиска других гидрофобизирующих составов для обеспечения предотвращения коррозионных процессов в самом покрытии.

Следует отметить, что даже в случае перевода системы в пассивное состояние с помощью анодной поляризации устойчивой пассивности не наблюдается. В широкой области потенциалов, отвечающих пассивному состоянию, имеют место флуктуации тока, что может быть связано с процессами локальной активации и последующей вторичной пассивации элементов, входящих в состав покрытия. То, что данные флуктуации не могут быть связаны с шероховатостью поверхности, доказано тем, что после шлифовки и полировки наблюдаются аналогичные всплески значений анодного тока.

Эти эффекты не могут быть также связаны с питтинговыми пробоями, для которых характерно резкое увеличение тока либо с последующим таким же резким его уменьшением в случае репассивации питтинга, либо с устойчивым значительным увеличением тока, характерным для случая проявления питтинговой коррозии. Кроме того, питтинги не обнаруживаются и на микрофотографиях профиля системы металл – покрытие.

Полученные результаты свидетельствуют о многофакторности развития коррозионных процессов в системах «металл (основа) – напыленное плазменное покрытие», что указывает на необходимость систематизации влияния различных факторов на их коррозионное разрушение и поиск способов уменьшения влияния этих факторов на устойчивость этих систем в условиях работы в коррозионно-активных средах.

Литература

1. Калита В. И., Комлев Д. И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой: монография. М.: «Лидер М», 2008. – 388 с.

Автор выражает благодарность зав. лабораторией Физикохимии и технологии покрытий ИМЕТ РАН, д.т.н. Калите В.И., зам. зав. кафедрой Защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС», к.ф-м.н. Пустову Ю.А. и аспиранту кафедры ЗМиТП НИТУ «МИСиС» Золотареву А.С. за изготовление образцов для исследований и участие в обсуждении результатов работы.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНЕТИК-СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК

Горшков А.Г.

Россия, Воронежский институт ГПС МЧС России, gorasic@mail.ru.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы тонкопленочных нанокомпозитов Co_x – $(Pb_{0.81}Sr_{0.04}(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.15}(Zr_{0.575}Ti_{0.425})O_3)_{100-x}$ далее Co_x – $(ЦТС)_{100-x}$ и $(CoFeZr)_x$ – $(ЦТС)_{100-x}$, в которых диэлектрическая матрица представляла собой сегнетоэлектрический материал. Образцы были получены методом ионно-лучевого распыления мишеней в смешанной газовой атмосфере аргон + кислород при парциальном давлении кислорода $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ Па. Для напыления образцов использовалась составная мишень, состоящая из литой кобальтовой или Co-Fe-Zr основы с керамическими пластинами цирконата – титаната свинца (ЦТС) на её поверхности. Неравномерное расположение пластин позволило в одном технологическом процессе (при одних условиях) получить образцы с широким соотношением металлической и диэлектрической фаз (от 0 до 75 ат. %Co и ат. % CoFeZr).

Для исследования диэлектрической проницаемости и электропроводности композитов формировалась специальная многослойная структура: 1 – верхний и нижний металлические электроды Cr – Cu – Cr, 2 – исследуемый композит, 3 – ситалловая подложка. Слои хрома осаждались для улучшения адгезии пленки композита и предотвращения окисления меди.

Толщина образцов варьировалась в пределах нескольких микрометров в зависимости от объемной доли кобальта. Состав композитов определялся электронно-зондовым рентгеновским микроанализатором с погрешностью не более 1 ат. %.

Структура и морфология поверхности пленок магнитоэлектрических нанокомпозитов изучалась с помощью электронного микроскопа. Для этого использовались пленки различного состава толщиной около 60 нанометров. В результате проведенных исследований было определено, что гранулы Co и

CoFeZr имеют кристаллическую структуру, а матрица ЦТС находится в аморфном состоянии. Существует некоторая доля соотношения металла и диэлектрика, при котором происходит разрыв металлической сетки на отдельные изолированные диэлектриком металлические гранулы.

Для изучения влияния состава на свойства композитов были исследованы концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ε и электропроводности σ наногетерогенных систем $(CoFeZr)_x$ – $(ЦТС)_{100-x}$ при комнатной температуре на частоте 10 кГц. Экспериментальная зависимость σ(x) в концентрационной области 20 – 65 ат.% металла характерна для гранулированных систем с перколяционным порогом, который свидетельствует о том, что изучаемая наносистема является гетерогенной. Аналогичная зависимость σ(x) была получена и для композитов Co_x – $(ЦТС)_{100-x}$. При малых концентрациях металлической фазы структура композитов Co_x – $(ЦТС)_{100-x}$ и $(CoFeZr)_x$ – $(ЦТС)_{100-x}$ представляет собой электрически изолированные друг от друга гранулы Co и CoFeZr, разделённые прослойками ЦТС. Поэтому в таких составах электроперенос через материал определяется в основном проводимостью диэлектрика, так как она на несколько порядков меньше проводимости металла.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные гетерогенные композиты представляют собой двумерные системы. Об этом также свидетельствует тот факт, что для системы нанокомпозитов порог протекания, определенный как производная функции σ(x), в изученной системе $Co_x(ЦТС)_{100-x}$ имеет величину $x_п = 0,28$, а для $(CoFeZr)_x$ – $(ЦТС)_{100-x}$ составляет $x_п = 44$ ат. %. Это качественно согласуется с выводами модели, согласно которой в трехмерных системах $x_п = 0,16$-$0,19$, а в двумерных $x_п \leq 0,5$.

С увеличением концентрации Co и CoFeZr проводимость композитов достигает насыщения, что связано с образованием сплошной металлической сетки, составляющей основную часть композита. Характерно, что и на зависимости диэлектрической проницаемости от состава наблюдается такая же тенденция, малые отклонения могут быть связаны с процессами перераспределения атомов внутри фаз.

В заключение автор выражает благодарность д.ф.- м.н. А.В. Ситникову за образцы композитов, предоставленные для исследований и научному консультанту Гридневу С.А. за помощь в написании тезиса и обработки экспериментальных результатов.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООТДАЧИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АЛЮМИНИЯ

Гравин А.А.

Россия, ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», nagval_89@mail.ru

В работах [1-2] авторы предлагают метод добавления фуллереноподобных углеродных нанотрубок (УНТ) «Таунит» в электролит анодирования алюминия для улучшения теплоотдающих свойств получаемых оксидных покрытий. Используя такой модифицированный электролит, были проведены эксперименты, заключающиеся в нанесении на алюминиевые образцы (сплав АМг3) оксидного покрытия. Экспериментально были получены результаты увеличения на 22% значений коэффициента теплоотдачи от алюминиевых пластин к воздуху при скорости воздуха 5 м/с.

В лаборатории «Наноматериалы» Тамбовского государственного технического университета получен новый материал, свойства которого потенциально могут привести к эффектам повышения теплоотдачи. Графеноподобный углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит-ГМ», представляет собой частицы, имеющие около пятнадцати углеродных слоёв различной величины (рис. 1.)

Целью данной работы является изучение теплоотдающих свойств оксидных поверхностей алюминия, полученных при анодировании с использованием УНМ «Таунит-ГМ» и сравнение результатов с полученными путём проведения аналогичного процесса, отличающегося использованием УНТ «Таунит» в качестве нанодисперсного материала в электролите анодирования.

Исследование теплоотдающих свойств проводилось по методике, описанной авторами в [1]. Полученные результаты представлены на рис. 2 и 3. При ультразвуковом распределении в электролите анодирования 600 мг/л увеличение коэффициента теплоотдачи от получаемых электрохимических покрытий составляет 8,8% и 12,3% при скоростях обдува воздушной средой 1 м/с и 5 м/с. При ультразвуковом распределении в электролите анодирования 800 мг/л увеличение коэффициента теплоотдачи от образцов с электрохимическими покрытиями составляет 9,2% и 12,5% при скоростях обдува воздушной средой 1 м/с и 5 м/с. Без ультразвукового распределения в электролите

анодирования 600 мг/л увеличение коэффициента теплоотдачи от получаемых электрохимических покрытий составляет 3% и 6,1% при скоростях обдува воздушной средой 1 м/с и 5 м/с.3

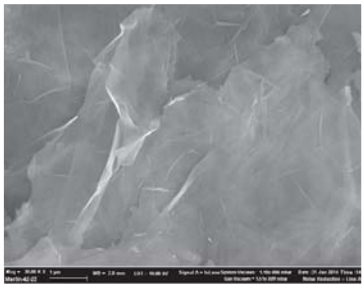


Рис. 1. Частица УНМ «Таунит-ГМ». Увеличение 30000^{x}.

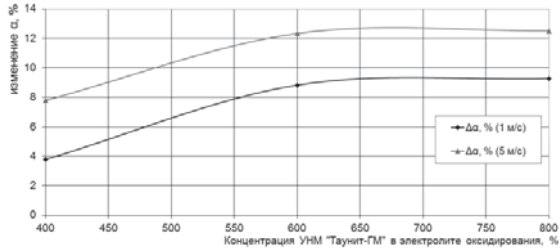


Рис. 2. Зависимость относительного изменения коэффициента теплоотдачи от концентрации УНМ «Таунит-ГМ», распределённом в электролите анодирования с помощью ультразвуковой обработки.

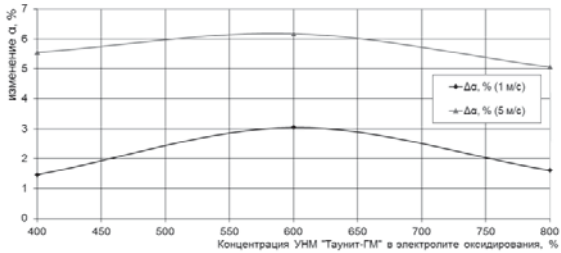


Рис. 3. Зависимость относительного изменения коэффициента теплоотдачи от концентрации УНМ «Таунит-ГМ», распределённом в электролите анодирования без ультразвуково обработки.

Проведенные исследования показали, что добавление УНМ «Таунит-ГМ» в электролит анодирования позволяет получить меньшее по величине увеличение коэффициента теплоотдачи и параметров шероховатости получаемых поверхностей, чем добавление УНТ «Таунит» в электролит анодирования. При этом немаловажным является экономический показатель при сравнении этих двух наноматериалов. Так, грамм УНМ «Таунит-ГМ» по состоянию на май 2014 года стоит 50 рублей. В то время как грамм УНТ «Таунит» по состоянию на май 2014 года стоит 45 р. Расход УНМ «Таунит-ГМ» при нанесении модифицированных наноматериалов электрохимических оксидных покрытий составляет 21,65 мг/дм^2. Расход УНТ «Таунит» при нанесении модифицированных наноматериалов электрохимических оксидных покрытий составляет 26,6 мг/дм^2. В связи с этим можно сделать вывод о большей целесообразности использования в качестве добавления наноматериала в электролит анодирования для повышения теплоотдачи получаемых поверхностей УНТ «Таунит».

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доктору технических наук, профессору Литовка Юрию Владимировичу за помощь и теоретические консультации при выполнении данной работы.

Список литературы

1. Гравин, А.А. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путем оксидирования их наномодифицированными электролитами / А.А. Гравин, Ю.В. Литовка, Е.Н. Туголуков, А.Г. Ткачёв, И.А. Дьяков, А.Н. Пахомов // Вестник тамбовского государственного технического университета. Том 18. №4 – 2012. – С.928 – 935.

2. Гравин, А.А. Интенсификация теплообмена за счёт изменения шероховатости поверхностей наномодифицированными электрохимическими покрытиями / А.А. Гравин, Р.Ю. Мухин, Ю.В. Литовка, И.А. Дьяков // Нанотехника – 2012 – №4(32). – С.21 – 25.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ АЛИТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Гульцев Е.О.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, omd@vstu.ru

Диффузионное насыщение поверхностных слоев стали различными металлами является эффективным средством защиты от воздействия рабочей среды. Работоспособность изделий во многом определяется физико-механическими свойствами защитных покрытий. Глубина диффузионного слоя колеблется в пределах 0,02–0,8 мм, что позволяет рассматривать такие материалы как композиционные.

При создании композиции основа – покрытие необходимо оценить влияние наносимого покрытия на свойства с целью прогнозирования поведения конструктивных элементов при эксплуатации. Одним из важнейших качеств защитных покрытий является пластичность, характеризующая их сопротивляемость растрескиванию в процессе деформации. Поверхностный слой должен обладать удовлетворительной вязкостью и пластичностью и не разрушаться при небольших деформациях.

Нанесение диффузионного покрытия сопровождается трансформированием структуры и возникновением в покрытии и переходной зоне внутренних напряжений, значительное влияние на уровень которых могут оказывать диффундирующие атомы насыщающих элементов. Напряженное состояние покрытия и его физико-механические свойства, определяющие условия возникновения и развития различного рода дефектов в процессе эксплуатации, зависят от состава и температурного режима нанесения покрытия. Концентрация напряжений, необходимая для достижения локальными напряжениями значений теоретического сопротивления разрушению, является следствием неоднородной деформации.

С учетом взаимосвязи различных уровней пластической деформации [1], характер изменения напряженно-деформированного состояния сталей с диффузионными покрытиями на макроуровне определяет явления, происходящие на структурном уровне, в качестве характеристики которого могут быть выбраны микрообъемы металла, соизмеримые с размером зерна. Свойства микрообъемов и условия их взаимодействия оказывают влияние на механические свойства поликристаллических сплавов.

Целью работы являлось исследование влияния алитирования сталей Ст3 и 12Х18Н10Т на закономерности высокотемпературной деформации и условия взаимодействия микрообъемов диффузионного слоя, определяющих в значительной мере механические свойства сталей и, в итоге, работоспособность изделий.

Алитирование образцов осуществляли в порошкообразной смеси, содержащей 49,5% Al+ +49,5% Al_2O_3+1% NH_4Cl. Температурный режим алитирования: отжиг при 400 ºС в течение 1,5 ч; насыщение при 900 ºС в течение 5 ч; диффузионный отжиг при 950 ºС в течение 2 ч. Для повышения корректности сравнения свойств термическую обработку стальных образцов без покрытия осуществляли по температурному режиму алитирования, но без использования активных засыпок.

Исследование закономерности деформации микрообъемов поверхностного слоя и переходной зоны алитированных сталей в условиях одноосной ползучести при постоянной нагрузке проводили при температурах 600 и 1000 ºС на установке ИМАШ-9-66, используя реперные ряды отпечатков с базой 10 мкм. Число микроучастков в каждом ряду $n = 100$.

Для количественной оценки уровня неоднородности деформации микрообъемов использовали коэффициент вариации микродеформаций $K_\varepsilon = S_\varepsilon / \bar{\varepsilon}$, где $S_\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})^2 / (n-1)}$ – среднеквадратическое отклонение микродеформаций, ε_i – относительная деформация i-го микрообъема, $\bar{\varepsilon} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i / n$ – средняя деформация по длине реперного ряда.

Характеристики прочности и пластичности исходной и алитированных сталей при температурах 600, 800 и 1000 ºС определяли в условиях одноосного растяжения на той же установке ИМАШ-9-66, дополнительно снабженной устройствами для измерения и регистрации деформации и усилий.

Микроструктуру образцов исследовали на материаловедческом агрегатном микроскопе Olympus BX-66 при увеличениях от ×50 до ×500 с фиксированием изображения цифровой камерой DP-12.

Изменение содержания химических элементов по толщине упрочненной зоны определяли в режиме EDS (энергодисперсионного анализа) на двулучевом сканирующем электронном микроскопе Versa 3D DualBeam LowVac компании FEI (США).

Анализ распределения химических элементов с использованием данных [2, 3] и характера изменения микротвердости по глубине диффузионного слоя сталей позволил установить чередование в нем интерметаллических фаз и их влияние на условия взаимодействия микрообъемов диффузионного слоя при высокотемпературной деформации.

Повышение уровня неоднородности деформации микрообъемов со стороны диффузионного слоя при температуре 600 ºС, особенно значительное для алитированной стали 12Х18Н10Т, объясняется хрупкостью интерметаллических фаз и приводит к достижению локальными напряжениями значений, достаточных для образования и развития в процессе деформации микротрещин, зарождающихся на поверхности образца. Развитие трещин может тормозиться как в алитированном слое (для алитированной стали Ст3), так и у границы раздела за счет сдвиговых процессов. Снижение уровня неоднородности деформации микрообъемов при температуре 1000 ºС объясняется сближением значений коэффициентов линейного расширения и прочностных свойств интерметаллических и металлических фаз.

Минимизация уровня неоднородности деформации микрообъемов у границы диффузионного слоя алитированных сталей связывается с увеличением числа действующих плоскостей скольжения, повышающим равномерность деформации.

Температура испытания оказывала значительное влияние на механические характеристики образцов. Прочность алитированных образцов при температуре 600 ºС на 19-22 % выше прочности образцов без покрытия, а деформационная способность значительно ниже. Наблюдаемое повышение временного сопротивления разрыву алитированных образцов по сравнению с исходными связано, помимо влияния остаточных напряжений сжатия, с сохранением прочности диффузионного слоя при температуре 600 ºС, что подтверждается данными [4] по изменению микротвердости интерметаллических фаз при повышении температуры. С ростом температуры испытания относительный вклад диффузионного слоя в прочность уменьшается, и при температуре 1000 ºС временное сопротивление разрыву образцов с диффузионным покрытием становится ниже, чем исходных.

Таким образом, условия взаимодействия микрообъемов поверхностного слоя алитированных сталей при высокотемпературной деформации зависят от распределения химических элементов по глубине этого слоя, получаемого при диффузионном насыщении стали алюминием, и оказывают влияние на развитие процесса разрушения и механические свойства сталей при температурах 600-1000 ºС. Для предотвращения распространения в поверхностном слое микротрещин степень деформации алитированных сталей Ст3 и 12Х18Н10Т при температурах эксплуатации не должна превышать 5 %.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю канд. техн. наук, доценту Даненко В.Ф. и научному консультанту канд. техн. наук, доценту Гуревичу Л.М. за помощь в организации исследований и обсуждении результатов.

1. Владимиров В. И. Проблемы физики трения и изнашивания. Трение, износ, смазка. 2008. Т.10, №2. С. 7–31.

2. Заблоцкий В. К., Шимко А. И. Особенности влияния алитирования на структуру и свойства стали 10. Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2005. № 6. С.33–36.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3-х томах. Т. 1. Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

4. Рябов В. Р. Алитирование стали. М.: Металлургия, 1973. 240 с.

ОСАЖДЕНИЕ НАНОПЛЕНКИ В УСТАНОВКЕ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТОДНОГО ИСПАРЕНИЯ МАТЕРИАЛА МИШЕНИ

Демин А.С.

Россия Россия, ИМЕТ РАН, casha@bk.ru

Известно [1 - 2], что в установках Плазменный фокус (ПФ) можно реализовать такой режим облучения, при котором сильное воздействие концентрированного электронного пучка на материал анода приводит к выбросу большой массы этого материала в сторону мишени, расположенной в катодной области. При этом материал анода осаждается на поверхность мишени в виде покрытия с высокой степенью адгезии к этой мишени (подложке). Однако недостатком данного метода осаждения

покрытий в ПФ является одновременная реализация двух механизмов испарения анода: ионно-атомного и кластерного, что затрудняет получение покрытий с однородными свойствами.

Целью данной работы являлось изучение альтернативного процесса осаждения покрытия на поверхность металлической подложки в установке ПФ в условиях, когда оба облучаемых объекта – и распыляемый образец-мишень, и подложка – расположены в катодной зоне рабочей камеры ПФ. При этом, с учетом повышенного внимания в настоящее время к получению наноструктур и наноматериалов, большой интерес представлял вопрос о возможности получения таких напыляемых на подложку пленок, которые находились бы в наноструктурном состоянии.

Эксперименты проведены на установке PF-1000 (см. схему на рис. 1).

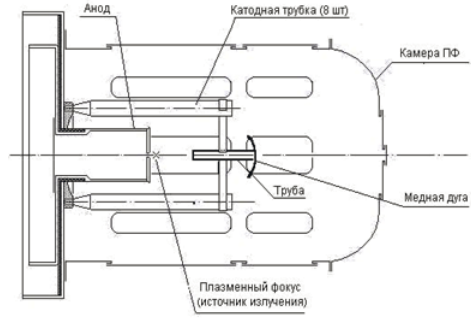


Рис. 1 Схема экспериментов на установке PF-1000

На рис. 2 представлены микрофотографии покрытия, осажденного на поверхность Cu-дуги в процессе испарения материала стальной трубы потоками дейтериевой плазмы (*ДП*). На периферии

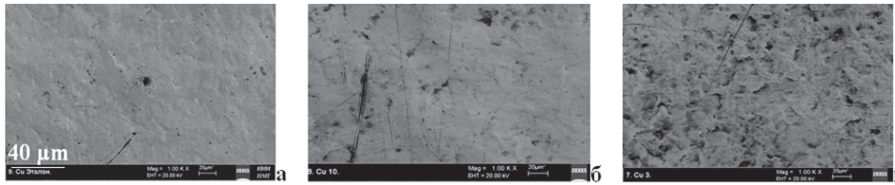


Рис. 2 Микроструктура поверхности медной дуги до облучения (**а**) и после облучения *ДП* и осаждения покрытия: **б** – вблизи внешней поверхности трубы, **в –** на периферии Cu дуги (РЭМ)

Cu-дуги осажденное покрытие является несколько более рыхлым, чем в центральной зоне, что связано с ослаблением интенсивности потока испаряемого плазмой материала трубы по мере удаления от оси рабочей камеры. При этом, по данным атомно-силовой микроскопии, микроструктура на периферии медной дуги носит наноструктурный характер, ненаблюдаемый в зоне более интенсивного потока осаждаемого материала и плазменного воздействия (см. рис. 3). Этот эффект наноструктурирования» вероятнее всего связан с особыми условиями формирования осажденного покрытия в рассматриваемой зоне, определяемого радиационными, тепловыми и физико-химическими процессами, и требует самостоятельного дальнейшего исследования.

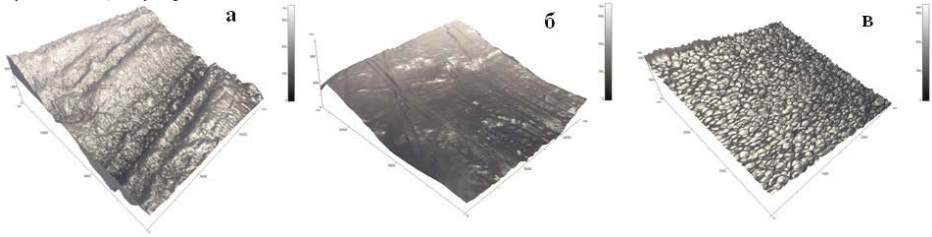


Рис. 3 Изображения участков поверхности медной дуги до облучения (а) и после облучения *ДП* и осаждения покрытия: б – вблизи внешней поверхности трубы, в – на периферии медной дуги

Поверхностный рельеф покрытия является заметно более сглаженным по сравнению с состоянием поверхности до облучения (см. рис. 4). Очевидно, что в процессе оплавления поверхностного слоя (*ПС*) Cu-дуги происходило сглаживание поверхностных неровностей.

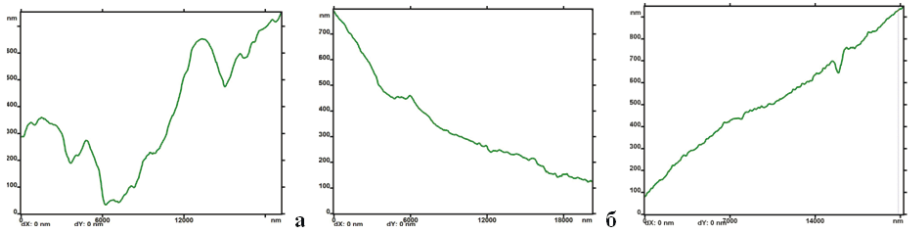


Рис. 4 Профиль участков поверхности медной дуги до облучения (а) и после облучения *ДП* и осаждения покрытия: б – в зоне внешней поверхности трубы, в – на периферии медной дуги

Анализ показал, что испарение материала трубы с ее облученной наружной поверхности происходило не кластерным механизмом, а «ионно-атомным», причем состав покрытия отличается от исходного, главным образом, несколько повышенным содержанием Cr и пониженным содержанием Mn.

Результаты измерения механических характеристик рассматриваемого покрытия в сравнении с данными для нанослоя поверхности Cu-дуги в исходном состоянии показали, что осажденное покрытие способствует заметному (более чем в два раза) упрочнению модифицированного импульсным излучением нанослоя. Данное упрочнение *ПС* связано с имплантацией в материал ионов дейтерия с энергией ~ 1 кэВ в процессе воздействия плазмы на мишень, дисперсным характером микроструктуры после кристаллизации жидкой фазы, «обогащенной» осажденными элементами стали (Fe, Mn, Cr и C), а также возникающими при облучении термическими напряжениями.

Работа выполнена при поддержке Международного агентства по атомной энергии (гранты №14525, 14540, 14797, 16960, 16931).

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. 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.

3. Демина Е.В., Грибков В.А., Пименов В.Н. и др. Влияние облучения импульсными потоками высокотемпературной дейтериевой плазмы и быстрых ионов на структуру поверхностного слоя сплава W-1% La_2O_3. Физика и химия обработки материалов, 2013, №3, с.18-25.

СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ γ-Al_2O_3 ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ НОСИТЕЛЯХ ИЗ СПЛАВА ВТ-20

Дробаха Г.С.

Россия, ИМЕТ РАН, drgr81@mail.ru

В данной работе в качестве подложки для высокопористых покрытий из γ-Al_2O_3 были использованы поверхностно-окисленные титановые носители из сплава ВТ-20 [1], имитирующего материал костных имплантов [2]. Подготовка носителей включала: токарную обработку для придания цилиндрической формы, снятия нагартовки и получения «направленной» шероховатости поверхности; обезжиривание и окисление поверхностного слоя на глубину 10-50 мкм отжигом при 700-870 °С. Покрытия получали по разработанному нами ранее способу осаждения гидроксида алюминия (гиббсита) при особых гидродинамических условиях из раствора алюмината калия с последующей термической дегидратацией покрытия при 500-600 °С [3]. Условия позволяют получать за 1 стадию γ-Al_2O_3 - покрытия толщиной до 180 мкм с удельной поверхностью ~ 100 $м^2/г$.

Исследовали химический состав используемых титановых сплавов по ГОСТ «Сплавы титановые. Методы анализа» [4-7]; фазовый состав металла носителя и оксидных слоев на разных стадиях получения рентгено-фазового анализом (РФА); микроструктуру на аншлифах металлографическим методом, удельную поверхность покрытия методом BET; прочность оксидных слоев (стойкость образцов к царапанию) методом измерительного царапания (scratch-тест) [8].

Выбор сплава ВТ-20 был обусловлен его легированием, помимо Zr, Mo и V, еще и Al (5,5-7,0 % масс.). При отжиге алюминий, имеющий большее сродство к кислороду, чем Ti, выходит на поверхность носителя и входит в состав оксидного слоя, что способствует спеканию оксидного слоя и покрытия из γ-Al_2O_3. По данным РФА фазовый состав оксидного слоя, полученного при температуре 870°С, состоит из TiO_2 фазы – рутила (основное) и Al_2O_3, металлическая основа представляет собой α-Ti. Металлографический анализ показал, что тип микроструктуры окисленных образцов сплава ВТ-20 и образцов с γ-Al_2O_3 – покрытием, полученным при температуре 500°С, не изменился и совпадает с микроструктурой исходного образца сплава ВТ-20 (тип 5-6 по 9-типной шкале[1]).

Установлено, что на носителе с «направленной» шероховатостью поверхности вскрытие оксидного слоя (условно TiO_2) до металла основы по вершинам зубцов шероховатости достигалось при нагрузке 10 ± 2 Н (рис.1). Покрытие из γ-Al_2O_3 по вершинам зубцов шероховатости разрушалось при нагрузках 8 ± 2 Н до оксидного слоя TiO_2 (рис.2). По литературным данным [9-12] покрытия на костных имплантах из титановых сплавов должны обладать прочностью на уровне 15-30 МПа, что соответствует разрушающим нагрузкам порядка 4-8Н.

На основании полученных в настоящей работе данных, можно сделать вывод о том, что разработанные нами композиции титановых сплавов с покрытием из γ-Al_2O_3 могут найти применение в костной имплантологии в качестве биоинертных имплантов. Кроме того, такие композиции могут быть использованы для получения биоактивных и антисептических покрытий имплантов после введения в них ионов кальция, фосфора, меди и др., например, методом пропитки и/или другими известными методами. Покрытия также могут также быть использованы для внесения лекарственных препаратов в травмированную зону при имплантации, за счет пропитки ими слоя γ-Al_2O_3.

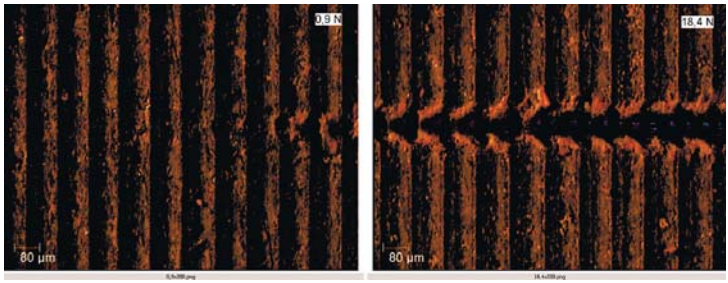


Рис. 1. Scratch-тест поверхности TiO_2 / Ti (ВТ-20) окисленного носителя.

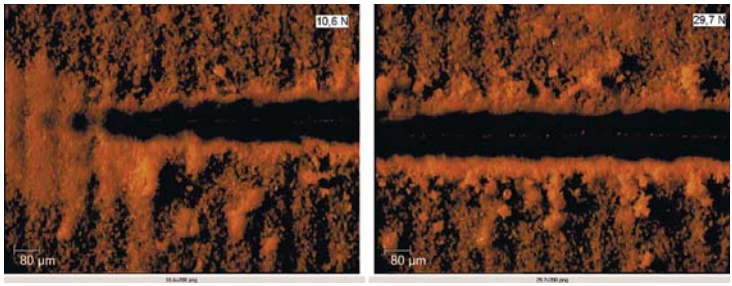


Рис. 2. Scratch-тест поверхности γ-Al_2O_3 / TiO_2 / Ti(ВТ-20) покрытия на окисленном носителе.

Работа была выполнена по планам НИР лаборатории 27.

Автор выражает благодарность академику Солнцеву К.А, к.х.н. Дробаха Е.А., к.т.н. Петржик М.И., к.т.н. Шворневой Л.И., к.т.н. Ашмарину А. А. , к.х.н. Куцеву С.В. и Рошаль Н.Т.

Список литературы

1. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М., Металлургия, 1999, 416 с.
2. RU 2361623 C1, 20.07.2009
3. RU 2190470 C1, 10. 10. 2002.
4. ГОСТ-19863.1-80
5. ГОСТ-19863.2-80

6. ГОСТ-19863.8-80
7. ГОСТ-19863.13-80
8. Петржик М.И., Левашов Е.А., Кристаллография, 2007, том 52, №6, с.1002
9. RU 2385740 C1, 10.04.2010
10. RU 2361623 C1, 20.07.2009
11. ISO 5832.International standard. Implants for surgery metallic materials.
12. ГОСТ Р ИСО 5832-12-2009. Имплантаты для хирургии.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Ti-Cu

Евстропов Д.А.

Россия. Волгоградский государственный технический университет, mv@vstu.ru

Высокая тепло и электропроводность меди делает этот металл привлекательным для использования в металлургическом производстве. Однако, из-за низкой твердости она склонна к износу. Поэтому повышение износостойкости поверхности медных деталей является актуальной задачей.

Повышение износостойкости может быть достигнуто путем получения купридов титана в поверхностном слое меди. Износостойкость таких покрытий обусловлена высокой твёрдостью поверхности скольжения и высокой химической абсорбцией к атмосфере газов.

Предложенный нами процесс получения износостойкого покрытия на поверхности медной подложки включал сварку взрывом титана ВТ1-0 толщиной 1 мм с медью М1 толщиной 5 мм и последующий диффузионный отжиг полученного биметалла.

Анализ данных рентгеноструктурного анализа позволил установить, что нагрев биметалла до 1000ºС в течение 5 мин привел к образованию на поверхности меди покрытия с изменяющимся по толщине химическим составом. Расшифровка дифрактограмм, полученных на дифрактометре ДРОН - 3, позволила идентифицировать в составе покрытия следующие фазы Cu_4Ti, Cu_3Ti_2, $CuTi_2$, CuTi и Cu_3Ti_4 (таблица 1). Съемка проводилась в шести сечениях от медного к титановому слою после последовательного удаления слоя покрытия, общей толщиной ≈ 1100 мкм (рис.1).

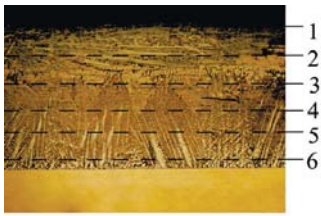


Рис.1 Интерметаллидное покрытие на поверхности медной подложки и сечения, в которых проводилась рентгеновская съемка

Табл. 1

Фазовый состав покрытия

Расстояние до границы с медью, мм	Куприды титана	
	Идентифицированы достоверно	Вероятные
0,1	CuTi , Cu_4Ti_3, $CuTi_2$	Cu
0,3	CuTi, Cu_4Ti_3, $CuTi_2$	
0,5	CuTi, Cu_4Ti_3,$CuTi_2$	Ti_2Cu_3
0,7	CuTi, Cu_4Ti_3, Ti_2Cu_3	
0,9	Cu_4Ti , Ti_2Cu_3	CuTi,Cu_4Ti_3
1,1	Cu_4Ti , Ti_2Cu_3	Cu_4Ti_3

Расстояние до границы с медью, мм
1 – 1,1 мм; 2 – 0,9 мм; 3 – 0,7 мм; 4 – 0,5 мм; 5 – 0,3 мм; 6 – 0,1 мм

Относительную износостойкость партии образцов с покрытиями, полученными при различных режимах термообработки, оценивали по формуле

$$\varepsilon = \Delta G_э / \Delta G_и,$$

где $\Delta G_э$- потеря массы эталона (медь М1 в отожжённом состоянии), г; $\Delta G_и$ – потеря массы образца с покрытием, г.

Испытания экспериментальных образцов проводили на экспериментальной установке – аналоге машины Х4-Б под нагрузкой 3,5 Н. Путь трения составлял 30 м – абразивная истирающая поверхность - KK19XW шкурка зернистостью 10-Н (по ГОСТ Р 52381-2005). Потерю массы замеряли с точностью до 0,001 на аналитических весах Shinko HTR - 220 Результаты представлены в таблице 2.

Табл.2

Относительная износостойкость образцов с покрытием

№ образца	Режим ТО		Потеря массы эталона ΔGэ г.	Потеря массы обр. с покр ΔGи г.	Относительная износостойкость ε.
	T, °C	τ, мин			
1	900	20	0,052	0,014	3,71
2	900	30		0,012	4,33
3	970	5		0,016	3,25
4	1100	5		0,014	3,72

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что термическая обработка сваренного взрывом медно-титанового композита позволяет получить на поверхности меди интерметаллидное покрытие с переменным фазовым составом по толщине износостойкость которого более чем в три раза превышает износостойкость меди.

Автор выражает глубокую признательность проф. д.т.н. В. Г. Шморгуну и доценту к.т.н О. В. Слаутину за участие в обсуждении результатов. Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЕ $\{[(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}]/[Te_3Bi_2]\}_{101}$

Жилова О.В.

Россия, Воронежский государственный технический университет, zhilova105@mail.ru

Исходные пленки были получены методом ионно-лучевого распыления одновременно двух мишеней на вращающуюся ситалловую подложку. Одна подложка представляла собой пластину сплава $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ размером 280x80 мм^2 с равномерно расположенными на ее поверхности 13 навесками кварца размером 80x10 мм^2, другая была пластиной теллурида висмута размером 280x80 мм^2. Мишень Te_3Bi_2 была закрыта экраном с V – образным окном, что позволяло регулировать в широком диапазоне толщину диэлектрической прослойки в зависимости от взаимного расположения мишень - подложка.

В данной работе было исследовано влияния толщины прослойки Te_3Bi_2 на величину магнитного сопротивления (МС) многослойной структуры $\{[(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}]/[Te_3Bi_2]\}_{101}$.

Зависимость магнитосопротивления от толщины прослойки Te_3Bi_2 в постоянном магнитном поле 4,5кЭ показала, что в данных структурах магнитосопротивление наблюдается в диапазоне толщин полупроводниковой прослойки от 0,1 до 0,6 нм.

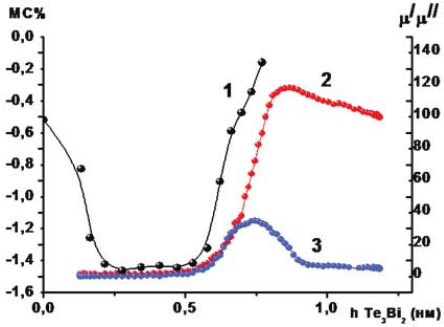


Рис.1. Зависимость магнитосопротивления (1) действительной (2) и мнимой (3) чатей комплесной магнитной проницаемости многослойной структуры $\{[(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}]/[Te_3Bi_2]\}_{101}$ от толщиной прослойки Te_3Bi_2

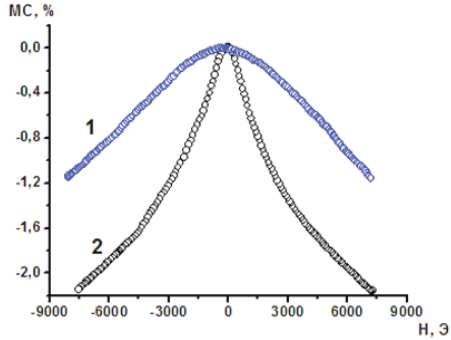


Рис. 2 Магниторезистивный эффект многослойной структуры $\{[(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{33.9}(SiO_2)_{66.1}]/[Te_3Bi_2]\}_{101}$ при толщине Te_3Bi_2: 0.45 нм (кривая 1) и 0,88 нм (кривая 2)

Отсутствие МС при h>0,6 нм связано с формированием в многослойной гетерогенной системе магнитоупорядоченного состояния (рис.1. кривые 2,3). Т.е в отсутствие магнитного поля между

соседними гранулами их магнитные моменты сонаправлены по причине значительного (большего, чем κT) магнитостатического взаимодействия.

Увеличение значений МС с толщиной прослойки в области толщин 0-0,25нм объясняется изменением скорости выхода зависимости МС(Н) в насыщение (рис.2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-02-97512-р_центр_а).

Соавторы работы - Бабкина И.В., Епрынцева Т.И., Ситников А.В.

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА ДО И ПОСЛЕ ТЕПЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ Т=473 К

Журавлева С.В.

Россия, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», epsur@kemsu.ru

Возможность использования наноразмерных пленок в промышленности, электронике и химии привлекают внимания ученых всего мира. Полупроводниковые пленки могут использоваться для изготовления различных микросхем, транзисторов, газовых датчиков и т.д. Способность сохранять магнитные свойства после однократного намагничивания свойственна лишь немногим металлам, в том числе и кобальту. Поэтому магнитные наноразмерные пленки на основе кобальта находят широкое применение при создании спинтронных наносистем. Наибольшее распространение получили магниторезистивные структуры, обладающие эффектом гигантского магнитного сопротивления. Их используют для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля, способных реагировать на его ничтожно малое изменение.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких пленок на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Подложки подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили[1-2]. Наноразмерные пленки кобальта подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка-3П». При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке, в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов до и после термической обработки исследуемых образцов осуществляли спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 190…1100 нм (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»).

В результате исследования оптических свойств наноразмерных пленок кобальта до, в процессе и после теплового воздействия при температуре 473 К в атмосферных условиях, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения и отражения зависят от первоначальной толщины пленок кобальта (рис.1) и времени теплового воздействия.

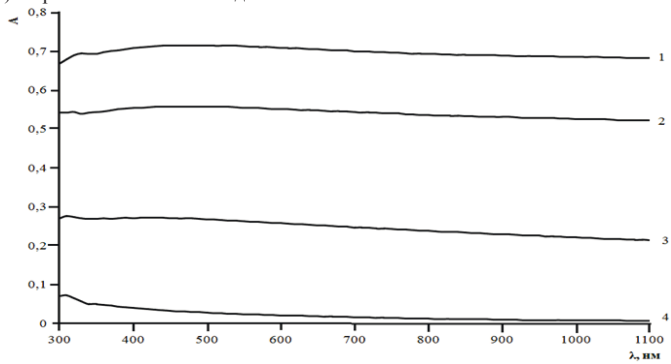


Рис. 1. Спектры поглощения пленок кобальта толщиной: 1-2 нм, 2-7 нм, 3-15 нм, 4-19 нм.

На рис.1 представлены спектры поглощения пленок кобальта толщиной d=1…19 нм до термообработки. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектрах поглощения образцов толщиной d >15 нм можно выделить размытый максимум при λ=450 нм, характерный для кобальта. По мере уменьшения толщины пленок кобальта на спектрах поглощения и отражения постепенно

перестают проявляться характерные для кобальта полосы поглощения и отражения. Для пленок кобальта толщиной d < 5 нм наблюдается бесструктурное поглощение и отражение в диапазоне = 190 … 1100 нм.

В результате термической обработки пленок кобальта при температуре Т = 473 К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения претерпевают существенные изменения.

В качестве примера на рис. 2 приведены спектры поглощения пленки кобальта толщиной 15 нм до и после термообработки при Т=473 К.

Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. Наблюдаемые изменения не аддитивны - наряду с уменьшением в интервале λ = 250…1100 нм и увеличением в диапазоне λ = 190…250 нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества.

Были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. В качестве примера на рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения пленок кобальта разной толщины при температуре (Т = 473 К). Видно, что с уменьшением толщины пленок кобальта наблюдается увеличение степени термического превращения во всем исследуемом интервале. Для пленок кобальта толщиной ($d_п$<10 нм) при Т= 473 К степень превращения достигает единицы за τ=10…500 мин.

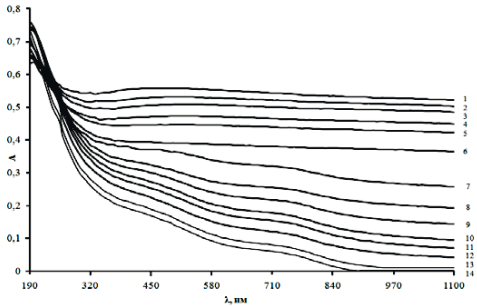


Рис. 2. Спектры поглощения пленок кобальта (d =15 нм) до (1) и после термообработки при Т=473: 2-5 мин; 3-15 мин; 4-30 мин; 5-60 мин; 6-240 мин; 7-330 мин; 8-420 мин; 9-630 мин; 10-1050 мин; 11-1410 мин; 12-2610 мин; 13-4120 мин; 14-4420 мин.

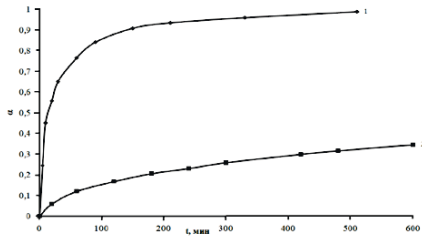


Рис. 3. Зависимость степени превращения от толщины пленок кобальта при Т = 473 К: 1 – 7;2 – 19 нм.

Научный руководитель работы - Суровой Эдуард Павлович.

Список литературы

1.Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. Термостимулированные превращения в наноразмерных системах Bi – MoO_3 // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 842–848.

2.Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565–1571.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ТЕРМООБРАБОТАННОГО В ВАКУУМЕ ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ ФБХ6-2

Иванников А.Ю.

Россия, ИМЕТ РАН, ivannikov-a@mail.ru

Высокие механические свойства формируемые в напыленных частицах при плазменном напылении, а также фиксирование аморфной структуры для промышленно выпускаемых порошков из эвтектических сплавов связанно с интенсивными скоростями их охлаждения до 10^8 К/с. Наличие остаточной пористости до 15% в покрытии после напыления не позволяет полностью реализовать весь потенциал свойств заложенный в напыленных частицах [1]. Поэтому большую роль, в настоящее время, играют технологии постобработки, которые нацелены на повышение плотности покрытий и трансформацию аморфной структуры с формированием наноструктурных упрочняющих фаз. Одной из таких новых и перспективных технологий является электромеханическая обработка (ЭМО), которая

позволяет существенно повышать плотность и механические свойства плазменных покрытий [2]. Но обработка покрытий с минимальными пластическими свойствами приводит к формированию холодных трещин в структуре покрытия, что снижает их эксплуатационные свойства. Поэтому в данном исследовании принята стратегия повышения пластических свойств плазменных покрытий с аморфной структурой термической обработкой в вакууме для формирования в них кристаллической структуры.

В данном исследования на цилиндрические образцы диаметром 20 мм из стали ст.3 было нанесено плазменное покрытия из высоколегированного чугуна ФБХ6-2 (состав: 4,2-C%, 32-Cr%, 1.9-Mn%, 2,2 – Si%, 2,0-B, основа - Fe) с подслоем Ni-20%Cr. Для формирования кристаллической структуры выполнили вакуумную термообработку при температуре 1000 ºС в течении 3 ч, с последующим равномерным охлаждением. Далее покрытие обработали ЭМО по следующим режимам: плотность тока 400-600 А/мм^2, подача электрод-инструмента 0,2-0,4 мм/об, скорость обработки 0,81-3,39м/мин, удельное давление в зоне контакта до 1 ГПа.

На рис. 1 показана структура плазменного покрытия после обработки в вакууме 1000 ºС и после ЭМО.

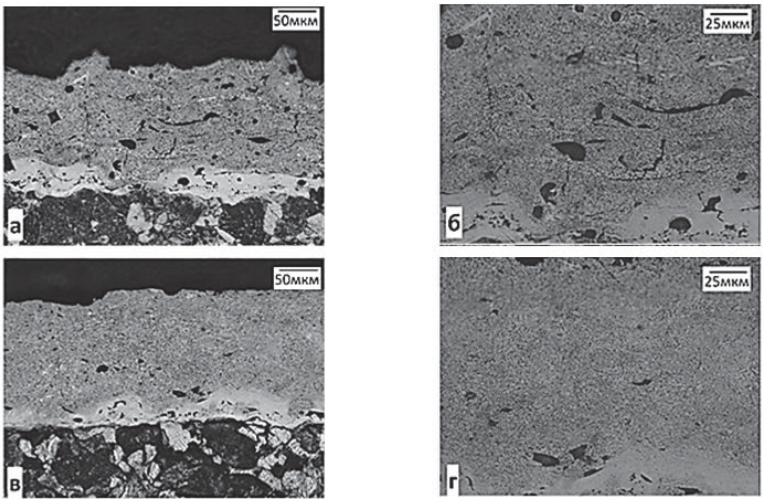


Рис. 1. Микроструктура плазменного покрытия ФБХ6-2 после вакуумного отжига 1000 ºС –а,б и вакуумного отжига 1000 ºС с последующей ЭМО – в, г (режимы 400 А/мм2-0,87м/мин-0,2 мм/об-500МПа).

В структуре покрытия после ЭМО уменьшается количество пор, а также количество трещин формируемых на цикле охлаждения, в сравнении с ЭМО исходного аморфного покрытия. Также после ЭМО происходит снижение шероховатости поверхности с 50-60 до 10-15 мкм.

Измерение микротвердости покрытия при нагрузке 200 г показывает, что после ЭМО термообработанного в вакууме плазменного покрытия происходит повышение микротвердости с 3250 до 8508 МПа. Микротвердость (200 г) покрытия после ЭМО достигает уровня микротвердости (10 г) 8800 МПа исходного порошка для напыления. Т.е. свойства плазменного покрытия соответствуют уровню свойств заложенных в единичной напыляемой частице.

Предварительная термообработка аморфных покрытий в вакууме при температуре 1000 ºС приводит к повышению пластических свойств плазменного покрытия, что сказывается на снижении количества холодных трещин при последующей ЭМО. После ЭМО происходит снижение исходной шероховатости покрытия и повышение микротвердости (200 г) до уровня микротвердости исходного порошка для напыления.

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, проф. кафедры «Сопротивление материалов» ВолгГТУ, д.т.н. В. П. Багмотову и д.т.н. И.Н. Захарову.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (грант МК-2178.2014.8) и гранта РФФИ № 13-08-12101-офи м.

Библиографический список:

Калита В.И., Комлев Д.И. «Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой» М. Издательский Дом Библиотека. 2008 г. – 400 с.

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.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ YSZ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПЛОТНЫХ КАТОДОВ LSM, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА И ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Калинина Е.Г.

Россия, ИЭФ УрО РАН, kalinina@iep.uran.ru

В настоящее время в качестве катодного материала для твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) широко используются сложные оксиды системы La-Sr-Mn-O. Наиболее применимым является $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM), величина коэффициента термического расширения (КТР) которого ($12.4*10^{-6}K^{-1}$) [1] близка к КТР ($10.8*10^{-6}K^{-1}$) твердого электролита на основе YSZ (ZrO_2, стабилизированный 9.8 мол. % Y_2O_3), проводящего по ионам кислорода. LSM обладает хорошей электронной проводимостью (~ 200 См*см$^{-1}$ при 900°С), но в то же время LSM имеет низкую анионную проводимость (10^{-7} См*см$^{-1}$ при 900°С) [2, 3]. Для получения катодных материалов LSM используют стандартную керамическую технологию - твердофазный синтез [4] и растворные методы синтеза - пиролиз жидких прекурсоров [5]. В настоящей работе мы поставили задачу изучить влияние способа синтеза катодного материала LSM на формирование тонких пленок твердого электролита на основе YSZ методом электрофоретического осаждения (ЭФО). Чтобы исключить влияние особенностей пористой структуры катодов, для проведения ЭФО использовали газоплотные катодные материалы, полученные разными способами.

Нанопорошок YSZ, был получен в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом испарения - конденсации при нагреве мишени излучением импульсного CO_2–лазера [6]. Частицы порошка имеют сферическую форму со средним геометрическим размером 10.9 нм. Методами твердофазного синтеза и пиролизом жидких прекурсоров получены катодные материалы $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ (LSM), которые различаются по своей морфологии. Катодный материал, полученный пиролизом LSM(0.3)_1, имеет более рыхлую структуру, похожую на «кружева». Катодный материал LSM(0.3)_2, полученный твердофазным синтезом, сформирован из цепочек зерен. В составе катодного материала LSM(0.3)_1, полученного пиролизом, содержится несколько полиморфных модификаций манганита лантана-стронция: около 60% ромбоэдрической (Пр.гр. R-3c), 31% тетрагональной (Пр. гр. I4/mcm) и 9% орторомбической (Пр.гр.Pnma) фазы. Катодный материал LSM(0.3)_2, полученный твердофазным синтезом, содержит 100% ромбоэдрической фазы. Различия морфологии и структуры катодных материалов сказываются на характере их спекания.

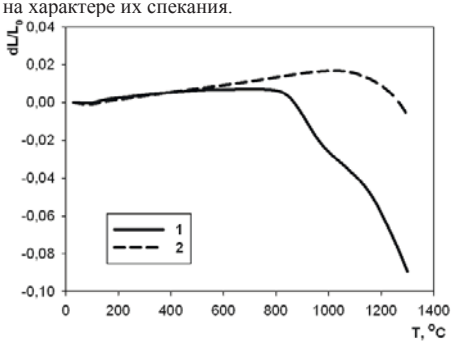


Рис. 1. Дилатометрические кривые для спрессованных образцов LSM(0.3)_1 (1) и LSM(0.3)_2 (2).

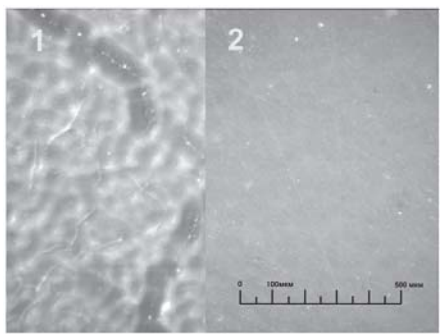


Рис. 2. Оптические микрофотографии тонкослойного покрытия YSZ на плотных катодах LSM(0.3)_1 и LSM(0.3)_2.

На рис. 1 представлены дилатометрические кривые спекания для прессованных образцов катодных материалов LSM(0.3)_1 и LSM(0.3)_2. Исходные геометрические плотности прессованных образцов LSM(0.3)_1 и LSM(0.3)_2 составили 3.49 и 4.44 г/см^3, соответственно. Различия в значениях плотности согласуются с разной морфологией и степенью агломерации частиц исходных порошков. Из рис. 1 видно, что основной процесс спекания для образца LSM(0.3)_1 (1) начинается при температуре 800°С и заканчивается свыше 1300°С. Для LSM(0.3)_2 (2) спекание только начинается при температуре 1100°С и заканчивается выше 1300°С. Данные синхронного ТГ и ДСК анализа показали, что усадка катодного материала LSM(0.3)_1 происходит за счет деструкции остаточных нитратов и органических комплексов, которые не были полностью удалены в процессе получения катодного материала в ходе пиролиза прекурсора.

Несмотря на существенные отличия исходных катодных материалов по структуре и характеру спекания (рис. 1), состав спеченных катодов оказался идентичным. Образцы плотных катодов LSM (0.3)_1 и LSM (0.3)_2 содержат 100% ромбоэдрической фазы. Полученные катоды с различной предысторией были использованы для проведения электрофоретического осаждения твердого электролита YSZ. На рис. 2 представлены оптические микрофотографии поверхности катодов с нанесенным слоем YSZ для образцов плотных катодов LSM(0.3)_1 и LSM(0.3)_2. Как показали результаты осаждения, далеко не во всех случаях формировалась однородная пленка твердого электролита (рис. 2 слева). Из рис. 2 видно, что ровного однородного покрытия на катодах LSM(0.3)_1 не формируется, осаждение точечное, присутствуют трещины. Светлое поле - пленка твердого электролита YSZ, темное поле в виде отдельных «островков» - пленки нет. Для плотного катода LSM(0.3)_2 (рис. 2 справа) формируется однородное покрытие без трещин и дефектов.

С целью выяснения причин получения неоднородного ЭФО покрытия на катодах LSM(0.3)_1 мы провели исследование электропроводности методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре. Показано, что электропроводность для образца катода LSM(0.3)_2 составляет 0.231±0.01 См/см, что в 12 раз выше, чем для катода LSM(0.3)_1 (0.019±0.001См/см). Существенно более низкая электропроводность катода LSM(0.3)_1 при комнатной температуре препятствует равномерному нанесению покрытия YSZ в процессе ЭФО (рис. 2 слева). В то же время высокое значение электропроводности плотного модельного катода LSM(0.3)_2 позволяет получать однородную пленку твердого электролита YSZ (рис. 2 справа). Таким образом, несмотря на то, что состав и термическое поведение катодов LSM(0.3)_1 и LSM(0.3)_2 идентичны, их электронная проводимость при температуре проведения ЭФО (25ºС) различается, что сказывается на характере формирования осаждаемого покрытия.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н., проф. А.П. Сафронову за ценные рекомендации.

Литература

1. Nguyen Q. Minh. Ceramic Fuel Cells // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76 [3]. P. 563-588.

2. Andreas Mai, Vinsent A.C. Haanapel, Sven Unlenbruck, et al. Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition // Solid State Ionics. 2005. V. 176. p. 1341-1350.

3. Jiang S.P. A comparison of O_2 reduction reactions on porous (La,Sr)MnO_3 and (La,Sr)(Co,Fe)O_3 electrodes // Solid State Ionics. 2002. V. 146. p. 1-22.

4. Tang G., Yu Y., Chen W., et al. Thermochromic properties of manganese oxides $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Ca, Ba) // Materials Letters. 2008. V. 62. P. 2914–2916.

5. Теплых А.Е., Богданов С.Г., Валиев Э.З., и др. Размерный эффект в нанокристаллических манганитах $La_{1-x}A_xMnO_{3-\delta}$ (A=Ag, Sr) // Физика твердого тела. 2003. Т.45. Вып.12. С. 2222-2226.

6. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO_2 лазером // ЖТФ. 2002. Т.72. №11. С. 76-82.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ИЗНОСОСТОЙКОЙ НАПЛАВКИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Капралов Е.В.

Россия, Сибирский государственный индустриальный университет, gromov@physics.sibsiu.ru

Целью работы являлось изучение структуры и фазового состава износостойких покрытий, наплавленных электродуговым методом на мартенситную сталь и подвергнутых дополнительной электронно-пучковой обработке.

Методами дифракционной электронной микроскопии экстрактных угольных реплик установлено, что основной фазой исследуемого материала является твердый раствор на основе α-железа. Упрочняющими фазами, экстрагированными из наплавки, являются, как показывает

индицирование микроэлектронограмм, карбиды железа (Fe_3C), ниобия (NbC и Nb_2C), хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3), а также карбиды сложного состава Fe_3Nb_3C и $(Fe, Cr)_7C_3$. Форма частиц преимущественно глобулярная. Размеры частиц изменяются от единиц до сотен нанометров. В отдельных случаях удается показать, что частицы располагаются в виде протяженных прослоек по границам, по всей видимости, зерен α-железа. Дополнительная электронно-пучковая обработка наплавки приводит к формированию в поверхностном слое структуры ячеистой и дендритной кристаллизации субмикронных (200…500 нм) размеров.

Индицирование микроэлектронограмм, полученных с тонких фольг, выявило, наряду с рефлексами α-железа, рефлексы карбидов железа (Fe_3C), ниобия (NbC и Nb_2C) и хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3). Основным карбидом является карбид железа. который формирует протяженные прослойки, разделяющие зерна твердого раствора на основе α-железа. Темнопольный анализ структуры карбида железа выявил присутствие большого количества изгибных экстинкционных контуров, указывающих на изгиб-кручение кристаллической решетки карбидной фазы. Как правило, контуры начинаются и заканчиваются на границе раздела зерен карбида и зерен α-железа, указывая на то, что основными концентраторами напряжений в наплавке являются поверхности раздела карбид / α-фаза.

В наплавке также выявлены карбиды на основе хрома и ниобия. Частицы данных фаз располагаются преимущественно на границе раздела зерен α-железа и прослоек карбида железа (рис. 1). Размеры таких частиц, имеющих глобулярную форму, составляют (80…150) нм. Частицы карбидов преимущественно ниобия выявлены и в объеме зерен α-железа. Частицы располагаются хаотически, имеют округлую форму, размеры частиц изменяются в пределах от 5 нм до 20 нм.

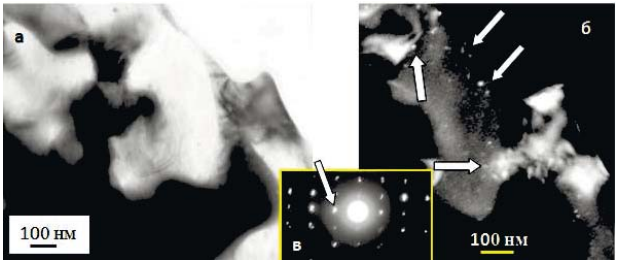


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наплавки после электронно-пучковой обработки: а – светлопольное изображение, б – темное поле, полученное в рядом расположенных рефлексах [011]Fe_3C и [021]Nb_2C, в – микроэлектронограмма, стрелкой указаны рефлексы, в которых получено темное поле; на (б) стрелками указаны частицы Nb_2C

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-02-12009 офи_м, госзадания Минобрнауки 2708ГЗ.

ШЛИКЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ, КАК НОВЫЙ СПОСОБ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ

Кириллова О.Г.

Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский Институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»), cemeh86@yandex.ru

Современный уровень развития авиационной техники вызывает необходимость создания и разработки новых материалов и средств защиты от коррозии.Возникновение и развитие коррозии и микробиологических поражений материалов и покрытий авиационной техники приводят к снижению работоспособности и возникновению разрушенийАнализ коррозионного состояния авиационной техники показывает, что на многих изделиях коррозии подвергаются детали пониженной коррозионной стойкости из углеродистых сталей. Для деталей, в том числе валов, отечественных газотурбинных двигателей (ГТД) традиционно применяются жаропрочные коррозионностойкие стали мартенситного класса с прочностью до 1200 МПа. В течение последних лет во ФГУП «ВИАМ» проведены исследования возможности применения для вала ГТД высокопрочной мартенситостареющей стали ВКС-170-ИД с прочностью свыше 1570 МПа. Сравнительные испытания в камере солевого тумана образцов из нержавеющих сталей и высокопрочной стали ВКС-170-ИД без

покрытий показали, что сталь ВКС-170-ИД не может быть применена без защиты от атмосферной коррозии, в том числе при рабочих температурах до 460 °С.

Наиболее широко применяемыми анодными покрытиями в авиационной промышленности являются гальванические цинковые и кадмиевые покрытия, а также плазменные алюминидные покрытия. Гальванические покрытия имеют ограничения по температуре эксплуатации (до 250°С). Кроме того, технология нанесения как гальванических, так и плазменных покрытий связана с применением специального оборудования и требует повышенной квалификации обслуживающего персонала. Поэтому разработка анодного металлсодержащего покрытия, лишённого недостатков вышеперечисленных покрытий и технологий их нанесения, является весьма актуальной.

Целью данной работы являлась разработка композиционного покрытия анодного по отношению к стали для защиты от коррозии деталей из углеродистых, в том числе высокопрочных сталей, эксплуатирующихся при температуре до 460 ºС.

Состав для нанесения композиционного покрытия представляет собой суспензию металлического алюминиевого порошка в водном растворе алюмохромфосфатного связующего. Неорганическое связующее должно обладать с одной стороны клеящими свойствами, а с другой стороны – водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трёхвалентных металлов, в частности, алюмофосфаты и хромфосфаты, которые при определённой концентрации образуют особые структурированные растворы неорганических полимерных фосфатов.

Покрытие наносят методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. Тепловую обработку проводят ступенчато: сначала сушат на воздухе, а затем прокаливают в воздушной печи при температуре 200°С в течение 30-45 минут.

Перед нанесением защитного покрытия стальные образцы подвергали пескоструйной обработке электрокорундовым шлиф-порошком.

Для определения защитной способности композиционного покрытия на основе фосфатов были проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана (КСТ-35) образцов с различными видами покрытий. Испытаниями в камере соляного тумана было показано, что композиционное покрытие обладает защитными свойствами – продукты коррозии стали не обнаружены в течение 2500 часов испытаний.

Натурные испытания в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата под навесом в ГЦКИ и в условиях с умеренным климатом промышленной зоны на открытой площадке в МЦКИ образцов с покрытиями также подтвердили высокие защитные свойства композиционного покрытия. Оценка коррозионного поведения проводилась по времени появления первых продуктов коррозии покрытия и стали, а также по состоянию поверхности образцов. Испытания показали, что в течение 24 месяцев экспозиции на всех образцах наблюдается потускнение покрытия и плотный пылевой налёт, коррозионных повреждений стали не обнаружено.

Была определена водостойкость композиционного покрытия. При кипячении образцов с покрытием в дистиллированной воде в первый час происходит снижение массы образцов на 0,15-0,50 г/м2 покрытия за счёт растворения неотверждённых компонентов суспензии. Дальнейшее кипячение образцов с покрытием в течение 5 ч не приводит к изменению их массы.

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживание стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств.

Образцы из стали ВКС-170ИД с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении σ_{-1}=550 МПа и температуре 460 ºС и на длительную прочность при напряжении σ=824 МПа и температуре 460 ºС, простояли без разрушения более установленной базы испытаний 20 млн. циклов для МнЦУ и 100 ч для испытаний на длительную прочность.

Разработанное композиционное покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка может быть применено для защиты от коррозии деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях, в том числе при повышенных температурах до 460 ºС.

Научный руководитель: начальник сектора, д.т.н. Виноградов С.С.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНОГО НАНОСТРУКТУРНОГО НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Константинова Т.А.

Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, ООО «Сибспарк», konstantinova.ta9@gmail.com

В данной работе описано получение теплопроводных композиционных покрытий, состоящих из наноструктурного неметаллического неорганического покрытия (ННН-покрытия) различного состава и металлов. Металлокерамические покрытия получены путем электроосаждения в поры ННН-покрытия металлов различной природы. Данные покрытия нашли применение как жаростойкие, антифрикционные покрытия.

На сегодняшний день актуальным является вопрос о необходимости в разработке новых методов и способов обработки материалов, позволяющих создавать материалы с требуемыми характеристиками, изменяя состав и структуру поверхности, функциональные свойства сформированных модифицированных слоистых покрытий. В качестве такого метода избран метод микроплазменного оксидирования, позволяющий посредством высоковольтного импульсного воздействия на границу раздела деталь – раствор электролита создавать на обрабатываемой поверхности подобные покрытия [1, 2].

В процессе работы аппаратуры под нагрузкой при повышенных и высоких температурах, отдельные ее части могут выйти из строя, что приведет к прекращению работы всей системы в целом. Для отвода тепла и обеспечения выравнивания возникающего температурного поля нами была использована возможность введения в поры ННН-покрытия функциональных теплопроводных материалов, например меди, никеля, серебра. В качестве материала основы исследован сплав циркония Э110; в качестве металла – медь.

Формирование ННН-покрытия осуществлялось в кислотном электролите, который содержит растворимые органические кислоты (щавелевую, уксусную, лимонную и другие). Полученные покрытия преимущественно состоят из оксидов циркония, а также из оксидов компонентов сплава

$$Zr + OH^- \rightarrow Zr(OH)_4 + 4\bar{e};$$

$$Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + H_2O.$$

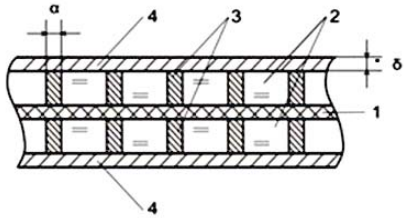
Меднение проводили электрохимическим методом в пирофосфатном электролите.

$$Cu(P_2O_7)_2^{6-} \leftrightarrow CuP_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-};$$

$$CuP_2O_7^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow Cu + P_2O_7^{4-}.$$

В результате на материал основы – сплав циркония Э110, нанесен слой ННН-покрытия с порами, которые заполнены металлом.

Обозначенное выше можно продемонстрировать рис. 1.



1 – материал основы;
2 – наноструктурное неметаллическое неорганическое покрытие с порами;
3 – металл в порах;
4 – покрытие из металла, введенного в поры, или металла другой природы.

Рис. 1. Конструкция слоистого материала в поперечном сечении.

Толщина наноструктурного покрытия регулируется временем нанесения, а структура и пористость регулируется напряжением и длительностью импульса, природа наносимого материала регулируется составом электролита.

Выводы:

1. Сконструировано теплопроводное металлокерамическое покрытие для отведения тепла от конструкционных деталей, работающих в агрессивных средах.

2. Показано, что покрытия могут состоять из неорганического материала и металла различной природы – серебро, медь, никель.

Список литературы.

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Емельянова Е.Ю., Дорофеева Т.И., Будницкая Ю.Ю. Формирование слоистых наноструктурных неметаллических неорганических покрытий//Известия вузов. Физика. 2011. Том 54. № 10/2. С. 132-138.

2. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Дорофеева Т.И., Бориков В.Н. Формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: учебное пособие. Томск: Изд-во ТомГУ, 2010. 360 с.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д-ру хим. наук, профессору Мамаеву Анатолию Ивановичу.

ИЗНОСОСТОЙКОЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР (Ni-B)

Лещёв К.А.

Россия, ФГУП ВИАМ, kirleshev@gmail.com

В настоящее время в промышленности для повышения твёрдости и износостойкости деталей (например, штоков, цилиндров, поршней, валиков, золотников и др.) из различных конструкционных материалов, используют электролитическое хромирование, которое позволяет увеличить сопротивление деталей механическому износу в 5-10 раз.

Однако из-за выделений соединений шестивалентного хрома это покрытие не выдерживает требования по экологичности, что вызывает необходимость разработки других покрытий.

Механизм процесса химического никелирования очень сложен. Согласно последним исследованиям, механизм реакций при химическом никелировании носит стадийный характер [1].

Изучен механизм процесса химического никелирования. Исследованы микротвердость, пористость и микроструктура покрытий Ni-B в зависимости от способов обработки поверхности, толщины покрытий, режима термической обработки (температуры и времени отжига).

Исследования проводились на образцах из стали 30ХГСА.

После шлифования и шлифования с пескоструйной обработкой микротвердость определяли с помощью цифрового микротвердомера DM8 фирмы Affri (№ 5296) на стали 30ХГСА.

Пористость определяли по ГОСТ 9.303-84 [2].

Микроструктуру покрытий исследовали с помощью метода растровой элекронной-микроскопии.

Исследование проводили на десяти образцах различной толщины (15-40 мкм). Подготовку образцов проводили на оборудовании металлографического центра фирмы Струерс. Образцы запрессовывали на установке «Labopress-3» в токопроводящую обойму. Для приготовления микрошлифов использовали шлифовально-полировальный станок «RotoPol-21». Электронномикроскопический анализ (РЭМ) проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840 (производство фирмы Jeol, Япония).

В таблице 1 приведены значения микротвёрдости покрытий Ni-B b Ni-P (Ni–B-покрытие наносилось из электролита, содержащего (г/л): $NiCl_2$ – 30, NaOH – 40, $NaBH_4$ – 1, сегнетова соль – 25, этилендиамин – 20, тиомочевина – 0.0015. Ni–P-покрытие наносилось из электролита, содержащего (г/л): $NiSO_4$ – 20, $NaCH_3COO$ – 10, NaH_2PO_2 – 10, тиомочевина – 0,002)

Таблица 1

Влияние способа обработки поверхности стали 30ХГСА, толщины и режима термической обработки на микротвёрдость покрытий Ni–B и Ni–P.

Способ обработки поверхности стали	Толщина покрытия, мкм	Режим термо-обработки (ТО)	Микротвёрдость Ni–B-покрытия		Микротвёрдость Ni–P-покрытия	
			по Виккерсу HV_{25}*	МПа	по Виккерсу HV_{25}*	МПа
Шлифование	15	Без ТО	735	7210	594	5827
		300°С, 1 ч	1128	11066	939	9212
	25	Без ТО	742	7279	628	6161
		300°С, 1 ч	1159	11370	916	8986
Шлифование + пескоструйная обработка	15	Без ТО	732	7181	604	5925
		300°С, 1 ч	1073	10526	878	8613
		350°С, 1 ч	1043	10232	983	9643
		400°С, 1 ч	958	9398	926	9084
	25	Без ТО	738	7240	604	5925
		300°С, 1 ч	1042	10222	857	8407

Из таблицы 1 следует, что состояние поверхности, толщины покрытия, температура термической обработки оказывает влияние на микротвёрдость.

Было проведено исследование влияние способа обработки поверхности, толщины химических покрытий и режима термической обработки покрытий никель-бор и никель-фосфор на их пористость.

Полученные данные свидетельствуют о незначительной пористости Ni–P-покрытия на шлифованной и опескоструенной поверхностях. В тоже время пористость Ni–B-покрытия выше пористости Ni–P-покрытия и уменьшается с увеличением толщины на шлифованной поверхности и на обдутой электрокорундом.

Проведение термической обработки при температуре 300 °C в течение одного часа незначительно уменьшает пористость Ni–B и Ni–P покрытий. Термическая обработка при температурах 350, 400 °C в течение одного часа наоборот приводит к незначительному увеличению пористости Ni–B и Ni–P покрытий на опескоструенной поверхности.

Исследование микроструктуры показало, что покрытия имеет хорошее сцепление с основным материалом, четко повторяют рельеф основного металла и сохраняют толщину на всей протяженности шлифа.

На поверхности покрытия встречаются поры, которые располагаются в верхней части слоя.

Таким образом проведенная работа позволила установить, что покрытия Ni-B и Ni-P могут быть использованы вместо хромирования.

Литература

1. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом / Под ред. П.М. Вячеславова. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение. 1985. 103 с.

2. ГОСТ 9.303-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору.

Научный руководитель работы - Виноградов С.С.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ZnO:Ag ИОННО-ЛУЧЕВЫМИ МЕТОДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Лядов Н.М.

Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН, nik061287@mail.ru

ZnO – прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны ~3,4 эВ, и высокой энергией связи экситонного состояния (60 мэВ) при комнатной температуре. ZnO обладает целым набором хорошо сочетающихся между собой свойств, таких как: высокая оптическая прозрачность, пьезо – и фото – электричество, низкое удельное сопротивление, радиационная стойкость и т.д. Особое внимание в последнее время уделяется синтезу тонких нанокомпозиционных плёнок на основе ZnO, поскольку они позволяют расширить спектр применения данного широкозонного оксидного полупроводника в различных приложениях микро- и оптоэлектроники. В частности, такое удачное сочетание физических параметров применительно к тонким плёнкам ZnO, делает данный материал перспективным для создания УФ, синих, зелёных и белых светодиодов, оптических и газовых сенсоров, пьезодатчиков, HUD – дисплеев, прозрачных контактов, магнитных полупроводников и т.п..

Целью данной работы является исследование структуры и оптических свойств тонких плёнок ZnO сформированных методом IBAD (ion beam assisted deposition) с наночастицами Ag, синтезированными при помощи технологии ионной имплантации в широком интервале доз.

Тонкие плёнки ZnO осаждались на подложки из кварцевого стекла толщиной 2 mm методом ионного распыления мишени из Zn (чистота 99,99 %) в атмосфере кислорода на оригинальной установке IBAD. Ионно-лучевой синтез нанокомпозитных слоёв с наночастицами серебра был выполнен на ионно-лучевом ускорителе *ИЛУ-3*. Имплантация ионов Ag с энергией 30 кэВ проводилась в широком интервале доз $(0{,}25-1)\cdot 10^{17}$ ион/см^2. Исследования морфологии поверхности, толщины и элементного состава образцов проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *«EVO 50 XVP»* фирмы *«Zeiss»* с элементными анализаторами *«INCA Energy-350»* и *«INCA Wave-500»*. Исследования кристаллической структуры и фазового состава проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) *«Zeiss Libra 120»* и на дифрактометре *«Дрон-7*. Оптические измерения были выполнены на спектрофотометре *«Hitachi – 330»* в области 190 – 800 нм.

Моделирование профилей распределения имплантируемой примеси (Ag) по глубине при помощи программного кода SRIM-2013 показало, что профили имеют форму распределения Гаусса

при малых дозах имплантации (средний проекционный пробег (R_p) составляет 12,1 и среднеквадратичное отклонение (ΔR_p) - 4,8 нм), а при больших дозах имплантации существенно отличается от Гауссового из-за эффекта ионного распыления. Полученные параметры профиля распределения ионов серебра позволяют оценить толщину модифицированного слоя ZnO, которая составляет $(R_p + 2\Delta R_p) \sim 20 - 25$ нм.

На рис. 1 *а* представлено ПЭМ-изображение исходной тонкой плёнки ZnO и картина электронной микродифракции. Видно, что исходные плёнки ZnO имеют поликристаллическую структуру с размером кристаллитов ~ 25 нм . Расшифровка колец микродифракции показала, что плёнки кристаллизуются в структуре типа вюртцита с постоянными решётки a=0,3286 нм и c=0,5366 нм. Исследования методом рентгеновской дифракции выявили наличие текстурированности в исходных плёнках, т.к. на рентгенограмме присутствует только один ярко-выраженный рефлекс от плоскости (002).

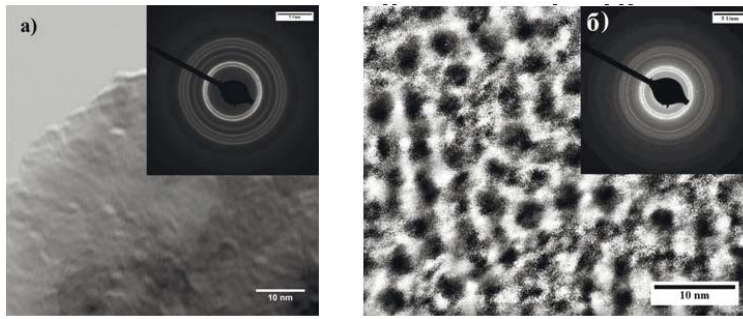


Рис.1. ПЭМ-изображение исходной тонкой плёнки ZnO и электронная микродифракция (*а*), ПЭМ-изображение тонкой плёнки ZnO имплантированной ионами серебра с дозой $0{,}25 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 и электронная микродифракция (*б*).

Обнаружено, что ионная имплантация серебром с энергией 30 кэВ в широком интервале доз $(0{,}25–1) \cdot 10^{17}$ ион/см^2 приводит к формированию наночастиц серебра диаметром от 0,5 до 4 нм, о чём свидетельствуют данные электронной микроскопии и оптической фотометрии. На спектрах оптического поглощения облученных образцов присутствует селективная полоса поверхностного плазмонного резонансного (ППР) поглощения от металлических наночастиц (МН) в области ~ 480 нм (рис. 2). Видно, что основные изменения в спектрах оптического поглощения при увеличении дозы имплантации наблюдаются в области 350-400 нм. В данной области основной вклад в поглощение дают наночастицы серебра с диаметром менее 0,75 нм. Из полученных гистограмм распределения наночастиц серебра по размерам следует, что по мере роста дозы облучения, количество наночастиц с диаметром от 1 до 2 нм увеличивается, что ведет к уменьшению поглощения в данной спектральной области.

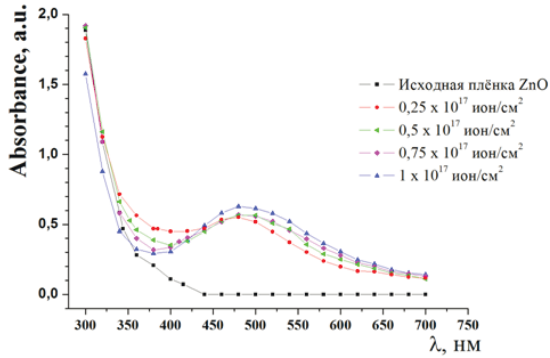


Рис. 2. Спектры оптического поглощения тонких плёнок ZnO имплантированных ионами серебра в интервале доз $(0{,}25–1) \cdot 10^{17}$ ион/см^2.

Таким образом, выполнены эксперименты по формированию тонких пленок оксида цинка и оксида цинка с наночастицами серебра ионно-лучевыми методами. С использованием широкого набора структурных методов и оптической фотометрии получены данные о структуре исходных пленок оксида цинка и ее модификации при имплантации ионов серебра в широком интервале доз. На основе анализа данных ПЭМ получены гистограммы распределения по размерам синтезированных наночастиц серебра в матрице ZnO. Показано, что наблюдаемые особенности на спектрах оптического поглощения, а именно относительно большая ширина полосы ППР поглощения и наличие плеча в коротковолновой области спектра обусловлены формированием наночастиц серебра с диаметром менее 1 нм при минимальной дозе облучения. Установлено, что увеличение дозы облучения ионами серебра ведет к формированию более крупных наночастиц серебра с размерами порядка 1-2 нм, что является причиной уменьшения поглощения в коротковолновой области спектра. Однако, такие параметры как ширина, интенсивность и спектральное положение основной полосы ППР поглощения мало зависят от дозы облучения и это связано с тем, что даже при максимальной дозе имплантации размер наночастиц остается небольшим, по крайней мере менее 3-4 нм.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Файзрахманову И.А. и научному консультанту Хайбуллину Р.И., а также В.Ф. Валееву, В.И. Нуждину, В.А Шустову и А.И. Носкову за помощь в проведение ионной имплантации и структурных исследований.

Работа была выполнена при частичной поддержке Программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”. Лядов Н.М. также благодарит за поддержку Молодежную инновационную Программу “У.М.Н.И.К.”

МИКРОСКОПИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛА

Лядов Н.М.

Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского КазНЦ РАН, nik061287@mail.ru

Пористый кремний (PSi) является одним из наиболее широко исследуемых современных структурированных материалов, перспективы применения которого рассматриваются в области микро-, нано- и оптоэлектроники, а также для приложений в сенсорике, биосенсорике и солнечных батареях. В настоящее время активно развивается новое направление в области наноплазмоники и нанофотоники, заключающееся в синтезе металлических наночастиц (МН) благородных металлов на поверхности PSi, для повышении эффективности проявления его оптических свойств. Комбинированные PSi среды с наночастицами переходных металлов находят свое применение в магнитной записи информации. Поэтому поиск новых способов получения PSi, а также совершенствование имеющихся технологий синтеза таких структур представляется актуальной задачей.

Целью данной работы является формирование слоев PSi одновременно с МН методом высокодозовой низкоэнергетической имплантации ионами благородных и переходных металлов (Ag^+, Co^+ и Cu^+), аналогично тому, как ранее осуществлялся синтез МН в матрицах неорганического стекла, сапфира или полимера при их облучении ионами металлов [1].

Для получения слоя PSi, была использована подложка монокристаллического Si. Имплантация проводилась однозарядными ионами Ag^+, Co^+ и Cu^+ с энергией 30 кэВ для серебра и 40 кэВ для кобальта и меди, при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 и плотности тока в ионного пучке 4 мкА/см^2 на ионном ускорителе ИЛУ-3. Морфология поверхности исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin и EVO 50 от Carl Zeiss с энергодисперсионным спектрометром (EDS) Aztec x-max и Inca Energy-350 соответственно. Измерения профиля и глубины пор осуществлялось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver P47 (NT MDT). Функция распределения пор в PSi определялась с использованием программы Axio Vision. Кристаллическая структура модифицированного Si оценивалась по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС).

Моделирование профилей распределения имплантируемой примеси по глубине при помощи программного кода SRIM-2013 показало, что профили имеют вид функции Гаусса с максимумом статистического распределения для серебра R_p~26 нм и разбросом пробега ионов ΔR_p~8 нм. В случае имплантации ионами Co^+ R_p~38.2 нм, а ΔR_p~15.1 нм, а для ионов Cu^+ R_p~ 37 нм, а ΔR_p~ 14.5 нм.

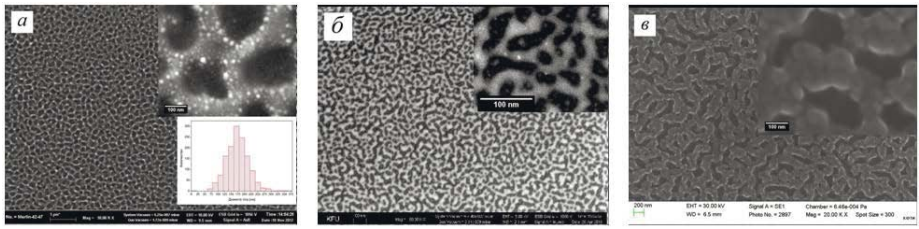


Рис.1. СЭМ-изображения поверхности Si со структурой PSi, сформированной имплантацией ионами серебра (а), кобальта (б) и меди (в).

На рис. 1 *а – в* в различных масштабах приведены СЭМ-изображения поверхности Si, имплантированного ионами Ag^+, Co^+ и Cu^+. В отличии от изначальной полированной подложки, морфология поверхности облучённого Si обуславливается характерной PSi структурой. При этом, сформированный имплантацией слой PSi выглядит однородным на достаточно большой площади образца в десятки микрон (масштабируемость).

Средний диаметр условно-сферических пор (чёрные пятна) после имплантации Ag^+ составляет ~150 – 180 нм, как это следует из гистограммы распределения пор по размерам (рис. 1*а*). Толщина стенок пор при этом оценивается величиной порядка 30 – 60 нм. Дальнейшее увеличение масштаба показывает наличие синтезированных имплантацией МН серебра в структуре стенок PSi со средним размером порядка ~5 – 10 нм. Проведение EDS микроанализа поверхности PSi с двумя различными фазами приводит к характеристическим спектрам с пиками серебра в интервале энергий 2,5–3,5 кэВ, которые не наблюдались в спектре необлучённого Si. Как показали КРС исследования, толщина модифицированного слоя PSi является аморфной, о чём свидетельствует пропадание в спектре пика на частоте ~520 $см^{-1}$, соответствующего исходному Si.

На рис. 1*б* представлено СЭМ-изображение морфологии модифицированной изначально-ровной гладкой поверхности Si, которая трансформируется в развитую структуру PSi в результате имплантации ионами Co. В отличии от рис. 1*а*, сферические поры не наблюдаются, а поверхность содержит развитую лабиринтовую структуру. При этом установлено, что наночастиц кобальта не образуется. Можно предположить, что при выбранных условиях имплантации во время формирования структуры PSi, атомы кобальта входят в соединение с O или Si, образуя фазы либо оксида, либо силицида кобальта, что, как известно, зачастую происходит при ионном облучении кобальтом. На рис. 1*в* можно видеть морфологию поверхности PSi после имплантации Cu^+, которая как и в случае имплантации кобальтом представляет из себя лабиринтовые образования, однако размеры пор и стенок лабиринтов выглядят заметно крупнее чем на рис. 1*б*. Формирование наночастиц меди здесь также не наблюдается, очевидно, вследствие образования соединений (возможно силицидов типа Cu_2Si, Cu_4Si или Cu_5Si).

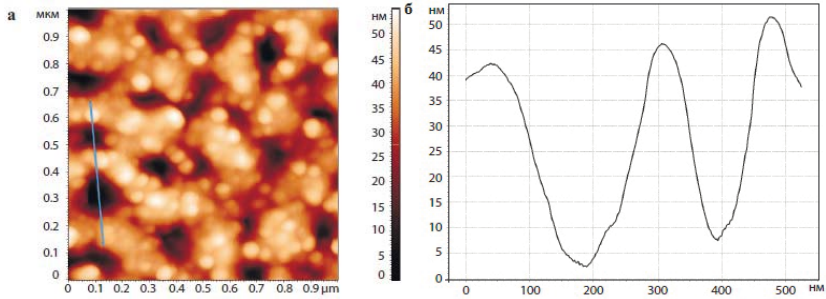


Рис. 2. АСМ – изображения поверхности PSi, полученного имплантацией Ag^+ монокристаллического кремния *(а)*, Профиль сечения отдельных пор *(б)*, измеренный по направлению, обозначенному на фрагменте *(а)*.

На рис. 2 приведено наблюдаемое в настоящей работе АСМ – изображение фрагмента поверхности PSi, сформированного имплантацией ионов серебра, которое выглядит типичным, для пористых структур в случае АСМ – измерений. Представлен профиль сечения отдельных пор, измеренный по указанному направлению, позволяющий оценить глубину пор: ~40 – 50 нм. Можно

заключить, что в результате имплантации Si ионами Ag^+ формируются характерные поры, сопоставимые с относительно неглубокими порами в PSi, полученными, например электрохимическими способами.

При оценки формирующейся ступеньки на границе между облучённой и необлучённой областями кремния, было установлено, что во время имплантации ионами металла происходит эффективное распыление поверхности Si, о чём свидетельствует эксперимент по имплантации через сетчатую поверхностную маску. Данный результат подтверждается при АСМ – наблюдении, охватывающему область в несколько квадратных ячеек маски, представленному в 3D-проекции АСМ-изображения.

Таким образом, в данной работе с помощью различных микроскопических методов продемонстрирована принципиально новая методика получения слоёв PSi и PSi с наночастицами серебра на его поверхности, при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами благородных и переходных металлов. Впервые получены плазмонные PSi структуры с наночастицами серебра не химическим методом и без постростовых термических обработок.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. А.Л. Степанову и научному консультанту Ю.Н. Осину, а также В.И. Нуждину и В.Ф. Валееву за помощь в проведение ионной имплантации.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 12-02-00528_а, № 12-02-97029_р_Поволжье и № 13-02-12012_офи) и НИР К(П)ФУ 13-56.

[1] A.L. Stepanov, Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties, New York: Nova Sci. Publ., 2011.

УПРАВЛЕНИЕ СКОРОСТЬЮ РОСТА ПЛЕНОК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Митин Д.М.

Россия, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, mitindm@mail.ru

В настоящее время аморфный кремний (a-Si) широко применяется в устройствах электроники и оптоэлектроники. Ввиду этого развитие методов получения тонких плёнок a-Si и исследование их свойств является одной из актуальных задач. Данная работа направлена на определение возможности управления скоростью роста пленок a-Si, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе.

Плёнки кремния были синтезированы методом магнетронного распыления на постоянном токе при следующих параметрах: ток разряда 100 мА, время напыления 15 мин, диапазон напряжений синтеза ≈ 350÷500 В. В качестве подложек использовался ситалл, полированный с одной стороны. Варьируемым параметром было давление рабочего газа (аргона), которое изменялось в пределах от $7 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} Торр. Для получения плёнок использовалась несбалансированная магнетронная распылительная система аксиального типа с квазизамкнутым объёмом [1].

Для расчета скорости роста пленок были использованы данные о толщинах пленок, полученные с помощью профилометра Veeco Dektak 150. Результаты представлены в виде графика зависимости скорости роста пленки от давления синтеза (рис.1).

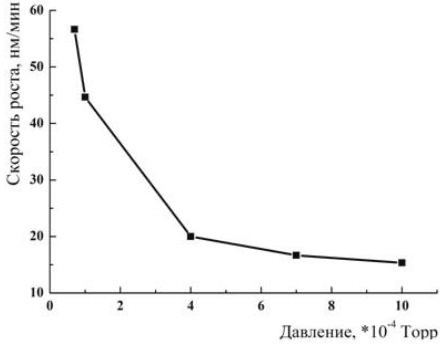


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленки кремния от давления газа в рабочей камере.

График наглядно демонстрирует, как с ростом давления газа в рабочей камере уменьшается скорость роста пленки. Данную зависимость можно объяснить следующим образом. Увеличение давления газа вызывает уменьшение напряжения между анодом и катодом магнетрона, в связи с чем происходит уменьшение коэффициента распыления материала мишени за счет снижения энергии бомбардирующих ионов.

Для определения влияния давления рабочего газа на морфологию поверхности пленок кремния были проведены исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ), входящем в состав зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra. Размер участка сканирования – 40×40 мкм. АСМ-сканирование производилось на различных участках поверхности пленки, результирующее значение шероховатости вычислялось как среднее значение со всех участков. На основе анализа результатов АСМ-исследований было обнаружено, что шероховатость пленок изменяется пропорционально давлению. Установлено, что при низких давлениях пленка получается менее шероховатой и, вероятно, более плотной [2].

Таким образом, авторами показано, что, изменяя давление газа в рабочей камере, возможно управлять скоростью роста пленок аморфного кремния плёнок за счёт изменения энергии ионов, бомбардирующих мишень. Кроме того, давление газа в рабочей камере оказывает существенное влияние на морфологию поверхности пленок a-Si.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-02-31089 мол_а).

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Сердобинцеву А.А.

Библиографический список

1.Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Книга 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс, 2008. 244 с.

2.Митин Д.М., Сердобинцев А.А. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. Вып. 9. С. 1276-1278.

ИССЛЕДОВАНИЕ АБРАЗИВНОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ

Морозов А.В.

Россия, Институт проблем механики им А.Ю. Ишлинского РАН, morozovalexei@mail.ru

Применение методов нанесения твердых покрытий является одним из направлений придания износостойких свойств материалам, используемым в узлах трения. В настоящее время в ряде трибосопряжений наиболее востребована из известных низкотемпературных методов получения покрытий - химическая “карбоксилатная” технология [1], которая позволяет получать оксидные пленки нанометровых толщин [2]. При оксидировании металлических поверхностей используются пленкообразующие композиции на основе карбоксилатов металлов и редких элементов.

В данной работе приведена сравнительная оценка износостойкости тонких оксидных пленок, отличающихся химическим составом и толщиной, полученных “карбоксилатным” методом. Исследование включает в себя изучение поверхности и определение шероховатости образцов с помощью атомно-силовой и оптической микроскопии, определение механических свойств покрытий по результатам наноиндентирования, оценку сопротивления к истиранию покрытия в абразивной среде.

Для экспериментального исследования на абразивную износостойкость были изготовлены образцы с покрытиями, содержащими оксиды Al, Zr и Y (монооксидные и двухкомпонентные соединения). Для фрикционных испытаний, а также исследований методами микроскопии и наноиндентирования покрытия были нанесены на поверхность стали (12Х18Н10Т), предварительно отполированной до шероховатости по $Ra \leq 0{,}02$ мкм. В общей сложности было подготовлено более двадцати образцов, результаты опытов которых выборочно приведены в данной работе.

Износостойкие испытания образцов с оксидными пленками проводились на трибометре Т-05 (Польша) по схеме «блок – ролик» (рис. 1). Ролик представлял собой обрезиненный цилиндр диаметром 36 мм, основная функция которого – обеспечивать перемещение частиц абразива через контакт за счет их внедрения в податливый резиновый слой, причем предполагается, что при таком контакте не происходит дробления абразивных частиц. Абразивной массой служила суспензия из двуокиси титана (IV) диспергированного в дистиллированной воде (концентрация 1:1). Условия испытаний выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, они не были бы критичными для пленок, а с другой стороны, чтобы были вполне реальными для узлов трения (например, шнек,

транспортирующий абразивную среду). Испытания проводились при среднем давлении P = 1,0 МПа и скорости скольжения V = 0,1 м/с.



1 – держатель-шток,
2 – образец,
3 – вращающийся обрезиненный ролик, покрытый абразивной суспензией (4),
5 – ванна.

Рис.1. Исследуемые образцы, закрепленные на предметном столике наноиндентора (слева); фотография испытываемого узла трения (справа)

Испытываемый образец 2 устанавливался в гнезде держателя-шток 1 до упора через сферическую опору, предназначенную для самоустановки поверхности блока с нанесенным покрытием относительно вращающегося ролика 3. Держатель-шток прикреплен к датчику силы трения (не показан на рис.1.) После нагружения образца нормальной силой (в данном случае для создания среднего давления 1 МПа она составляла 1 кг) включался привод вращения ролика. Нормальная нагрузка задается “прямым” нагружением при помощи грузов и передается на образец через держатель-шток 1. Через заданное время (5 мин) испытание останавливалось. Образец вынимался из держателя и очищался от абразивной суспензии 4. Мерой износа испытуемых покрытий служила площадь дорожки трения, образованная за счет истирания покрытия со стального блока. Так как время испытания для всех типов покрытия было равно, то по разнице в измеренных площадях становится возможным провести сравнение износостойкость исследуемых покрытий.

Изучение поверхности с помощью микроскопии показало, что состав и толщина покрытия существенно влияют на качество поверхности и обуславливают наличие или отсутствие дефектов, повторение рельефа подложки либо уменьшение шероховатости поверхности при нанесении покрытий. Эти результаты способствуют выбору оптимальных, с точки зрения качества поверхности, технологий получения покрытий.

Модули упругости покрытий, полученные в рамках данного исследований, варьируются в диапазоне от 147 до 230 ГПа, при этом они меньше модулей упругости, характеризующих эти же материалы в больших объемах (например, для оксида алюминия).

Исследования на абразивную износостойкость позволили провести сравнительный анализ для разных типов покрытий, а также привести оценку их устойчивости к разрушению при трении. Были выделены образцы с наилучшим сцеплением покрытия с подложкой. В ходе исследования были намечены пути оптимизации состава, толщины покрытий и определены технологии их нанесения с целью обеспечения высоких механических и износостойких свойств многокомпонентных покрытий.

Благодарности. Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-08-01171). Автор выражает благодарность руководителю Научной Школы академику РАН И.Г. Горячевой и научному консультанту д.ф.-м.н. И.А. Солдатенкову, а также коллективу сотрудников лаборатории трибологии: Е.В. Торской, Т.И. Муравьевой, А.М. Мезрину, О. Столяровой, О.Н. Озерскому и сотрудникам ОАО ВНИИХТ Н.Н. Фролову и В.В. Сахарову.

Литература

1. Холькин А. И., Патрушева Т. Н. Экстракционно-пиролитический метод: получение функциональных оксидных материалов. — М.: КомКнига. — 2006

2. Торская Е.В., Курбаткин И.И., Мезрин А.М., Морозов А.В., Муравьева Т.И., Сахаров В.В., Фролов Н.Н. Механические и трибологические свойства наноструктурированных покрытий на основе многокомпонентных оксидов // Трение и износ. – 2013 (34), №2, 129-137.

ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ВОЛЬФРАМА ИМПУЛЬСНЫМИ ПОТОКАМИ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В УСТАНОВКАХ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

Морозов Е.В.

Россия, Россия, ИМЕТ РАН, lieutenant@list.ru

Представлены результаты исследования повреждаемости вольфрама, рассматриваемого как один из материалов диверторного узла (*ДУ*) термоядерного реактора ИТЕР, под воздействием мощных импульсных потоков ионов дейтерия (*ИД*) и дейтериевой плазмы (*ДП*) при облучении в различных установках Плазменный фокус (ПФ). Цель работы заключалась в том, чтобы сопоставить особенности повреждаемости поверхностного слоя (*ПС*) вольфрама, изготовленного в Германии по технологии, ориентированной на использование этого материала в *ДУ* реактора ИТЕР, в процессе импульсного воздействия *ИД* и *ДП* в трех различных установках ПФ в близких режимах облучения. Особый интерес представлял вопрос о «чувствительности» облученного *ПС* W к составу и конфигурации конструкционных и функциональных материалов рабочей камеры установок ПФ.

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества по программе МАГАТЭ. В экспериментах использованы установки PF-1000 и PF-6 (Институт физики плазмы и лазерного микросинтеза, Варшава, Польша) и установка «Бора» (Международный центр теоретической физики им. Абдуса Салама, Триест, Италия). Существенное отличие используемых ПФ друг от друга состояло в том, что величина разрядного тока в указанных установках была соответственно 1,5 МА, 0,36 МА и 0,20 МА. Однако варьированием расстояния от анодов ПФ до мишеней удалось обеспечить примерно одинаковые плотности потоков *ДП и* ИД: плотность потока *ДП* в импульсных воздействиях составляла величину $q \approx 10^8$-10^9 Вт/см^2, а ионов дейтерия – $q \approx 10^{10}$-10^{12} Вт/см^2. Длительность импульсов лежала в пределах $\tau = 10…50$ нс. Кроме того, рабочие камеры установок PF-1000 и PF-6 были изготовлены из нержавеющей стали типа Х16Н10Т, в то время как корпус разрядной камеры установки Бора был сделан из сплава на основе алюминия.



Рис.1 Оптические микрофотографии участков поверхности вольфрама, облученного 4 импульсами *ДП* и *ИД* в установках PF-1000 (а), PF-6 (б) и Бора (в)

На рис. 1 представлены оптические микрофотографии облученной поверхности W после 4-х импульсных воздействий *ИД* и *ДП* в вышеуказанных установках ПФ. Основной тип повреждаемости *ПС* примерно одинаков: наблюдается волнообразный рельеф поверхности и присутствие микротрещин. Однако состав элементов, осажденных на облученный *ПС*, в сопоставляемых условиях различен (см. рис. 2 и 3).

Так, рентгеновский спектр поверхности W, облученной в установке PF-1000, содержит линии, соответствующие осажденным элементам материала стальных катодных трубок ПФ (Fe, Ni, Cr, Si, C), в то время как аналогичный спектр после экспериментов в установке PF-6 содержит только линии, характерные для W. Облучение же W в установке Бора сопровождалось осаждением Al в капельном виде на обрабатываемую поверхность, а также Cu, осуществлённым преимущественно ионно-атомным механизмом (см. рис. 4, 5).

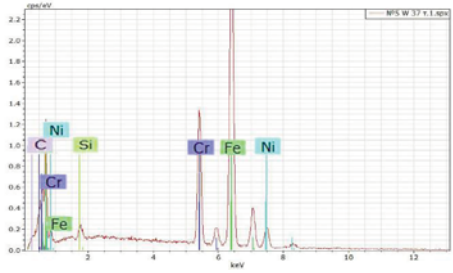


Рис. 2. Рентгеновский спектр для участка поверхности W, облученного в установке PF-1000 (4 импульса *ДП* и *ИД*)

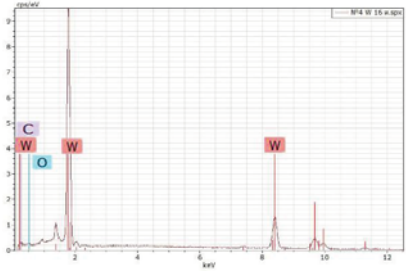


Рис. 3. Рентгеновский спектр для участка поверхности W, облученного в установке PF-6 (4 импульса *ДП* и *ИП*)

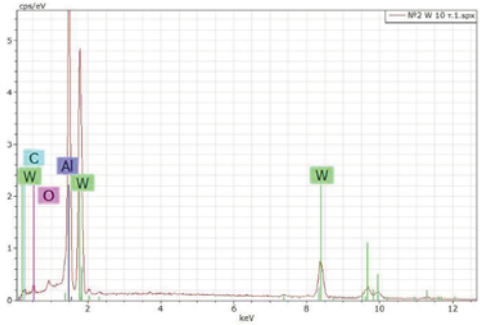


Рис. 4. Оптическая микрофотография участка поверхности W, содержащего каплю осажденного Al, и соответствующий рентгеновский спектр после облучения в установке Бора (4 импульса *ДП и ИП*)

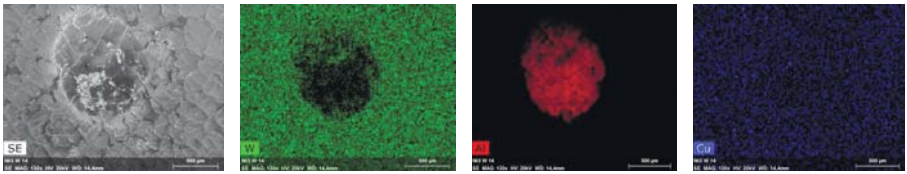


Рис. 5. Сканирование участка облученной поверхности вольфрама (32 импульса *ДП*) в характеристическом рентгеновском излучении W, Al и Cu. Медь равномерно распределена по поверхности W, алюминий осажден в виде капли размером более 500 мкм

Рентгенофазовый анализ *ПС* вольфрама показал, что химического взаимодействия осажденных элементов с W и между собой в реализованных в установках ПФ режимах облучения не происходило, а имело место «механическое» легирование расплавов *ПС* в условиях сверхбыстрой закалки на глубину наноразмерного масштаба.

Полученные результаты показали, что повреждаемость и состояние облученной в установках ПФ поверхности W зависит не только от режима облучения, но и от состава и конфигурации конструкционных и функциональных материалов рабочей камеры ПФ. Этот факт может быть использован для разработки перспективных импульсных технологий обработки материалов, с целью создания модифицированных *ПС* с заданными свойствами.

Автор выражает благодарность проф. В.А. Грибкову, д.ф.-м.н. В.Н. Пименову, с.н.с. С.А. Масляеву, проф. Г.Г. Бондаренко, а также сотрудникам ИФПиЛМ (Польша, Варшава) и МЦТФ (Триест, Италия) за помощь и полезные советы в проведении экспериментов и исследований.

Работа выполнена при поддержке МАГАТЭ (гранты №14525, 14540, 14797, 16960, 16931).

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ НАНЕСЕНИЕМ ПОЛИМЕРА

Надараиа К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, nadaraiakv@mail.ru

На сегодняшний день магниевые сплавы являются одним из перспективных материалов для таких отраслей народного хозяйства, как авиакосмическая промышленность, автомобилестроение, приборостроение и др. Низкая плотность, высокая прочность, легкость обработки и невысокая стоимость делают изделия из магниевых сплавов незаменимыми там, где необходимо использование легких и прочных материалов. Основными ограничениями широкому применению магниевых сплавов являются их низкая коррозионная стойкость и невысокое сопротивление износу.

Для защиты магниевых сплавов от коррозионного воздействия используются различные методы формирования покрытий, одним из которых является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [1]. Метод ПЭО позволяет формировать на поверхности магниевых сплавов оксидные слои, обладающие совокупностью практически важных свойств, таких как хорошая адгезия покрытий к подложке, коррозионная стойкость, высокая твердость и низкий износ. В тоже время формируемые методом ПЭО покрытия характеризуются наличием тонкого беспористого внутреннего подслоя, определяющего в основном коррозионные свойства материала в целом, и более толстого пористого внешнего слоя. Развитая морфология поверхности с мезопористой кластерной структурой может служить подходящей основой для нанесения на поверхность формируемых методом ПЭО покрытий полимерных материалов в целях обеспечения дополнительной защиты изделиям. Особый интерес в этой связи представляют фторполимеры. Благодаря высокой химической стойкости, весьма целесообразным представляется их использование для получения композиционных покрытий. Сочетание свойств слоя, формируемого методом ПЭО, и фторполимерных материалов позволяет создавать на их основе гибридные слои, обладающие высокими защитными характеристиками. В лаборатории нестационарных поверхностных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук предложены способы включения полимеров в пористую часть ПЭО-покрытия, что позволяет целенаправленно формировать композиционные слои с применением теломерных растворов тетрафторэтилена и суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена.

В данной работе был использован раствор торговой марки «Черфлон®», представляющий собой теломерный раствор тетрафторэтилена в ацетоне [2]. Теломерные растворы тетрафторэтилена являются низкомолекулярными олигомерами (степень полимеризации ≤10-20). Растворимые теломеры были получены с использованием радиационно-инициированного синтеза в лаборатории криохимии и радиационной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химической физики Российской академии наук. Благодаря низкой степени полимеризации возможно их применение для создания тонких защитных пленок.

Другим полимерным материалом, используемым в данной работе был ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ, торговая марка Форум® [3]), который является продуктом термоградиентного синтеза при разложении ПТФЭ. Размер частиц УПТФЭ не превышает 1 мкм. Отдельные частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена состоят из нанопленок толщиной 3–8 нм, закрученных в «капустный вилок». При незначительном механическом воздействии такие частицы распадаются и образуют хорошо сцепленные с основой наноразмерные пленки [4].

Дополнительная обработка ПЭО-покрытия полимерными материалами с целью увеличения защитных антикоррозионных свойств, гидрофобности и снижения шероховатости, а также коэффициента трения покрытия, уменьшения негативного влияния дефектов различного уровня, может оказаться весьма значимой и эффективной. Выбранные полимерные материалы являются весьма перспективным при создании композиционных покрытий [5–7].

В настоящем работе представлены результаты исследований формирования защитных покрытий для улучшения служебных характеристик изделий из магниевых сплавов. Основное внимание уделено формированию покрытий в дисперсных электролитических системах (суспензиях), содержащих полимерные материалы. Разработанная методика формирования композиционных покрытий позволяет создавать равномерную сплошную полимерную пленку на поверхности ПЭО-слоя. В ходе исследований было проанализировано влияние условий формирования (состава раствора, температуры, времени и кратности обработки полимером) на защитные свойства формируемых гетероструктур. Для оценки защитных свойств композиционных покрытий проводились электрохимические, трибологические исследования, определялась их гидрофобность. Различие в термодинамической устойчивости составляющих фторполимеров обуславливает отличие в структуре и свойствах композиционных покрытий, а, следовательно, определяет область их использования. Путем многократного нанесения фторполимеров с последующей термообработкой удается получить бездефектные композиционные покрытия, обладающие наилучшими защитными свойствами. Анализ данных электрохимических и трибологических испытаний свидетельствует об увеличении сопротивления переносу заряда более чем на 5 порядков и уменьшении износа на 4 порядка по сравнению с незащищенным сплавом. Значения краевого угла для покрытий, полученных с использование теломерных растворов достигают 155 º, а для покрытий, полученных из суспензии УПТФЭ – более 130 º.

Проведенные исследования показали перспективность практического использования теломерных растворов и суспензий ультрадисперсного политетрафторэтилена для создания на

магниевых сплавах композиционных полимерсодержащих покрытий, в которых основой являются слои, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования.

Список литературы

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.

2. Ким И.П., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Российская Федерация, «Фтортеломеры алкилкетонов, способы их получения (варианты) и способ получения функциональных покрытий на их основе». РФ Патент 2381237, 10.02.2010.

3. Цветников А.К., Уминский А.А. «Способ переработки политетрафторэтилена». РФ Патент 1775419, 15 11 1992.

4. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Бузник В.М., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Гидрофобные свойства композиционных фторполимерных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов 2011, Т. 47, No. 1, С. 86–94.

5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // Corrosion Science. 2014. Vol. 85. P. 52-59

6. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Composite polymer-containing layers on titanium // Protection of Metals. 2008. Vol. 44. N 7. P.704-709.

7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., et al. Charge transfer at the antiscale composite layer-electrolyte interface // Protection of Metals. 2007. Vol. 43. N 7. P. 667-673.

Выражение благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность за обсуждение и анализ экспериментальных данных д.х.н., проф. Гнеденкову С.В., д.х.н., доценту Синебрюхову С.Л. и к.т.н. Машталяру Д.В., а также за ценные консультации и предоставление полимерных материалов академика В.М. Бузника, к.х.н. А.К. Цветникова и д.х.н., проф. Кирюхина Д.П.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "Дальний Восток" (6.6, 6.64 и 6.66) и Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013).

БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Насакина Е.О.

Россия, ИМЕТ РАН, nacakina@mail.ru

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 композиционные материалы, в том числе - биомедицинские. Таким образом в одном материале объединяются нередко несовместимые свойства разных веществ, например: высокая коррозионная стойкость и биологическая инертность поверхностного слоя из тантала или титана и уникальные механические свойства никелида титана.

В данной работе рассматривается формирование магнетронным методом одномерных композитов с поверхностными слоями из титана и тантала на подложках наноструктурного нитинола и исследование их коррозионной стойкости и биосовместимости.

В ходе работы были получены поверхностные слои в газовой среде аргона при рабочем давлении ~ $3x10^{-3}$ Торр. Аксиальный магнетрон работал при дистанции напыления порядка 10 - 20 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.

Для исследования коррозионной стойкости в данной работе было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность и/или состав которых совпадали бы с кислотностью и составом физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9 (например, 1,05 при язве 12–перстной кишки; 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях pH. Были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей), а также искусственные плазма и слюна.

Исследование проводилось на проволочных образцах равной длины с диаметром 280 мкм общей массой по 32,6 мг, приходящейся на одну колбу со 100 мл раствора. Анализ проб проводился на последовательном атомно–эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой.

Были получены поверхностные слои толщиной в десятки – сотни нм. Помимо поверхностного слоя из напыляемого вещества между ним и подложкой формировался переходный слой, содержащий элементы и подложки, и распыляемой мишени. Его наличие посчитали причиной высокого адгезионного сцепления между компонентами одномерного композита: при рассмотрении образцов после динамического разрушения, несмотря на высокую нагрузку, сам слой или подложка трескаются в области излома или разрыва, но друг от друга не отрываются. Предварительное ионное травление способствует лучшей адгезии.

Наноструктурная нитиноловая подложка подвергается коррозионному разрушению во всех растворах, кроме щелочного. Термическая обработка, необходимая для стабилизации механических свойств материала, ухудшает коррозионную стойкость. Коррозии одномерного композита за месяц исследования не обнаружено. При этом отмечается важное преимущество создания поверхностного слоя методом магнетронного распыления: во время данного процесса не происходит значительного нагрева подложки, способного нежелательно поменять свойства материала.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов Б.А. Гончаренко, д.т.н. А.Г. Колмакову и д.ф.-м.н. В.Т. Заболотному.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 13-03-12218.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНО-СТРУКТУРНЫХ WC-Co КЕРМЕТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Радюк А.А.

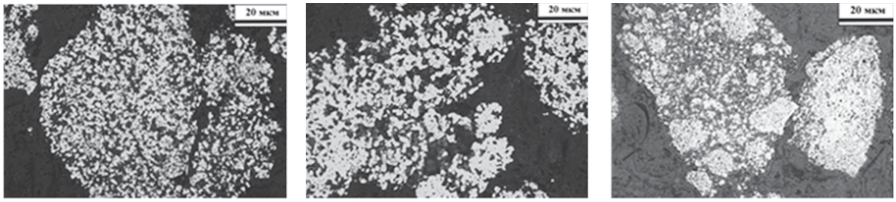
Россия, ИМЕТ РАН. vkalita@imet.ac.ru

При газотермическом напылении промышленных WC-Co керметных порошков уменьшается содержание углерода в покрытии, что снижает механические свойства. В настоящих экспериментах на модельном сплаве Co – C провели исследования с целью установления возможности аккумуляции углерода в кобальтовой матрице, а также установления изменений структуры и фазового состава исследуемых порошков в процессе их изготовления и формирования из них покрытий. Сплавы исходного состава Co-9,2%C и Co-1%Mo-9,2%C использовали для формирования плазменных покрытий напылением механически легированного (МЛ) порошка. После, был проведён эксперимент по возможности аккумуляции углерода в порошке WC-Co. При механическом легировании (МЛ) в промышленный порошок WC-17%Co ввели дополнительное содержание сажи, 1%C. Порошок после МЛ прессовали, спекали и дробили на размер пригодный для плазменного напыления с местной защитой от атмосферы воздуха на установке УПУ-3д. После напыления анализировали микроструктуру покрытия, его фазовый состав, содержание углерода и микротвердость.

Для формирования порошка были использовали порошки кобальта и молибдена с размером частиц менее 20 мкм, и порошок сажи с удельной поверхностью 120 $м^2/г$. Для определения возможности увеличения содержания углерода в кермете использовали промышленный порошок WC-17%Co, и сажу, которые использовали для приготовления смеси для МЛ.

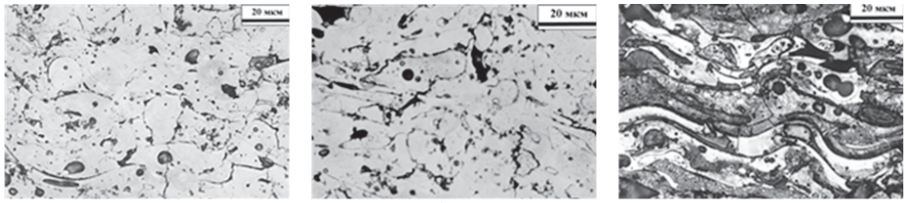
Для получения порошка для напыления применили следующие технологию: МЛ в среде аргона в планетарной мельнице фирмы Фритч, Пульверзайт № 5 в течение 30 часов (Co-C и Co-Mo-C) и 50 часов (WC-Co-C), холодное прессование порошка, его термообработку в токе водорода при 1100^{o}C в течение 3 часов и дробление спеченной прессовки в планетарной мельнице на размер порошка, 50 - 71 мкм.

В порошках после МЛ (Рис.1) фиксируется содержание кобальта меньше его номинального исходного значения, 44,7-50,4%Co и фиксируется высокие содержания Co_3C – карбида, 24,8 и 30,6%. В порошке №1 после МЛ не обнаружены фазы с молибденом. Отжиг порошков в вакууме при 900^{o}C привел к увеличению зафиксированного содержания кобальта исследуемых порошках: в образце №1 с 50,4% до 95,2% и в образце №2 с 44,7% до 94,3%. В порошке №1 выявляется небольшое содержание 1%Mo_2C карбида.



а) б) в)

Рис.1. Микроструктура порошков а) №1(Co-Mo-C) , б) №2 (Co-C) и в) №3 (WC-Co-C) после МЛ и спекания в токе водорода при 1100°С, 3 часа.



а) б) в)

Рис.2. Структура покрытий после напыления: а) Co-Mo-C, б) Co-C, в) WC-Co-C.

Покрытия Co-C имеют двухфазную структуру, но оптической микроскопией выявить вторые фазы сложно (Рис.2). Можно предположить, что вторые фазы имеют высокую дисперсность. Микроструктура покрытия из порошка №3 (WC-Co-C) состоит из двух типов частиц: белых однофазных, около 40%, и двухфазных с карбидами микронного размера, 2,5мкм в длину и 0,5 мкм в ширину (Рис. 2). Большая часть не травящихся белых частиц видимо составляет аморфная фаза близкая к эвтектическому составу Co-36%WC.

После напыления в покрытии №1 и №2 по данным рентгеноструктурного анализа на порядок снижается содержание чистого кобальта по отношению к его содержанию в напыляемом порошке, с (93 - 96,2)%Co до (9,2-9,9)%Co. Одновременно с этим фиксируется высокое содержание карбидов кобальта: Co_3C, Co_2C, CoC_x, соответственно: 48,2%, 8,3% и 11,5% для исходной смеси Co-9,2%C–1%Mo, образец №1. В исходной смеси Co-9,2%C, образец №2, содержание карбидов Co_3C и CoC_x, соответственно равно 65,4% и 19,6%.

Содержание монокарбида в покрытии №3 в состоянии после напыления, 10,7%WC, существенно меньше, чем в напыляемом порошке, 69,4% WC. Содержание углеродной фазы по данным рентгеновского анализа снижается с 5,6% до 3,4%. Повышается на порядок содержание неравновесных фаз: W_2C с 6,3% до 56,5% и WC_{1-x} с 0,7% до 9,0%. Точное содержание кобальта, видимо, сложно определить из-за неравновесного состояния покрытия, в котором кобальт входит в состав аморфной фазы, содержание которой в данном исследовании не определяли.

Таблица 1

Содержание и потери углерода на этапах формирования порошка и напыления покрытия.

№ образца	Содержание углерода, %					
	Стехиометрия	Порошок			Покрытие	
		Заложенный	Диагностированный	Потери	Диагностированный	Потери
1	9,2	9,2	6,74	-26,74	6,0	-10,98
2	9,2	9,2	6,94	-24,57	5,6	-19,31
3	5,09	6,08	4,17	-26,97	3,4	-18,47

Потери углерода происходили на всех этапах получения покрытия. Самые большие потери были зафиксированы при отжиге-спекании в токе водорода: 24,57-26,97% (Табл.1). При плазменном напылении Потери углерода были в пределах расчетных: 10,98-19,31% (Табл.1). Потери углерода при отжиге были больше расчетных и покрытие №3 напылялось из порошка с заведомо низким содержанием углерода: 4,17%C вместо стехиометрического 5,09%C (Табл.1).

Несмотря на низкое содержание углерода в покрытиях их микротвёрдость имеет высокое значение. Микротвердость покрытий Co-C достигает 8,32 ГПа, и покрытия из порошка WC-Co-C имеет микротвёрдость 21,5 ГПа.

Выводы**:**

1. Сплавы исходного состава Co-9,2%C и Co-1%Mo-9,2%C использовали для формирования плазменных покрытий напылением механически легированного порошка после его спекания при 1100ºC. Средние потери углерода на отдельных технологических стадиях для двух сплавов составили: при механическом легировании 7,3%, при термообработке при 900ºC 19,8%, при плазменном напылении 15,2%. Не смотря на большие общие потери углерода, 37%, удалось получить покрытия на основе кобальта, содержащие 5,6 и 6,0%C. Этот результат позволяется предполагать возможность получения WC-Co-C порошков для газотермических покрытий с избыточным содержанием углерода для компенсации потерь углерода в процессе получения порошка для напыления и формирования из него покрытия.

2. Для компенсации потерь углерода при плазменном напылении промышленный порошок WC-17%Co использовали для приготовления смеси с 1,01%C сажи при механическом легировании. Эту смесь прессовали, спекали при 1100ºC в токе водорода и дробили для получения порошка для напыления с размером частиц 25-71 мкм. Потери углерода на отдельных технологических стадиях: при механическом легировании потеряли, 5,15%, при спекании 27%, при напылении 18,4%, общие потери углерода 44,1%.

3. Несмотря на низкое содержание углерода в покрытиях их микротвёрдость имеет высокое значение. Микротвердость покрытий Co-C достигает 8,32 ГПа, и покрытия из порошка WC-Co-C имеет микротвёрдость 21,5 ГПа.

Автор благодарит своих руководителей и консультантов за содействие в работе: д.т.н. Калиту В.И., к.т.н. Комлева Д.И., к.т.н. Иванникова А.Ю..

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu-Zn-Sn-Se, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОДНОСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Ракитин В.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), domi-tyan@yandex.ru

Среди материалов для активных слоев перспективных преобразователей солнечной энергии нового типа особое место занимают системы четверных соединений меди общей формулой $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) и Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) со структурой кестерита. Среди различных методик синтеза стоит особо отметить жидкофазные методы, в частности метод одностадийного электрохимического осаждения, который является достаточно дешевым, экспрессным и позволяет осаждать все компоненты одновременно при одном потенциале. Однако устройства на основе пленок, полученных таким методом, пока еще обладают более низкими КПД, чем батареи с активным слоем, получаемые классическими методиками. [1-3] По всей вероятности это обусловлено недостаточно изученными условиями синтеза, в частности, влиянием стадии последующей термической обработки на свойства пленок.

В данной работе было изучено влияние отжига в атмосфере селена на фазовый состав, оптические и ряд электрофизических свойств пленок CZTSe, полученных методом одностадийного электроосаждения.

Синтез прекурсорных пленок Cu-Zn-Sn-Se проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке в потенциостатических условиях из водных растворов, содержащих молочную кислоту. В качестве рабочего электрода выступала подложка Mo/стекло площадью ~1 $см^2$, электрода сравнения – хлорсеребряный электрод (ХСЭ), контрэлектрода - платина или графит. Осаждение проводилось из рабочего раствора, содержащего электролиты $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $SnCl_4$, Na_2SeO_3 (конечный pH раствора составил 2.5-2.6) [4]. $T_{синт}$ =24±1ºC. Отжиг образцов проводился в трехзонной трубчатой печи ($V_{реакт.}$ = 150 $см^3$) при T=550° C в течение 30 мин в активной атмосфере селена (m=5÷ 50 мг).

Исследование особенностей электрохимического осаждения проводилось при помощи потенциостата/гальваностата IPC Pro и прилагаемого программного обеспечения. Синтезированные пленки исследовали методами РФА (ДРОН-4, излучение Cu-K_α), КР-спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм), оптической спектроскопии (Shimadzu UV-3101PC), сканирующей электронной микроскопии (Zeiss LEO SUPRA 25). Для регистрации фоточувствительности полученных пленок CZTSe использовался метод экспресс-тестирования с применением фотоэлектрохимической ячейки). Освещение образцов проводилось в условиях импульсного режима (100 $mW/см^2$) при потенциалах от -1000 mV до 0 mV (*vs.* 3M ХСЭ). [5]

Анализ циклических вольтамперограмм позволил установить область потенциалов, при которых возможно одновременное осаждения всех элементов Cu, Zn, Sn и Se (E ≤ -700 mV). Анализ данных РФА позволил установить, что полученные неотожженные прекурсорные пленки оказались аморфными, однако после отжига данных пленок на рентгенограммах (Рис.1, *(1)* – 5 мг, *(2)* – 10 мг, *(3)* – 20 мг, *(4)* – 30 мг и *(5)* – 50 мг)) наблюдались линии, характерные для CZTSe кестеритной фазы (решетка тетрагональная, I-42m). Линий примесных фаз не наблюдалось. Однофазность полученных образцов подтверждена методом КР-спектроскопии. Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что все прекурсорные пленки до отжига состоят из наночастиц размером порядка 50 нм, образующие конгломераты около 400-500 нм (Рис.2 (*а*)). После стадии дополнительного отжига в активной атмосфере селена происходит укрупнение наночастиц с образованием поликристаллической пленки (Рис.2 (*б*)).

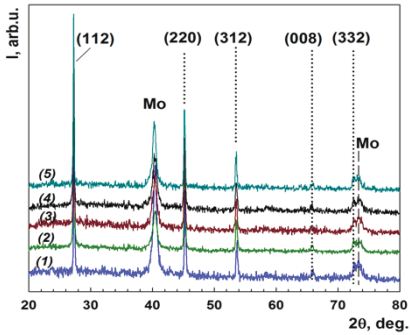


Рис.1. РФА для образцов Cu-Zn-Sn-Se, полученных при E= -700 mV с последующим отжигом в активной атмосфере Se.

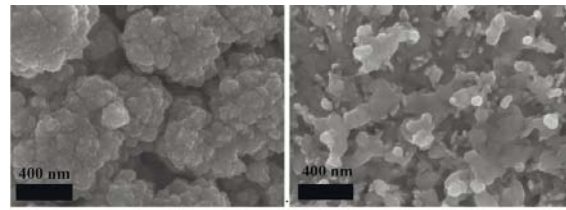


Рис. 2. Микрофотографии образцов CZTSe, полученных при E= -700 mV:
(а) до отжига и *(б)* после отжига в атмосфере Se.

Анализ спектров отражения в координатах $(ahv)^2$–hv позволил определить ширину запрещенной зоны (E_g) синтезированных образцов CZTSe. Так, для образцов CZTSe, отожженных с 5 и 10 мг кристаллического селена, ширина запрещенной зоны составила около 1.02 эВ. Для образцов, отожженных с 20 и 30 мг селена, значение ширины запрещенных зоны увеличивается до 1.10-1.12 эВ. Для образцов, отожженных со 100 мг селена значение E_g уменьшается до 0.94 эВ. Это согласуется с литературными данными. [5, 6]

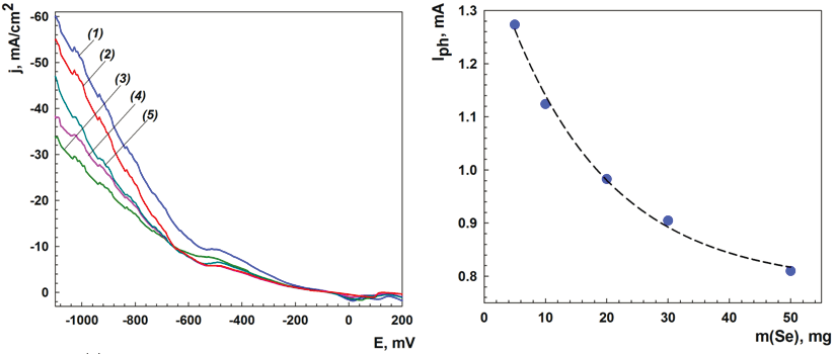


Рис. 3. *(а)* - Данные по фоточувствительности образцов CZTSe, отожженных с разным содержанием селена: *(1)* – 5 мг, *(2)* – 10 мг, *(3)* – 20 мг, *(4)* – 30 мг и *(5)* – 50 мг; *(б)* – Зависимость фототока от содержания кристаллического селена в реакторе.

На Рис. 3 представлены данные по фоточувствительности пленок CZTSe. Увеличение амплитуды фототока в катодной области потенциалов (Рис. 3 *(а)*) свидетельствует о *p*-типе проводимости синтезированных образцов. Из Рис. 3 *(б)* видно, что зависимость амплитуды фототока от массы селена в реакторе нелинейна и возрастает с уменьшением количества кристаллического Se в

реакторе. Поскольку фазовый состав пленок не менялся в зависимости от условий отжига, наблюдаемую тенденцию можно объяснить изменением дефектной структуры образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержки: РФФИ (грант № 13-08-00617), программы УМНИК (2014-2015 гг.).

Автор выражает признательность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Новикову Г.Ф., к.х.н. Гапановичу М.В, к.х.н. Колесниковой А.М., к.ф.-м..н. Дремовой Н.Н., н.с. Седловец Д.М.

Список использованной литературы:

[1] Schorr S. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011. V. 95. p. 1482 – 1488.
[2] J. Li, T et al. // Applied Surface Science. 2010. V.258, Iss.17. p. 6261 – 6265.
[3] Mitzin D.B et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011. V. 95. p. 1421 – 1436.
[4] W.Septina et al. // Electrochimica Acta. 2013. V.88. p. 436-442.
[5] S. M. Pawar et al. // Electrochimica Acta. 2010. V.55. P.4057.
[6] H. Katagiri et al. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. V.65. P.141.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ВВЕДЕНИИ НАНОПОРОШКОВ В ЗОНУ СВАРНОГО ШВА

Силкин А.А.

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, drfreezzze@gmail.com

Трубопроводные системы для транспортирования газа и нефтепродуктов - один из важнейших элементов топливно-энергетического комплекса страны. Многочисленные отказы на технологических трубопроводах, транспортирующих пожаровзрывоопасные продукты, приносят огромные убытки, приводят к локальным и общим загрязнениям окружающей среды, создают повышенный риск для персонала и населения. Особую остроту приобретает проблема надежности трубопроводов на Крайнем Севере, где из-за природно-климатических условий повышается вероятность внезапных разрушений трубопроводов, что может привести к катастрофическим последствиям в экономическом, техногенном, энергетическом и экологическом положении региона.

Одним из перспективных механизмов управления заданным уровнем свойств предложено введение нанодисперсных порошков в зону сварного соединения. Таким образом, целью работы явилось определение влияния нанодисперсных частиц TiN, TiCN, WC, Al_2O_3 (<100 нм) на структуру и свойства сварного соединения.

Для оценки влияния нанопорошков на структуру и свойства металла шва проводили сварку с введением порошков (табл. 1) в расплав сварочной ванны.

Таблица 1

Использованные модификаторы

Название соединения	Обозначение	Размер гранул порошка
Нитрид титана	TiN	<100 нм
Карбонитрид титана	TiCN	<100 нм
Карбид вольфрама	WC	<100 нм
Оксид алюминия	Al_2O_3	<100 нм
Никель	Ni	<50 мкм

В ходе работы были проведены исследования химического состава и микроструктуры, измерения твердости сварного шва и околошовной зоны, исследования результатов испытаний ударной вязкости и анализ поверхностей изломов.

Введение композиционных гранул, содержащих наноразмерные частицы TiN(<100 нм), TiCN(<100 нм), WC(<100 нм), Al_2O_3(<100 нм), WC(<100 нм) в зону сварки не вносит существенных изменений в набор морфологических форм структурно-фазовых составляющих металла шва. Однако, испытания механических свойств демонстрируют прирост ударной вязкости и твёрдости металла шва для образцов, модифицированных композиционными гранулами, содержащих наноразмерные частицы TiCN(<100 нм) и WC(<100 нм), что положительно сказывается на эксплуатационных характеристиках.

Выражение благодарности: Курганова Ю.А., д.т.н.; Кобернику Н.В., к.т.н.

Литература

1. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама /Г.Н. Соколов, А.С. Трошков, В.И. Лысак и др. // Физика и химия обработки материалов. − 2009. − № 6. − С 41-47.

2. Влияние нанодисперсных карбидов W и никеля на структуру и свойства наплавленного металла / Г.Н. Соколов, А.С. Трошков, В.И. Лысак и др. //Сварка и Диагностика. − 2011. − №3. − С.36-38.
3. Влияние наноразмерных порошков карбида вольфрама на структуру и свойства металла шва /А.А. Линник, А.С. Панкратов, Н.В. Коберник // Машиностроение. – 2013. - №6. – С.66-71.
4. Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова. Литые дисперсионно-упрочнённые алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение. Ульяновск: УлГТУ, 2012. – с. 295.
5. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов / Г.Г. Крушенко // Металлургия машиностроения – 2011. - №1. – С.20-24.

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ КАЧЕСТВЕННЫМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА С ДОБАВКАМИ НАНОУГЛЕРОДА

Симагин Д.Н.
Россия, Тамбовский государственный технический университет, dima@simagin.ru

Разработан процесс нанесения цинковых покрытий из электролита с добавками наноуглеродного материала «Таунит» с дополнительными операциями: добавление наноуглерода, распределение наноуглерода в электролите, подержание концентрации наноуглерода в электролите для увеличения коррозионной стойкости и равномерности покрытия.

При нанесении цинковых гальванических покрытий в электролит добавляются фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) – наноуглеродный материал, зарегистрированный под торговой маркой «Таунит», который производится в ООО «НаноТехЦентр УНТ «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы углеродного наноматериала микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок.

Агломерированные УНТ «Таунит» вводятся в виде порошка в раствор электролита цинкования. Уменьшение размеров агломератов и равномерное распределение их в объёме электролита осуществляется обработкой всего объёма электролита ультразвуком с помощью ультразвукового диспергатора ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц, интенсивность звука 786 Вт/см^2. Диспергирование производится в течение трёх минут.

Нанесение гальванического цинкового покрытия осуществляется с использованием процесса блестящего щелочного цинкатного цинкования Likonda ZnS-GE, разработанного в ООО «Гальванические технологии», г. Нижний Новгород. Процесс Likonda ZnS-GE предназначен для получения блестящих защитно-декоративных цинковых покрытий на стальных поверхностях.

Коррозионная стойкость нанесённых покрытий исследовалась с использованием потенциодинамического метода, который основан на снятии поляризационных кривых для металла, контактирующего с агрессивными средами, а также на последующем анализе этих кривых. Метод заключается в измерении зависимости плотности тока от навязываемого электродного потенциала, который изменяется с заданной скоростью (автоматическая развертка потенциала). Полученные поляризационные кривые представлены на рис. 1.

Анализ поляризационных кривых показал, что ток коррозии цинкового покрытия, полученного в присутствии 100 мг/л УНТ при плотности тока 3 А/дм^2 по сравнению с таковым покрытием, полученным без добавления УНТ, снижается в 4 раза.

Была проведена серия экспериментов по установлению зависимости значения критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» в электролите цинкования.

Толщина покрытия измерялась по ГОСТ 9.302-88 прибором неразрушающего контроля «Константа К5». На каждом образце толщина покрытия измерялась в узлах сетки с шагом 2 мм. После этого полученные данные обрабатывались построчно скользящим средним по трем точкам. Неравномерность R покрытия рассчитывалась по формуле:

$$R = \frac{1}{n+m}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}\frac{\delta_{ij}-\delta_{\min}}{\delta_{\min}}$$

Далее вычислялось среднее значение неравномерности по эксперименту. Результаты приведены на рис. 2.

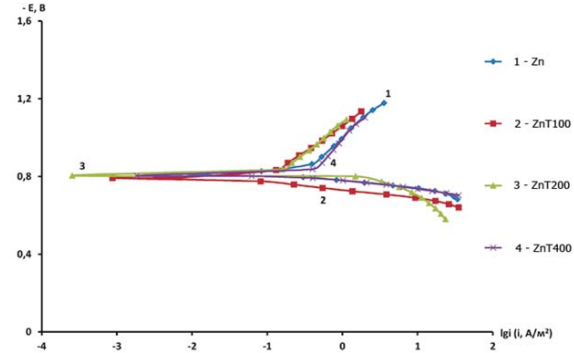


Рис 1. Поляризационные кривые для образцов из стали Ст3 с чистым цинковым покрытием (Zn) и цинковым покрытием при добавлении УНТ «Таунит» 100 мг/л (ZnT100), 200 мг/л (ZnT200) и цинковым покрытием с концентрацией УНТ 400 мг/л в электролите (ZnT400).

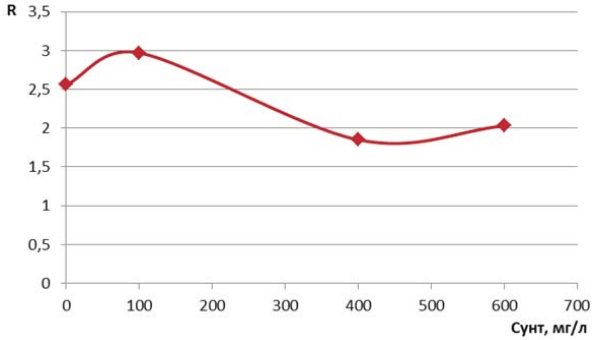


Рис 2. График зависимости критерия неравномерности R от концентрации УНТ «Таунит» в электролит

Наилучшая равномерности покрытия достигается при концентрации УНТ «Таунит» 400 мг/л.

В зависимости от цели повышения равномерности или повышения коррозионной стойкости, необходимо выбрать нужную концентрацию УНТ «Таунит» в электролите.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений» Тамбовского государственного технического университета Литовка Ю.В.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})2O_{4-\delta}$ НА ПОДЛОЖКАХ Si

Смирнова М.А.

Россия, Москва, Федеральное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, smirnova_macha1989@mail.ru

В докладе представлены результаты синтеза и исследований магнитных полупроводниковых пленок состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на подложках Si, а также результаты термодинамических расчетов, позволяющие проанализировать эффективность использования барьерных слоев SiO_2 и TiO_2 для создания гетероструктур с наиболее высокими функциональными характеристиками. Актуальность исследований связана с поиском гомогенных магнитных полупроводниковых материалов, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур и, в тоже время, совместимых с коммерческими подложками для устройств магнитоэлектроники [1].

Ранее, в работах [1-2], было показано, что порошкообразный твердый раствор состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой Кюри 430 К, а также величиной намагниченности насыщения/ M_S (~ 28 $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$), превышающей M_S для феррита $MgFe_2O_4$ (~23 А·м2·кг-1).

Синтез порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ включал в себя несколько этапов: приготовление водного раствора (окислитель - нитраты соответствующих металлов, восстановитель – лимонная кислота/глицин) его упаривание до образования геля, инициация окислительно-восстановительной реакции при ~ 200^0C и образование порошка. Для расчета необходимого соотношения окислителя и восстановителя использовался метод кислородного баланса.

Полученный порошок характеризовался аморфной структурой. Эксперименты показали, что его возможно закристаллизовать при 210^0C используя сочетание микроволновой и термической обработок.

Далее этот порошок использовался в качестве мишени для получения пленок на кремниевых подложках методом ионно-лучевого осаждения.

Исследования полученных пленок показали, что M_S закристаллизованной при 1173 К пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на Si (свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой) не сопоставима с M_S гомогенного порошка аналогичного состава [2]. Значение магнитного момента насыщения составляет 16 % от намагниченности насыщения объемного материала. Вероятно, низкие значения M_S пленки замещенного феррита обусловлены нежелательными процессами взаимодействия материала пленки и подложки на межфазной границе в условиях кристаллизации.

Анализ данных литературы [3] показал, что такого рода взаимодействия возможно избежать используя барьерные слои SiO_2 или TiO_2, которые наносятся на подложку Si перед нанесением пленки. При этом наиболее высокими функциональными характеристиками обладает гетероструктура $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}/Si$ с барьерным слоем SiO_2.

В тоже время выбор SiO_2 и TiO_2 в качестве буферных слоев в указанных выше работах не был обоснован.

В связи с этим в рамках данной работы был произведен термодинамический анализ возможных взаимодействий между материалом пленки и подложки, протекающих на межфазной границе в процессе кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2.

На рис. 1 представлен график изменения энергии Гиббса $\Delta G°_T$ реакций взаимодействия феррита состава $MgFe_2O_4$ с SiO_2 и TiO_2 при 298, 400, 600, 1000 и 1200 К.

$$MgFe_2O_4 + SiO_2 = MgSiO_3 + Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$MgFe_2O_4 + TiO_2 = MgTiO_3 + Fe_2O_3 \quad (2)$$

Выбор $MgFe_2O_4$ обусловлен отсутствием термодинамических данных для исследуемого нами твердого раствора состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$. Необходимые для расчетов справочные данные брали из [3].

Как следует из расчетных данных $\Delta G°_T$ реакции взаимодействия характеризуются отрицательными значениями величин в интервале 298 ÷1000 К, что свидетельствует о возможности протекания реакций между компонентами пленки и подложки. При этом возможность протекания реакции *1* выше по сравнению с реакцией *2*, т.е. барьерный слой TiO_2 является более эффективным по сравнению с SiO_2.

В тоже время следует отметить, что при анализе пленочных структур методы термодинамических расчетов равновесий имеют свои ограничения. Во-первых, имеющиеся термохимические данные слишком неполны. Во-вторых, они относятся обычно к чистым и стехиометрическим соединениям. В-третьих, фазовые равновесия предельно чувствительны к неопределенности в величине свободной энергии участвующих в реакциях фаз.

Для визуальной оценки стабильности межфазных границ были исследованы поперечные срезы исследуемых структур с помощью электронной микроскопии. РЭМ-изображение поперечного среза закристаллизованной пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ на Si свидетельствует о том, что в процессе отжига происходит взаимодействие пленки с подложкой с образованием, по-видимому, силицидов, состав которых не идентифицировался. Области взаимодействия приобретают каплеобразную форму, количество которых зависит, по-видимому, от времени кристаллизации.

РЭМ-изображение поперечного среза пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ с Si с буферным слоем TiO_2 показывает, что межфазная граница содержит отдельные участки поверхности наноразмерного уровня гладкости, не подверженные термической деградации, а также участки, на которых отчетливо видны нарушения буферного слоя. При этом, судя по измерению цвета, в образующихся полостях происходит взаимодействие пленки с подложкой.

По-видимому, это можно объяснить тем обстоятельством, что в процессе высокотемпературной (1173 К) кристаллизации гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}/TiO_2/Si$ вследствие больших напряжений, обусловленных значительными различиями коэффициентов термического расширения и

параметров решеток компонентов структуры, происходит локальное разрушение сплошного слоя TiO_2.

Анализ поперечных сечений закристаллизованной гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$ /SiO_2/Si показывает, что защитная пленка SiO_2 на межфазной границе является гладкой без дефектов и отслоений. По-видимому, процессы взаимодействия компонентов пленки и подложки на межфазной границе в этом случае минимизированы.

Такое стабильное состояние пленки, по-видимому, связана с тем, что в условиях повышенного давления кристаллизуется кубическая решетка SiO_2, удвоенный параметр которой в пределах 10% совпадает с параметром решетки исследуемых пленок.

Таким образом, при создании пленочных структур с востребованными функциональными свойствами состояние межфазной границы имеет определяющее значение. Исследования магнитных свойств и РЭМ–изображения полученных образцов показали, что для гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_{4-\delta}$/Si наиболее оптимальным вариантом является использование в качестве барьерного слоя SiO_2.

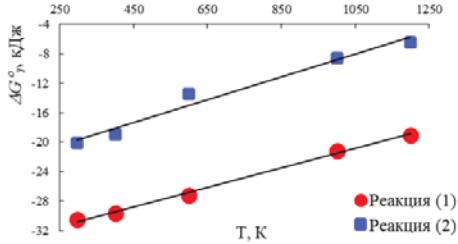


Рис. 1. График изменение ΔG°T реакций (1) и (2) в зависимости от температура

Выражение благодарности: Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Кецко Валерию Александровичу и консультанту к.ф.-м. н. Стогнию Александру Ивановичу.

Литература

[1] Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. // Успехи химии. 2012. № 5. С.458–475.

[2] А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 3. С. 490–496.

[3] В. А. Киреев Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / М.: Химия, 1970. – 520с.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА СТАЛЯХ ПОСЛЕ ИОННО-ВАКУУМНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Спрыгин Г.С.

Россия, ИМЕТ РАН, engaer@rambler.ru

Методы химико-термической обработки поверхностных слоев сталей являются одними из широко применяемых способов поверхностной обработки, позволяющих менять свойства поверхности, обеспечивая ее работоспособность в различных условиях эксплуатации. Одним из таких методов является вакуумная ионно-фазная обработка. Данный метод позволяет формировать широкий спектр внутренних зон и внешних покрытий различного функционального назначения, и применяется для обработки большого количества конструкционных материалов, в том числе сталей. Это является весьма важным и перспективным в свете применения стальных изделий в авиационной технике и машиностроении.

Обеспечение необходимого уровня эксплуатационных свойств при формировании модифицированных поверхностных слоев с помощью вакуумной ионно-плазменной обработки достигается путем изменения структуры под воздействием высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы.

Эффективность применения такой обработки является комплексной характеристикой и зависит не только от процесса и технологических возможностей применяемого оборудования, но и от подготовки поверхности изделия на всех этапах ее производства. Особенно важно удалить технологические загрязнения и оксидные слои в процессе очистки для получения чистой поверхности без дефектов, что впоследствии влияет на скорость диффузии и равномерность нанесения покрытий.

В настоящей работе методом количественного послойного анализа на спектрометре тлеющего разряда GDS 850A фирмы LECO проведено исследование образцов сталей 12Х18Н10Т и 36НХТЮ после технологического воздействия инструментов в процессе прокатки, а также после модифицирования поверхности ионным и электронным потоками из газовой плазмы.

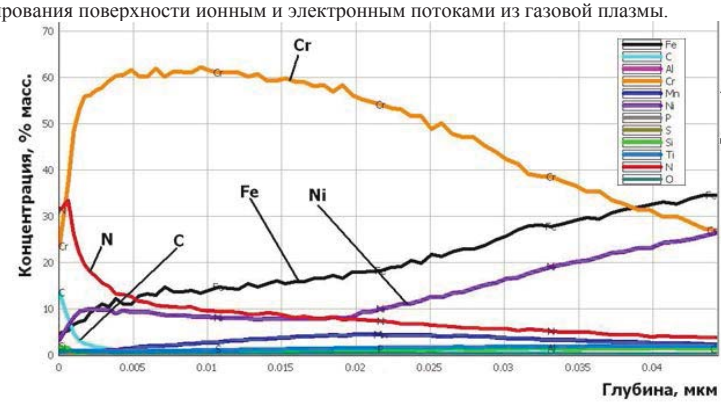


Рис. 1 – Влияние технологического воздействия электронного потока из газовой плазмы (70%Ar-30%N) в процессе модифицирования поверхностного слоя стали 36НХТЮ до глубины 0,045 мкм.

По результатам количественного послойного анализа обнаружено изменение концентрации лигирующих элементов (Cr, Ni) в приповерхностных слоях образцов, что в достаточной мере отразилось на изменении микротвердости и других свойствах.

Эффект перераспределения элементного состава в зависимости от технологических воздействий на обрабатываемую поверхность электронного и ионного потока из газовой плазмы, а также его влияние на взаимодействие с потоками металлической плазмы в процессах модифицирования при химико-термической обработке позволит создать механизмы формирования сложных композиционных поверхностных слоев с необходимым уровнем функциональных свойств.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу, д.т.н. Л.М. Петрову, а также совместному коллективу лаборатории диагностики материалов ИМЕТ РАН и лаборатории вакуумных ионно-плазменных покрытий ОАО «НИАТ».

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ Al_2O_3, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Степнов А.А.

Россия, ОАО НПО «Магнетон», stepnov86@mail.ru

В настоящее время для выращивания монокристаллических заготовок магнитов используются керамические формы из чистого оксида алюминия (корунда). Обычно они имеют форму тонкостенных трубок или прямоугольных профилей различных размеров. Данные формы должны обладать высокой температурной и механической стойкостью при температурах около 1800° С, а так же высокой теплопроводностью.

Основным способом изготовления данных форм является плазменное напыление корунда на металлическую оправку с последующим спеканием форм при температуре 1230-1250° С в течении 1 часа. Спекание необходимо для повышения плотности напылённого материала и обеспечения механической прочности форм. Однако, при их спекании более половины форм трескается и уходит в брак, причиной которого ранее считалась неравномерная толщина форм.

На рис. 1 показана цепочка полиморфных превращений глинозёма (γ-Al_2O_3) в корунд (α-Al_2O_3). При этом часть литературных источников указывают, что это превращение необратимо и происходит с выделением тепла и изменением объёма на 14,3% в течение нескольких минут после превышения температуры 1200° С на 10 – 15° С.[1]

$$\gamma\ Al_2O_3 \xrightarrow{850^\circ C} \delta\ Al_2O_3 \xrightarrow{1050^\circ C} \theta\ Al_2O_3 \xrightarrow{1200^\circ C} \alpha\ Al_2O_3$$

Рис. 1. Схема полиморфных превращений Al_2O_3

Целью данной работы было исследование и оптимизация технологии изготовления керамических форм методом плазменного напыления. В качестве исходных материалов для изготовления форм использовали порошки чистого электрокорунда и порошки глинозёма марки Г-00.

Как известно порошок электрокорунда представляет собой α – фазу оксида алюминия стабильно существующую в диапазоне температур до 2040° С. Эту фазу получают высокотемпературной обработкой глинозёма. Как видно из таблицы 1 промышленный глинозём представляет собой смесь различных фаз оксида алюминия.

Таблица 1

Фазовый состав исходных материалов и керамических форм до спекания

Образец	Фазовый состав, % масс.				Примечание
	γ – Al2O3	δ - Al2O3	θ - Al2O3	α - Al2O3	
1	-	-	-	99.8 ± 0.2	исходный материал (электрокорунд 25А)
2	64,4 ± 0,3	27,0 ± 0,3	-	8,6 ± 0.1	после напыления (электрокорунд 25А)
3	12,4 ± 0,4	28,2 ± 0,4	17,6 ± 0,2	41,8 ± 0,2	исходный материал (глинозём Г-00)
4	61,9 ± 0,3	21,2 ± 0.2	0,6 ± 0.1	16,3 ± 0,1	после напыления (глинозём Г-00)

Проведённый количественный рентгенофазовый анализ материала напылённых керамических форм показал, что большая часть оксида алюминия напылённых не спеченных форм в обоих случаях находится не в виде α – фазы в отличие от исходного материала, а в виде γ и δ фаз (таблица 1).

Хотя именно α - фаза является самой стабильной, и простой нагрев корунда даже до температуры плавления 2044° С не должен приводить ни к каким фазовым изменениям в нём.[2] Обращает на себя внимание так же тот факт, что в образцах полученных из глинозёма содержание альфа фазы в 2 раза выше чем в образцах полученных из электрокорунда. Это в свою очередь будет влиять на величину усадки при спекании и как следствие на выход годных изделий т.к. имеющаяся разница в плотности фаз (более 15 %) приводит к тому, что при последующем спекании происходящие фазовые превращения вызывают коробление и разрушение керамической формы вследствие изменения объёма материала.

На рис.2 представлены результаты эксперимента по определению зависимости фазового состава (С) материала напылённых форм из Al2O3 от температуры спекания (Тс) при продолжительности спекания 1 час. При этом было обнаружено, что температуры фазовых превращений в оксиде алюминия в зависимости от используемых исходных материалов значительно различаются. Так например в образцах изготовленных из электрокорунда в интервале температур 1100 – 1200° С содержание альфа фазы достигает почти 90%, в то время как в образцах из глинозёма при тех же температурах – 40 %.

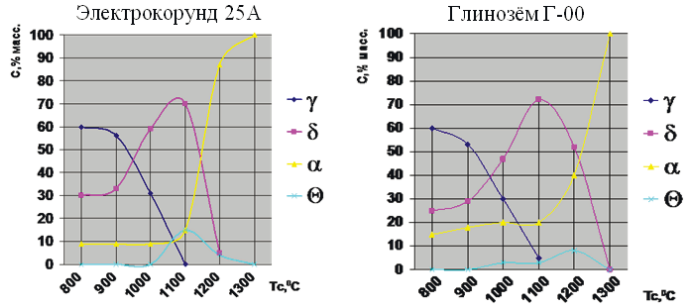


Рис. 2. Зависимость фазового состава (С) материала керамических форм от температуры спекания (Тс)

Выводы:

- при плазменном напылении электрокорунда содержание основной фазы (α - Al2O3) падает в 11 – 12 раз;

- при плазменном напылении глинозёма Г – 00 содержание α – фазы в напылённом материале в два раза выше чем в напылённом материале из электрокорунда 25А.

- основной причиной появления трещин при спекании напыленной керамики является происходящие в ней полиморфные превращения.

А главное при замене электрокорунда 25А на глинозём Г – 00 себестоимость изготовления керамических форм снижается на 40 – 50 % т.к. стоимость глинозёма более чем в 3 раза ниже стоимости электрокорунда.

Научный руководитель работы - Беляев Игорь Васильевич.

Список литературы.

[1] Борисова А.Л., Адеева Л.И., Сладкова В.Н., Фазовые превращения в газотермических покрытиях из оксида алюминия//Автоматическая сварка. – 1997. - №10. – С. 26 – 32.

[2] Стрелов К.К., Мамыкин П.С., «Технология огнеупоров», издание третье, Москва, «Металлургия» 1978 год.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЙ

Стручков Н.Ф.

Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
struchkov_n@rambler.ru

Введение. Для восстановления изношенных деталей техники широко применяется метод электродуговой металлизации порошковыми проволоками. При применении определенных режимов металлизации можно получить покрытия с заданными физико-механическими свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров электродуговой металлизации на микроструктуру и микротвердость напыленных покрытий из порошковых проволок.

Методика экспериментальных исследований. В работе проведены исследования микрострутуры и микротвердости газотермических покрытий, полученных электродуговой металлизацией порошковой проволоки, разработки Института физико-технических проблем Севера СО РАН (ИФТПС) с тугоплавкими добавками Al_2O_3. Покрытия были получены на установке ЭДУ-500 разработки НПП «Веха-1» (г. Комсомольск-на-Амуре) при различных технологических режимах электродуговой металлизации (табл.1).

Таблица 1

Технологические режимы нанесенных покрытий

№	U, В	I, А	L, мм
1	30	220-250	130
2	30	250-280	130
3	30	280-300	130
4	35	220-250	130
5	35	250-280	130
6	35	280-300	130
7	40	220-250	130
8	40	250-280	130
9	40	280-300	130

Исследование микроструктуры проведена на оптических микроскопах «Neophot-32» и «Axio Observer», микротвердость измерена на ПМТ-3М при нагрузке на индентор 100г.

Обсуждение результатов. При электродуговой металлизации формирование покрытия происходит наложением расплавленных частиц, состоящих из фаз оболочки и порошковой набивки. При напылении различными режимами электродуговой металлизации не наблюдается существенной разницы в формировании структуры покрытия. На рис.1 показаны фотографии микроструктуры покрытий, полученных при режимах №2, №6 и №8. Как видно, тугоплавкие компоненты порошкового материала выделяются в виде отдельных нерасплавленных частиц, все покрытия характеризуются неоднородной микроструктурой, сечения частиц имеют преимущественно лентообразный изогнутый вид. В покрытиях видны темные прослойки между светлыми металлическими слоями, которые из ранее проведенных исследований были идентифицированы как окисные пленки [1].

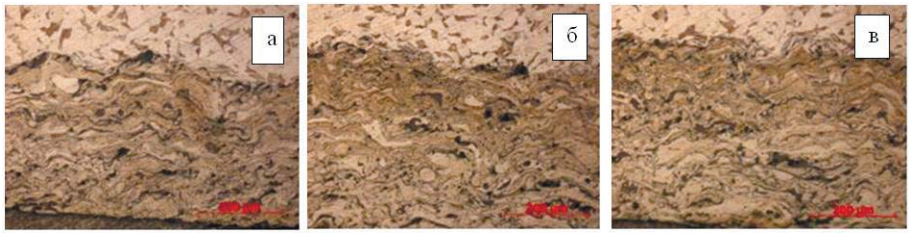


Рис.1. Микроструктура покрытий: а) режим №2; б) режим №6; в) режим №8.

Для исследования микротвердости покрытий было условное разделение структуры на 3 фазы: 1 фаза – светлая, 2 фаза – серая, 3 фаза – темная. На рис. 2 показана гистограмма средних значений микротвердости фаз всех покрытий.

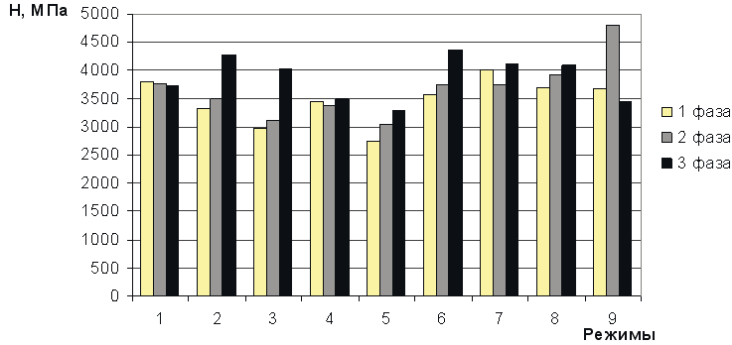


Рис.2. Средние значения микротвердости условных фаз покрытий.

Как видно из гистограммы значение микротвердости покрытий для всех режимов лежит в интервале от 3000 МПа до 4800 МПа. При низких значениях напряжения (30В) наблюдается понижение микротвердости с увеличением силы тока, а при значении напряжения 35В, микротвердость с увеличением силы тока сначала уменьшается, а потом повышается. Стабильные и высокие значения достигаются при напряжении в 40В, а также при высоких значениях силы тока – 250-300А. Следует заметить, что при самых низких значениях напряжения (30В) и силы тока (220-250А) наблюдается минимальный разброс значений по фазам и относительно высокое значение микротвердости. При сочетании минимального значения напряжения и силы тока с средними или максимальными, наблюдается повышенный разброс и относительное снижение значений микротвердости фаз.

Заключение. Таким образом, по результатам проведенных исследований выявлено, что на формирование структуры покрытия технологические режимы электродуговой металлизации существенно не влияют, при всех режимах имеют характерную структуру напыленного покрытия. Показано, что высокие и относительно стабильные значения микротвердости достигаются при напряжении 40В и при силе тока 220-280А.

Литература

1. Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Федоров М.В., Яковлева С.П. Состав, структура и свойства газотермических покрытий из порошковых проволок и их влияние на процессы изнашивания при трении скольжения // Физическая мезомеханика. – 2007. – №4. – С. 97-105

Выражение благодарности. Выражаю искренную благодарность своему научному руководителю, заведующему сектором 4.1. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН, в.н.с., к.т.н. Винокурову Геннадию Георгиевичу.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

Суровая В.Э.

Россия, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, sur.vik@mail.ru

В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях висмута различной толщины (d = 3 – 77 нм) в зависимости от времени (τ = 0,05 – 90 мин) теплового воздействия при T = 673 К.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3 – 77 нм) пленок висмута на подложки из стекла (ГОСТ 9284 – 59), используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок висмута определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (T = 673 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка-3П».

Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Измерения фото-ЭДС ($U_Ф$) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами висмута, оксида висмута (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термообработки в интервале давлений ($P = 1{,}3 \cdot 10^{5} – 1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина.

При анализе оптических свойств наноразмерных пленок висмута до, в процессе и после термической обработки образцов в атмосферных условиях при T = 673 К, было установлено, что спектры поглощения, отражения и масса образов зависят от первоначальной толщины пленок висмута и времени термообработки. Наряду с уменьшением в интервале λ = 330…1100 нм и увеличением в диапазоне λ = 300…330 нм значений оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества (рис.1).

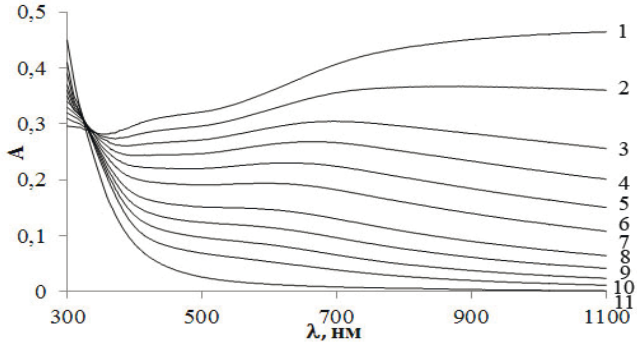


Рис. 1 Спектры поглощения пленок висмута толщиной (d = 39 нм) до (1) и после предварительной термической обработки при T = 673 К: 2 – 1 с, 3 – 3 с, 4 – 5 с, 5 – 10 с, 6 – 15 с, 7 – 30 с, 8 – 1 мин, 9 – 2 мин, 10 – 3 мин, 11 – 25 мин.

Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при λ ≈ 387 нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет E ≈ 3,2 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида висмута (III). Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок висмута основным продуктом взаимодействия их с кислородом окружающей среды является оксид висмута (III). Кроме того, было установлено, что по мере увеличения толщины пленок висмута (вплоть до 77 нм) при T=673 К, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне.

Используя результаты гравиметрических исследований, измерений спектров поглощения и отражения пленок висмута до и после термической обработки образцов при T=673К, были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$. Степень термического превращения пленок висмута зависит от первоначальной толщины и времени термической обработки. С уменьшением толщины пленок висмута наблюдается увеличение степени термического превращения.

В зависимости от первоначальной толщины пленок висмута и времени термической обработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках (табл.1): обратного логарифмического $(K/\alpha = B - \lg\tau)$, кубического $(a^3 = K\tau + B)$ и логарифмического $(a = K\lg(B\tau + 1))$ законов, где К – константа скорости формирования оксида висмута (III), А и В – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. По мере увеличения толщины пленок висмута наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Таблица 1

Зависимость продолжительности обратного логарифмического, кубического, логарифмического участков от толщины пленок висмута в процессе термической обработки (Т = 673 К).

d,нм	9	27	39	55	77
$K/\alpha = B - \lg\tau$	___	0 – 4с	0 – 4с	0 – 5с	0 – 5с
	___	___	4 – 30с	5 – 30с	5 – 1мин
$\alpha^3 = K\tau + B$	0 – 5с	4 – 10с	30с – 2мин	30с – 3мин	1 – 3,5мин
	5с – 1мин	10с – 3мин	2 – 4мин	3 – 5мин	3,5 – 5мин
$\alpha = K\lg(B\tau+1)$	1 – 5мин	3 – 20мин	4 – 40мин	5 – 60мин	5 – 90мин

В том случае, когда толщина пленки Bi_2O_3 менее 5 нм электрическое поле на контакте Bi – Bi_2O_3 (напряженность электрического поля составляет ~ 10^6 В/см) способно вырывать ионы Bi^{3+} из металла и перемещать их через слой оксида висмута (III). При этом скорость роста пленки определяется скоростью вырывания ионов Bi^{3+} из металла, а экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках обратного логарифмического закона.

Образующийся в процессе получения и термической обработки пленок висмута слой оксида висмута (III) будет препятствовать перемещению катионных вакансий от поверхности Bi_2O_3 к границе контакта Bi – Bi_2O_3 и, таким образом, тормозить взаимодействие висмута с кислородом. Одним из условий, характеризующих способность оксида висмута (III) тормозить процесс взаимодействия, является сплошность оксидной пленки. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для висмута составляет 1,23, следует ожидать образования сплошной оксидной пленки.

При дальнейшем увеличении времени термообработки, а также толщины пленок Bi, скорость роста оксида висмута (III) будет определяться скоростью диффузии катионных вакансий через слой оксида висмута к границе контакта Bi – Bi_2O_3, дальнейший рост которой будет замедляться по мере увеличения толщины пленки Bi_2O_3, а кинетические кривые удовлетворительно описываться в рамках кубического и логарифмического законов.

Кроме того, скорость диффузии катионных вакансий, в свою очередь, будет пропорциональна напряженности электрического поля. Ионы кислорода (O^{2-}) в приповерхностной области оксида висмута (III) создают новые узлы. Вследствие этого в приповерхностной области Bi_2O_3 появляется недостаток занятых катионами узлов кристаллической решетки, т. е. формируются катионные вакансии ($V_к^{3-}$), наличие которых облегчает перемещение катионов Bi^{3+} от металла к внешней поверхности формируемой системы Bi – Bi_2O_3. При этом, для оксидов, у которых основными носителями заряда являются дырки, может быть реализован кубический и логарифмический законы роста тонких пленок (оксид висмута – полупроводник *p*-типа).

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок висмута были измерены $U_Ф$ систем Bi – Bi_2O_3 и КРП для пленок Bi, Bi_2O_3. Из анализа результатов измерений КРП было установлено, что в области контакта Bi – Bi_2O_3 (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает запорный электрический слой. Полярность $U_Ф$ соответствует положительному знаку со стороны оксида висмута (III). Генерация $U_Ф$ прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок висмута гетеросистем Bi – Bi_2O_3, переходы носителей заряда на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рис.1) и отражения, а также кинетических кривых степени превращения.

Выражение благодарности. Выражаю благодарность научным руководителям к.х.н., доценту Бугерко Л.Н., д.х.н., профессору Суровому Э.П., д.х.н., профессору Черкасовой Т.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЁНОК FeZrN И FeTiB, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ С НАГРЕВОМ МИШЕНИ

Теджетов В.А.

Россия, ИМЕТ РАН, velmurad@yandex.ru

В работе методом рентгеновского анализа исследовано фазово-структурное состояние плёнок составов $Fe_{90-43}Zr_{2-35}N_{1-12}$ и $Fe_{54-99}Ti_{14-0,5}B_{29-0,5}$, полученных методом реактивного (DC) магнетронного напыления с нагревом мишеней $FeZr_X$ (X=2.4, 5.3 и 13.4 масс. %) и Fe-$(TiB_2)_X$ (X=2÷37 масс. %) на стеклянные подложки в атмосфере Ar, Ar+5%N_2 и Ar+15%N_2. Исследована эволюция фазово-структурного состояния плёнок в процессе одночасового отжига при температурах 300, 400, 500 и 600ºC.

Исследования проводились 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 величины ОКР (размер зерна), использовалась среда Origin 7.5.

Пленки FeZrN. В зависимости от содержания Zr, по результатам качественного рентгеновского анализа, в пленках образуются ферромагнитные фазы – пересыщенный твердый раствор Zr и N в α-Fe с ОЦК кристаллической решеткой и Fe_4N; и неферромагнитные – ГЦК ZrN и ГЦК ZrO_2 (рис. 1, табл. 1). В пленках (VI,VII, рис.1), содержащих 3 и 9 ат.% Zr, полученных при напылении в газовой среде Ar+5 об.% N_2, формируется нанокристаллическая ферромагнитная фаза – пересыщенный ОЦК твердый раствор N и Zr в α-Fe, с размером зерна в пределах 2÷8 нм, а при напылении в газовой атмосфере Ar+15 об.% N_2 (пленки IV,V,VIII, рис.1), дополнительно формируются нитридные фазы – Fe_4N или Fe_4N+Fe_3N с размером зерна 5÷9 нм.

В пленках (I), содержащих 3 ат.% Zr, практически, при отсутствии азота, но с высоким содержанием “загрязняющего” кислорода, попадающего в процессе напыления в Ar, формируется нанокристаллическая структура, представленная ферромагнитной фазой α-Fe с размером зерна ~ 28 нм и оксидной фазой ZrO_2 с ГЦК кристаллической решёткой и размером зерна 3÷5 нм.

В пленках, содержащих ~34 ат.% Zr, (II, III, рис.1), полученных в газовых средах Ar и Ar+15об.% N_2, формируются, соответственно, рентгеноаморфная и смешанная структура, состоящая из рентгеноаморфной и нанокристаллической ГЦК ZrN, с размером зерна ~ 5 нм, фаз. Цирконий, при содержании в плёнках в количестве 34 ат.%, является сильным аморфизатором α-Fe.

Показано, что размер зерна формирующейся в плёнках ферромагнитной ОЦК фазы уменьшается в зависимости от фазового состава плёнки в ряду: α-Fe+ZrO_2 → α-Fe(Zr,N) → α-Fe(Zr,N) + Fe_4N/(Fe_4N+Fe_3N), что является косвенным свидетельством действия механизма твёрдорастворного (цирконием и азотом) и дисперсного (нитридами железа) упрочнения α-Fe.

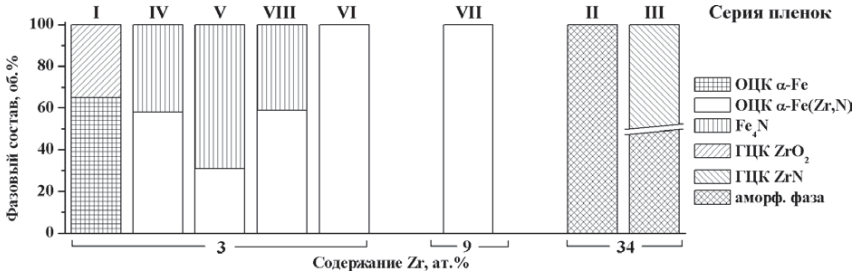


Рис. 1. Фазовый состав пленок FeZrN

Пленки FeTiB. В плёнках, содержащих менее 4 ат.% Ti и менее 8 ат.% B, формируется нанокристаллическая структура, представленная твердым раствором Ti и B в α-Fe с ОЦК кристаллической решеткой (табл. 1). По мере увеличения содержания Ti и B в этих плёнках увеличиваются период решётки и микродеформация фазы на основе α-Fe и уменьшается размер зерна, что является следствием твёрдорастворного легирования титаном и бором α-Fe. В пленках, содержащих ≥6 ат.% Ti и ≥15 ат.% B, формируется рентгеноаморфная структура, дифрактограмма которой центрирована по линиям α-Fe.

Таблица 1

Фазовый состав и структура исследованных плёнок по данным рентгеновской дифракции

Серия пленок	Содержание легир. элементов в плёнке, ат.%	Фазовый состав (об.% фазы)	Размер зерна D, нм	Микродеформация $<\varepsilon>$, %	Параметр кристаллической решетки фазы, Å
I	Zr=3, N=2, O=14	ОЦК α-Fe (65)	28,4	0,12	2,866
		ГЦК-ZrO_{2-x} (35)	2,9	0,88	5,019
II	Zr=33, N=1, O=4	аморф. фаза	Галодиффузный спектр		
III	Zr=35, N=12, O=10	аморф. фаза	Галодиффузный спектр		
		ГЦК-ZrN	5,2	0,18	4,582
IV	Zr=4, N=7, O=3	ОЦК α-Fe (N,Zr) (58)	2,0	0,07	2,915
		Fe_4N (42)	5,5	0,75	3,788
V	Zr=2, N=7, O=3	ОЦК α-Fe(Zr,N) (31)	4,5	0,13	2,882
		Fe_4N (64)	7,6	0,14	3,828
		Fe_3N (5)	9,1	0,61	4,682/4,327
VI	Zr=3, N=5, O=2	ОЦК α-Fe(Zr,N) (100)	13,6	0,25	2,902
VII	Zr=9, N=7, O=9	ОЦК α-Fe(Zr,N) (100)	3,5	0,17	2,900
VIII	Zr=3, N=6, O=8	ОЦК α-Fe(Zr,N) (57)	7,5	0,01	2,884
		Fe_4N (43)	8,1	0,24	3,827
IX	Ti=2, B=2, O=2	ОЦК α-Fe (100)	24,4	0,25	2,867
X	Ti=1, B=1, O=2	ОЦК α-Fe(Ti,B) (100)	35,5	0,24	2,872
XI	Ti=1, B=1, O=2	ОЦК α-Fe(Ti,B) (100)	34,1	0,21	2,877
XII	Ti=4, B=8, O=2	ОЦК α-Fe(Ti,B) (100)	11,9	0,44	2,882
XIII	Ti=6, B=15, O=3	аморф. фаза	6,5	4,96	2,934
XIV	Ti=14, B=29, O=2	аморф. фаза	Галодиффузный спектр		

Установлено, что фазово-структурное состояние во всех исследованных плёнках определяется конкуренцией термодинамики и закона действующих масс. Фазовый состав и параметры тонкой структуры пленок определяются химическим составом плёнок, при этом, значительное влияние на формирующийся фазовый состав оказывает примесный кислород.

Выражаю благодарность своему научному руководителю проф., д.ф.м.н. Шефтель Е.Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00116а) и Научной школы РФ (НШ-6207.2014.3).

МИКРОТВЕРДОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(SiO_2)_{100-x}$, и $Co_x(CaF_2)_{100-x}$

Трегубов И.М.

Россия, Воронежский государственный технический университет, ilia.tregybov@mail.ru

Проведено исследование микротвердости тонкопленочных нанокомпозиционных покрытий $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(SiO_2)_{100-x}$, и $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ в широком интервале концентраций металлической фазы ($30 \le x$ ат. $\% \le 95$).

Образцы нанокомпозитных покрытий были получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Совместное осаждение компонент материала производилось на ситалловые (СТ-50) подложки, на поверхности которых, в результате процессов самоорганизации, происходило формирование двухфазной структуры. Химический состав образцов контролировался рентгеновским электронно-зондовым микроанализом. Толщина полученных покрытий составляла ~ 6 ÷ 8 мкм. Исследование структуры композитов производилось на более тонких образцах (600 – 800 А), напыленных на монокристаллы NaCl, с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 20F S TWIN. Измерение микротвердости нанокомпозитов нанесенных на ситалловые подложки осуществлялось на приборе ПМТ-3М при нагрузке 0,245 Н и 0,49 Н с использованием индентора Кнупа.

В соответствии с ПЭМ все композиты на основе кобальта были наногранулированными с небольшими отличиями друг от друга. Сравнительное изучение структуры массивных образцов композитов, утоненных в поперечном направлении и тонких образцов для ПЭМ в планарном направлении, имеющих одинаковые концентрации металлической фазы показало, что нанокомпозит имеет изотропную гранулированную структуру. Анализ электронограмм показывает, что в композитах присутствуют две фазы: кобальт и диэлектрик. Фаза кобальта во всех случаях кристаллическая. Структуры

оксидных фаз являются аморфными, а структура диэлектрика CaF_2 - кристаллической - на электронограмме присутствуют четкие дифракционные кольца от фазы CaF_2.

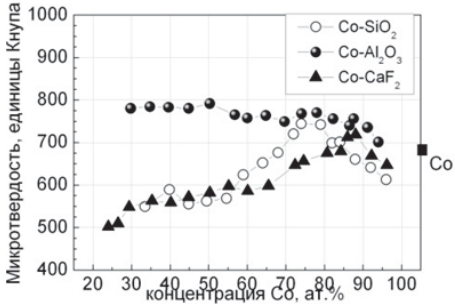


Рис. 1. Концентрационная зависимость микротвердости нанокомпозитов $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(SiO_2)_{100-x}$, $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ в единицах Кнупа при нагрузке на индентор 0,294Н; ■ – значение микротвердости пленки, напыленной из чистого Со

Установлено, что в данных нанокомпозитах качественно выполняется «закон смесей»: микротвердость в системах $Co_x(SiO_2)_{100-x}$, и $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ увеличивается с ростом концентрации кобальта, в то время как в композитах $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$ микротвердость практически не меняется. Установлено, что максимум микротвердости в области 75 – 85 ат.% металлической фазы, обнаруженный в системах на основе железа, имеет место в композитах $Co_x(SiO_2)_{100-x}$ и $Co_x(CaF_2)_{100-x}$ и отсутствует в $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$, хотя морфологически системы $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ и $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$ практически идентичны.

Было предположено, что упрочняющие свойства диэлектрической фазы оптимальны в том случае, когда её состав соответствует стехиометрии. Известно, что при напылении оксидных (фторидных) диэлектриков в чистом аргоне формируются нестехиометричные по кислороду (фтору) соединения. Предполагается, что, если избыточный элемент диэлектрика (в нашем случае Si, Al или Ca) может растворяться в металлической фазе композита и диэлектрическая фаза становиться стехиометричной, должен наблюдаться упрочняющий эффект. Анализ бинарных фазовых диаграмм показал, что в тех системах, где наблюдается эффект упрочнения, растворимость избыточного элемента диэлектрика в металлической фазе существует (то есть Si и Ca растворяются в Co). При этом растворимость Al в Co отсутствует.

Научный руководитель работы - Стогней О.В.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Тырышкина Л.Е.

Россия, Сибирский федеральный университе, l-tyryshkina@mail.ru

Электролитическое меднение широко применяется в различных отраслях промышленности для повышения электропроводности покрываемой поверхности, для подготовки изделия к нанесению многослойного покрытия, а также в декоративных и других целях. Известно, что использование высокодисперсных добавок (в том числе наноалмазов детонационного синтеза) в электролитах меднения приводит к изменению свойств получаемых композиционных покрытий, включая улучшение их механических и физических характеристик. Ранее нами сообщалось, что добавление наноалмазов технологических партий, соответствующих ТУ 3974-001-10172699-94, в универсальный сернокислый электролит приводит к уменьшению пористости получаемых образцов медь-алмазных покрытий, что актуально для всех областей их применения. Среднее число макропор по данным таблицы 1 для медных покрытий составляет ~ 51 пора, для покрытий с наноалмазами 26 пор (на 100 $см^2$ контролируемой поверхности).

Таблица 1

Данные по пористости медных покрытий

Вид покрытия	Количество пор (на 100 $см^2$), шт				
Медное	50	53	51	49	50
Медь-алмазное	27	25	26	25	25

Данные об уменьшении пористости гальванических покрытий при введении в электролит наноалмазов согласуются с литературными данными, в которых факт объясняется наличием помех, создаваемых наночастицами алмаза перемещению дислокации в плоскости скольжения. Также предыдущими исследованиями было показано, что удельного электрического сопротивления образцов медных покрытий с наноалмазами уменьшается по сравнению с образцами без добавок. Было высказано предположение, что при низком содержании наноалмазов в покрытии (0,1 мас. %) понижение пористости превалирует над характерным влиянием примесей на проводимость металлов.

Данное предположение проверяли, используя уравнение Бальшина: $\rho_k = \rho_{изм}(1-\theta)^{3/2}$ (ρ_k – сопротивление компактного образца, имеющего границы раздела между частицами, но не имеющего пор; $\rho_{изм}$ – измеренное удельное сопротивление покрытий; θ – пористость покрытия), применяемое, в том числе для медных покрытий. Пористость рассчитывали, исходя из данных о толщинах покрытий, измеренных с помощью микрометра и рассчитанных по массе покрытия и его площади (таблица 2).

Таблица 2

Данные для расчета сопротивления компактного образца, имеющего границы раздела между частицами, но не имеющего пор

Вид покрытия	Толщина покрытия, мкм		Пористость покрытия	
	микрометр	гравиметрия	θ	$(1-\theta)^{3/2}$
Медное	13	12,2	0,058	0,914
	14	13,2	0,056	0,917
	13	12,3	0,056	0,917
	15	14,1	0,058	0,914
Медь-алмазное	14	13,4	0,038	0,944
	15	14,5	0,036	0,946
	14	13,5	0,037	0,945
	13	12,5	0,038	0,944

Полученные результаты показали практическое совпадение величин ρ_k сопротивлений компактных образцов медных покрытий и покрытий с наноалмазами. Следовательно, с учетом близости структуры образцов можно заключить, что причиной некоторого уменьшения сопротивления покрытий с наноалмазами является уменьшение их пористости.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д-ру техн. наук, доценту Чигановой Галине Александровне за помощь при обсуждении полученных результатов.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТОМЯГКИХ ПЛЁНОК $Fe_{77}Zr_7N_{16}$ С НАВЕДЁННОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

Харин Е.В.

Россия, ИМЕТ РАН, harin-eugene@ya.ru

В настоящее время большое внимание исследователей направлено на создание магнитно-мягких плёнок для высокочастотных применений. Помимо высокой намагниченности насыщения M_S , низкой коэрцитивной силы H_C, такие плёнки должны иметь высокие значения магнитной проницаемости на высоких частотах, вплоть до ГГц интервала. В этой связи, важной характеристикой магнитно-мягких плёнок является наведённая одноосная магнитная анизотропия в плоскости плёнки H_k, от которой зависит значение частоты естественного ферромагнитного резонанса (еФМР) $f_{еФМР} \sim (M_S H_k)^{1/2}$. Поле H_k в плёнках может быть сформировано, в частности, напылением плёнок под углом к плоскости подложек. При этом представляет интерес рассмотреть поведение нанокристаллического ферромагнитного материала в условиях сосуществования наведённой анизотропии и изотропной магнитной структуры. Магнитные свойства нанокристаллических ферромагнетиков объяснены в рамках модели случайной магнитной анизотропии [1,2]: при размере ферромагнитного зерна $2R_C$ меньше длины обменного взаимодействия R_L, локальная (внутризеренная) эффективная энергия магнитной анизотропии K становится подавленной на масштабе R_L, что вызывает образование стохастических магнитных доменов размером $2R_L$, свойства которых определяют поведение материала во внешнем магнитном поле.

В настоящей работе приведены результаты исследования полученных наклонным магнетронным напылением плёнок Fe-Zr-N, характеризующихся сочетанием высокой намагниченности насыщения M_S, низкой коэрцитивной силы H_C и высокой термической

стабильности [3]. Анализируется влияние угла падения ионного потока относительно подложки на статические магнитные свойства, локальную и макроскопическую магнитные структуры пленки.

Изучаемые плёнки получены высокочастотным реактивным магнетронным распылением литой мишени $Fe_{95}Zr_5$ на подложки из аморфного SiO_2 и многослойные подложки $Si/SiO_2/Si_3N_4$ (Si ориентировки 001 + аморфный SiO_2-0,4 мкм + Si_3N_4-0,16 мкм – верхний слой). Давление остаточной атмосферы в распылительной камере $\sim 5\cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Давление смеси рабочего газа Ar + 10% N_2 $\sim 4\cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Скорость роста плёнок ~0,5 нм/с. Толщины полученных плёнок ~0,5 мкм. Плёнки были осаждены под наклоном с углами 0°, 10°, 20° и 30° относительно перпендикуляра к подложке (углы падения). Исследованные плёнки отожжены в вакууме $\sim 5\cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. при 400°C и 500°C в течение 1 часа. Химический состав плёнок в исходном состоянии и после отжигов определён на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа EDAX. Средний химический состав плёнок в исходном состоянии равен Fe – 77±2 ат.%, Zr –7±1 ат.%, N – 16±1 ат.% и не изменяется при отжигах. По данным рентгеновской дифракции плёнки на подложках SiO_2 содержат одну нанокристаллическую фазу α-Fe, сильно пересыщенную N и Zr, с размером зерна $2R_C$ 2-4 нм в исходном состоянии и 2-9 нм после отжигов. Плёнки на подложках $Si/SiO_2/Si_3N_4$ отличаются от вышеописанных только тем, что в исходном состоянии кроме α-Fe содержат 12-32 об.% ZrN. Статические магнитные свойства измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Локальная и макроскопическая магнитные структуры оценены методом корреляционной магнитометрии [2].

В состоянии после напыления плёнки имеют намагниченность насыщения M_S = 1400±30 Гс. В соответствии с предсказаниями теории корреляционной магнитометрии [2], кривые дисперсии намагниченности $d_m = 1 - M(H)/M_S$ исследованных плёнок в области обратимого намагничивания описываются тремя степенными законами (области *I*, *II* и *III* на рис. 1):

$$M(H) = M_s\left(1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{15}\cdot\frac{\langle H_a\rangle_L^2}{H^2}\right)$$

в полях менее ~500 Э,

$$M(H) = M_s\left(1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{15}\cdot\frac{H_a^2}{H_R^{3/2}H^{1/2}}\right)$$

в интервале около 500÷7000 Э и

$$M(H) = M_s\left(1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{15}\cdot\frac{H_a^{\,2}}{H^2}\right)$$

в полях более ~7000 Э. Из этих законов были определены следующие параметры (таблица 1): макроскопическое поле магнитной анизотропии $\langle H_a\rangle_L$, локальное (на масштабе зерна) поле анизотропии H_a и обменное поле H_R. Из этих величин оценены дисперсия поля макроскопической анизотропии, вызванной обменным взаимодействием между зёрнами $a^{1/2}\langle H_a\rangle = a^2H_a^4/H_R^3$ (a – дисперсия случайно ориентированных осей одноосной анизотропии, равная 1/15) и радиус стохастического домена $R_L = R_C(H_R/a^{1/2}H_a)^2$, образованного обменным взаимодействием между зёрнами.

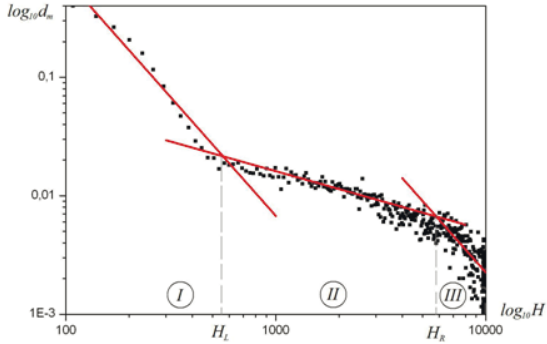


Рис. 1. Типичная кривая дисперсии намагниченности нанокристаллической плёнки $Fe_{77}Zr_7N_{16}$

Установлено, что величина макроскопического поля магнитной анизотропии $\langle H_a \rangle_L$ в исследованных плёнках слабо зависит от направления намагничивания в плоскости плёнки и на порядок больше вклада локальной анизотропии $\langle H_a \rangle$ в макроскопическую анизотропию. Это различие можно объяснить следующим образом. При напылении в плёнках возникают внутренние сжимающие макронапряжения $\sigma \sim 10^{10}$ эрг/см^3 [4]. Ранее было показано [3], что магнитострикция плёнок близкого состава и структуры составляет $\lambda_S \sim 10^{-5}$. При таких величинах макронапряжений и магнитострикции возникает поле магнитоупругой анизотропии $H_\sigma = 3\lambda_S\sigma/M_S$, близкое по величине к полученной в данной работе величине $\langle H_a \rangle_L$. Это может означать, что поле $\langle H_a \rangle_L$ определяется почти целиком магнитоупругой энергией.

Измеренные величины поля наведённой анизотропии H_k для разных углов напыления и коэрцитивной силы H_C приведены в таблице 1. По теоретическим представлениям [2], дисперсия поля макроскопической анизотропии $a^{1/2}\langle H_a \rangle$ определяет коэрцитивность материала (и по порядку величины равна ей), что согласуется с результатами, полученными в данной работе, и может быть причиной слабой зависимости H_C в плоскости плёнки от направления её измерения и от угла напыления.

При отжиге, вероятно, происходит снятие макронапряжений, что вызывает уменьшение поля макроскопической анизотропии $\langle H_a \rangle_L$ на порядок (таблица 1). Поле локальной анизотропии H_a также уменьшается при отжиге, что вызывает увеличение R_L. Поле наведённой анизотропии H_k остаётся достаточно сильным.

Таблица 1

Макроскопические и локальные параметры магнитной структуры исследованных плёнок

Термо-обработка	H_a, Э	R_L, нм	$\langle H_a \rangle_L$, Э	$a^{1/2}\langle H_a \rangle$, Э	H_C, Э	H_k, Э, для разных углов падения			
						0°	10°	20°	30°
Исходное	3000±500	10±4	330±120	4±2	13±6	119±37	172±30	166±30	228±35
400°C, 1 ч	1000±200	74±24	35	4±2	2±1	103	150	156	79
500°C, 1 ч	1500±400	82±37	39	2±1	0,4±0,3		240	145±15	128

Исследованные плёнки характеризуются высокой намагниченностью насыщения и достаточно низкой коэрцитивностью. Величина H_k плёнок в исходном состоянии увеличивается с увеличением угла наклона напыления. Величина H_k имеет высокие значения, что определяет возможность получения высокой частоты еФМР.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00116а) и Научной школы РФ (НШ-6207.2014.3). Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Е.Н. Шефтель (ИМЕТ РАН), к.т.н. А.И. Крикунову (ИРЭ РАН), изготовившему исследованные плёнки, В.А. Теджетову (ИМЕТ РАН) за помощь в расшифровке рентгеновских дифрактограмм и Е.В. Коростылёву (ЦКП МФТИ) за помощь в проведении химического анализа.

1. G. Herzer. Acta Materialia, 2013, 61, 718-734.
2. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. Physics of Metals and Metallography, 2011, 112, 666–681.
3. E.N. Sheftel', E.V. Harin, S.V. Komogortsev. Russian Metallurgy (Metally), 2011, 875–881.
4. Е.Н. Шефтель, А.Н. Иванов, Г.Ш. Усманова. Кристаллография, 2014, 59, 306–315.

ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА CSD НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК $La_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7$

Харченко А.В.

Россия, МГУ имени М.В.Ломоносова, kharchenko.andrey@gmail.com

Вещество в виде тонкой пленки, толщина которой находится в интервале от единиц нанометров до единиц микрон, часто способно проявлять свойства, отличающиеся от свойств трехмерных объемных материалов. Такая форма позволяет текстурировать соединения, получать гетероструктуры, делать компактными устройства и др. Первым стимулом для совершенствования тонкопленочных технологий послужило развитие полупроводниковой промышленности, когда были разработаны различные физические методы нанесения. С расширением круга получаемых материалов (оксидные, нитридные, органические пленки) стали развиваться более «мягкие», химические методы.

Метод химического нанесения из раствора (*Chemical Solution Deposition*, *CSD*) отличается простотой в аппаратурном исполнении, имеет широкий охват объектов, в нем нет актуальной для многокомпонентных соединений проблемы гомогенности [1,2]. Однако он требует тщательного поиска и изучения свойств прекурсора, выбора способа нанесения на поверхность, оптимизации

параметров температурной обработки. Помимо этого, химические методы сопровождаются реакцией образования нежелательных продуктов, удаление которых является одной из важнейших задач, решение которой позволит добиться высокого качества покрытий. Для этого можно использовать дополнительные, физические приемы обработки и активации поверхности подложки или превращения прекурсора. К числу таковых относят озонирование [2], обработку ультрафиолетом [3] и плазмой.

В качестве объекта изучения в данной работе рассматривали текстурированные ($La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$) пленки на поверхности протяженных (до 10 м) металлических подложек. Интерес представляет их использование в виде компонент слоистой структуры сверхпроводящих лент второго поколения (ВТСП-лент второго поколения). Метод химического осаждения из растворов выбран основным.

Толщина оксидных пленок лежит в области от десятков до сотни нанометров, а длина должна достигать десятков метров. Применение «воздушных ножей» и обработка поверхности Ar-плазмой атмосферного давления позволили добиться воспроизводимого, равномерного нанесения пленки прекурсора, в качестве которого выступал раствор карбоксилатов в пропановой кислоте. Получали последний растворяя оксид лантана и ацетилацетонат циркония ($Zr(acac)_4$) или ацетилацетонат гафнила ($HfO(acac)_2$). Для изучения свойств используемых растворов измерялась зависимость вязкости (одного из ключевых параметров в растворных методах нанесения покрытий) от температуры. Методом термогравиметрии упаренного раствора определена область температур основной потери массы и область перехода вещества в оксид, что использовано при выборе температуры предотжига нанесенной из раствора прекурсорной пленки и температуры окончательного текстурирующего отжига.

Качество полученных в результате термообработки пленок было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа. Для оценки толщин применялись разновидность растровой электронной микроскопии (*cross section*) и СтратаГем – определение толщины по данным рентгеноспектрального микроанализа. С помощью методов рентгеновской дифракции (РФА, φ-сканирование, кривые качания) и дифракции обратноотраженных электронов оценены фазовый состав пленки, степень текстурирования и разориентации кристаллитов. Только применение озона позволило получить текстурированные оксиды $La_2Zr_2O_7$, $La_2Hf_2O_7$ толщиной более 80 нм. Отмечен также положительный эффект воздействия ультрафиолета (λ=250 нм).

Текстурированные оксиды $La_2Zr_2O_7$ и $La_2Hf_2O_7$ применяли в составе ВТСП-лент второго поколения. Получили четыре типа лент, среди которых композицию $Cu/Ag/YBa_2Cu_3O_{7-x}/Y_2O_3/La_2Zr_2O_7/Ni$, показавшую наилучшие электрофизические характеристики (1.1 МА/см^2), изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с предварительной пробоподготовкой травлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-03-00754а, № 14-03-32063_мол_а.

Литература

1. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников. Под ред. Гояла А. Перевод. с англ. под ред. Кауля А.Р. / М.: ЛКИ. 2009. 397 с.

2. Харченко А.В., Григорьев А.Н., Самойленков С.В., Кауль А.Р. Докл. РАН, 2013, 452, 4, 396-400.

3. Иевлев В.М. Успехи химии, 2013, 82, 9, 815-834.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРА В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА С ВЫСОКИМ СТРУКТУРНЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ

Шапиев И.М.

Россия, ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», s-deybuk@mail.ru

Основная проблема получения высококачественных пленок теллура методом термовакуумного испарения на различных подложках связана с тем, что его паровая фаза преимущественно состоит из двухатомных молекул Te_2 [1] (энергия диссоциации Te_2=2Te равна 2,3 эВ [2]). Осаждение осуществляется при большой разнице температур ($\Delta T \sim 350^0$C) испарителя и подложки (сильно неравновесный процесс). Сравнительно низкие температуры подложки ($T<200^0$C) обуславливают низкую подвижность адсорбированных молекул Te_2 на ростовой поверхности. В силу указанных особенностей, как правило, пленки теллура получаются мелкозернистыми и дефектными. В данной работе приводится новый метод получения пленок и слоев теллура с высоким структурным совершенством [3].

Главной особенностью предлагаемого нами метода, является использование для термохимической активации молекулярного водорода (H_2). Начальной стадией взаимодействия водорода с теллуром в области тигля при температуре T_2 следует считать диссоциативное разложение H_2 на ионы H^+ в процессе адсорбции:

$$H_{2(g)} \rightarrow (2H^+ + 2e^-)_{Te} \qquad (1)$$

Дальнейшая диффузия ионов H^+ в приповерхностный объем теллура приводит к образованию комплексов типа (H-Te), которые значительно ослабляют силы связи, как между цепочечными атомами, так и между соседними цепочками его структуры. Данные комплексы не могут накапливаться в теллуре и выходят в газовую фазу. Эту стадию взаимодействия теллура с водородом можно изобразить условной реакцией:

$$Te_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow H_2Te_{(g)} \qquad (2)$$

Выход теллуристого водорода в газовую фазу приводит к его разложению уже при температуре 0^0C, поскольку энтальпия его образования положительная величина (99,7 кДж/моль):

$$H_2Te_{(g)} \rightarrow Te_{(g)} + H_{2(g)} \qquad (3)$$

Моноатомный теллур, образовавшийся по реакции (3) в области тигля при $T_2 > 550^0$C, сильно разбавленный водородом, в поле градиента температуры он переносится в область подложки с температурой $T_1 < 450^0$C и осаждается на ней.

После выбора материала подложки контролируемыми параметрами процесса кристаллизации являются: температура зоны тигля T_2, подложки T_1 и давление водорода в системе P_{H_2}. Рост пленок теллура с наиболее совершенной структурой на слюдяных подложках наблюдается при $T_2=600^0$C, $T_1=400\text{-}410^0$C и давлении водорода в системе P_{H_2}= 1,8 атм. Скорость роста пленки определена по толщине и продолжительности процесса ее роста и составляет ~ 6 μm/h. Поверхность полученных пленок зеркально гладкая. На рис. 1 представлены микроморфология поверхности пленки Te (а) и ее профиль (б). Среднеквадратичная шероховатость составляет ~ 2,4 nm.

На дифрактограмме пленки теллура (рис.2) присутствуют только пики 1, 2, 3 порядков, соответствующие отражению от плоскости (010), параллельной плоскости подложки. Узкая ширина пиков и их большая интенсивность говорят о высоком совершенстве эпитаксиальных пленок теллура.

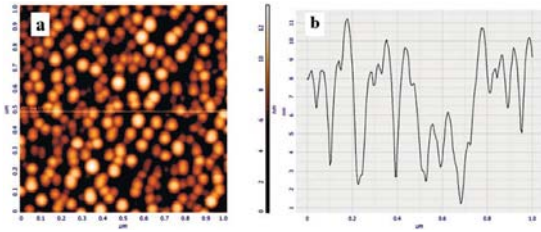


Рис.1. АСМ-изображение 1x1 μm^2 (a) поверхности эпитаксиальной пленки теллура и ее профиль (b).

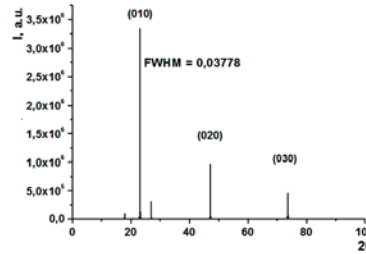


Рис.2. Дифрактограмма эпитаксиальной пленки теллура на подложке из слюды (мусковит).

Выражаю благодарность своему научному руководителю Исмаилову А.М. за помощь на всех этапах выполнения работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ №: 2014/33.

Литература

1. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М.: Наука, 1961. 396 с.
2. Чижиков Д. М. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 280 с.
3. Способ получения монокристаллических пленок и слоев теллура / Патент RU 2440640 C1, 20.01.2012.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Шафеев М.Р.

Росси, Тольяттинский Государственный Университет, shelf-tlt@yandex.ru

Никель широко используется как гетерогенный катализатор в нефтехимии, в частности при получении синтез-газа. В гетерогенном катализе активность катализатора, как правило,

пропорциональна его удельной поверхности. Следовательно, для увеличения активности никелевых катализаторов необходимо создание развитой удельной поверхности никеля.

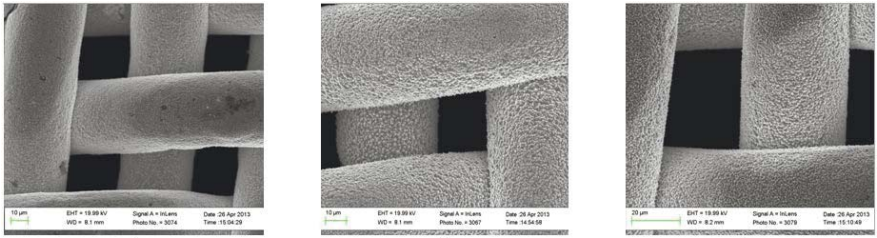
Ранее проведенные фундаментальные исследования [1-3] показали, что если на металлическую подложку в виде сетки нанести электролитическим методом медное покрытие и провести термообработку в воздушной среде при температурах от 250 до 450 °С, то на поверхности меди образуются вискеры оксида меди диаметром от 30 до 100 нм и длиной до 15 мкм. При этом поверхность медного покрытия становится сильно развитой и может быть использована в различных каталитических процессах, а сами вискеры из оксида меди могут быть применены в приборостроении. Анализ изученного нами объема научной литературы не позволил выявить способы получения вискеров на поверхности никелевого покрытия, поэтому в данной работе была предпринята попытка получить развитую поверхность никелевого покрытия аналогичным способом.

Получение покрытий проводилось электроосаждением с последующим отжигом на воздухе. Работа делилась на несколько этапов, среди которых можно отметить подготовку электролита, подготовку образцов, подбор режимов осаждения, непосредственное электроосаждение и отжиг.

В качестве рабочего электролита был взят вариант стандартного электролита Уоттса, как несложный в приготовлении и с использованием широко доступных компонентов. Катоды - образцы были взяты в виде сетки из нержавеющей стали с диаметром проволоки 30 мкм и расстоянием между ними 40 мкм. Далее в гальваностатическом режиме проводилось электроосаждение.

После электроосаждения для исследования выхода вискеров на поверхность проводился отжиг образцов на воздухе в муфельной печи. Температура варьировалась от 500 до 700 °С, время – от одного до трех часов. Изображения поверхности были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Sigma фирмы Carl Zeiss.

Основным и достаточно емкими по времени и трудозатратам были этапы подбора режимов электроосаждения и режимов термообработки. Для осаждения были выбраны следующие плотности тока – 0,5 А/дм^2, 1 А/дм^2 и 2 А/дм^2. Время рассчитывалось такое, чтобы получились покрытия толщиной около 5 мкм. На рис. 1 показана поверхность никелевого покрытия на сетчатом носителе после электроосаждения.



а б в

Рис. 1. Поверхность сетки после электроосаждения: а) 0,5 А/дм^2; б) 1 А/дм^2; в) 2 А/дм^2

Затем полученные никелевые покрытия подвергались отжигу, который проводился при температурах от 500 до 700 °С с интервалом 100 °С при выдержке 1, 2 и 3 ч.

При температуре 700 °С вискеров не было обнаружено, поверхность покрытия приобрела губчатый характер, состояла из отдельных слившихся между собой микрокристаллов.

Отжиг при температурах 500 и 600 °С показал, что на поверхности формируются нитевидные кристаллы (рис. 2), но они достаточно короткие (до 800 нм). Попытка провести анализ их химического состава не удалась, потому что локальность микроанализатора порядка 1 мкм, поэтому информация получается не только с вискеров, но и от самого покрытия.

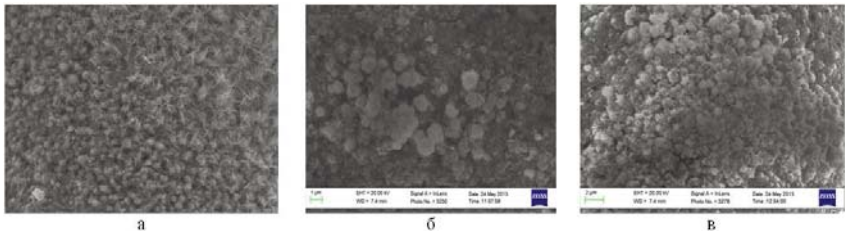
Известно [4], что электролитические никелевые покрытия имеют большие (>50 кгс/мм^2) внутренние напряжения, обусловленные наличием в них дефектов структуры, в частности дефектов дисклинационного типа. Видимо поэтому нам удалось получить во время отжига при температуре 500 °С в течение 3 часов на никелевом покрытии нановискеры (рис. 3).

Рентгеноспектральный анализ наличие оксида никеля в вискерах не подтвердил. Он показал, что вискеры состоят в основном из окиси кремния и железа, т.е. имело место влияние подложки. Вероятно, более чистый эксперимент можно будет провести, если осаждение никеля провести на никелевую сетку.

Таким образом, нами были предприняты попытки вырастить нановискеры оксида никеля или сформировать нанопоры при отжиге никелевого покрытия (толщиной 5 мкм), нанесенного на сетку из

нержавеющей стали. Экспериментально получены нановискеры диаметром до 80 нм и длиной до 800 нм в локальных участках покрытия, однако их мало ($<10^8$ см$^{-3}$), они короткие (до 800 нм) и состав их не ясен. Требуются более детальные исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.B25.31.0011. Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., доценту Грызуновой Н.Н.



а б в

Рис. 2. Поверхность сетки после отжига: а)-б) 0,5 А/дм^2, 500 °С, 3 ч; в) 2 А/дм^2, 600 °С, 3 ч

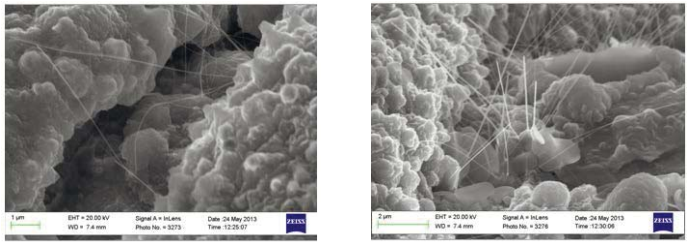


Рис. 3. Поверхность сетки после отжига (0,37 А/дм^2, 500 °С, 1 ч)

Список использованных источников

1. Викарчук А.А. Структура и механизмы роста вискеров на поверхности икосаэдрических малых частиц меди в процессе их отжига / А.А. Викарчук, М.В. Дорогов, О.А. Довженко // Вектор науки ТГУ. – 2012. – № 3 (21).

2. Физические основы технологии получения из икосаэдрических малых частиц металлов нано– и микрообъектов с развитой поверхностью / А.А. Викарчук [и др.] // Наноинженерия. – 2013. – №4.

3. Викарчук А.А. Влияние температурных полей на эволюцию структуры и морфологию поверхности икосаэдрических малых частиц металлов (Влияние высокоэнергетических воздействий на структуру и свойства конструкционных материалов) [Текст] : монография / А.А. Викарчук ; под ред. В.Е. Громова. – В 2–х т. – Новокузнецк : Изд–во «СибГИУ», 2013. – Т. 2. – 298 с.

4. Викарчук А.А. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов [Текст] / А.А. Викарчук, А.П. Воленко, И.С. Ясников. – СПб. : Политехника, 2004. – 212 с.: ил.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Шевченко Т.Ю.

Россия, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет, имени Гагарина Ю.А.», shevchenko.tatyana@list.ru

Область применения цинковых покрытий в значительной степени определяется защитными и физико-механическими свойствами; в частности цинковые покрытия широко используются для защиты стальных изделий: деталей машин, крепежных деталей, листов, проволоки, водопроводных труб, резервуаров, бензобаков, бензо- и маслопроводов от коррозии.

Чтобы предотвратить коррозию цинка во влажной атмосфере, обычно на поверхности формируют пассивную пленку. В промышленном масштабе это процесс хроматирования. Однако используемые для этих целей растворы на основе шестивалентного хрома по своей природе токсичны. Поэтому строгое выполнение правил защиты окружающей среды ограничивает возможность использования хроматов. Промышленный

процесс хроматной пассивации целесообразно заменить другим, обеспечивающим защиту цинка. Одним из направлений повышения защитной способности цинкового покрытия является электроосаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Изменения свойств электролитического покрытия можно добиться использованием нестационарного режима процесса.

Изучение влияния режима электролиза на свойства гальванических осадков, в частности композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, разработка технологических параметров процесса, обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств покрытия – актуальная проблема гальванотехники.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики электроосаждения и свойств цинкового и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка с коллоидным графитом, полученных из сульфатного электролита в реверсивном режиме.

Объектами исследования являлись многокомпонентные сульфатные электролиты электроосаждения Zn состава [1, 2]: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 75 г/л, $A1_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л; для получения КЭП Zn – $C_{колл}$ в сульфатный электролит добавляли этанольную суспензию коллоидного графита, полученную на кафедре «Технология электрохимических производств» Энгельсского технологического института (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А. электрохимической интеркаляцией природного графита (содержание коллоидного графита в суспензии электроосаждения КЭП составляло от 0,5 до 15 мл/л, что соответствует 0,05 г/л и 1,5 г/л); электролитические покрытия Zn и КЭП Zn - $C_{колл}$; стальные электроды (сталь 45). Катод имел рабочую поверхность 1, 2, 5 $см^2$. Анодом служил цинк марки ЦО. Катодные плотности тока изменялись от $30 \cdot 10^{-3}$ до $60 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$. При использовании реверсивного режима анодная плотность тока варьировалась от $10 \cdot 10^{-3}$ до $15 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$. Соотношение времени катодной поляризации ($t_к$) ко времени анодной поляризации ($t_а$) составляло 20 с / 1 с, 12 с / 1 с. Толщина наносимого покрытия составляла 15 мкм. Для исследований кинетики электроосаждения Zn и КЭП на его основе использовали электрохимические методы (гальваностатический, потенциодинамический, поляризация реверсивным током) с применением потенциостатов IPC-2000, P-8S. Анализ защитной способности электроосаждаемых покрытий проводили путем снятия на них потенциодинамических кривых в 3%-м NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с от потенциала погружения в анодную и катодную области, кроме того, скорость коррозионного разрушения оценивалась гравиметрически, после выдержки стальных образцов с электроосажденным Zn и КЭП Zn – коллоидный графит в 3%-м NaCl. Для определения состава электроосажденных покрытий использовался спектральный анализ, проводимый с помощью лазерного спектроаналитического комплекса, включающего лазер на Nd:YAG, дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставку МИРС.

Экспериментально установлено [3], что поверхность КЭП, осажденных в стационарном режиме электролиза, шероховатая. С целью электроосаждения более равномерных КЭП использовался реверсивный режим. Пример E – t кривой электроосаждения КЭП на основе Zn из суспензии, приготовленной на основе электролитов цинкования указанного выше состава, содержащей 2 мл/л $C_{колл}$ представлен на рис. 1. Использование плотностей тока в катодном импульсе $50 \cdot 10^{-3}$, $60 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, в анодном импульсе $10 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$ и соотношения $t_к / t_а$ = 12 с / 1 с обеспечивает получение светло-серых, равномерных осадков КЭП с адгезией, соответствующей ГОСТ 9.302-79.

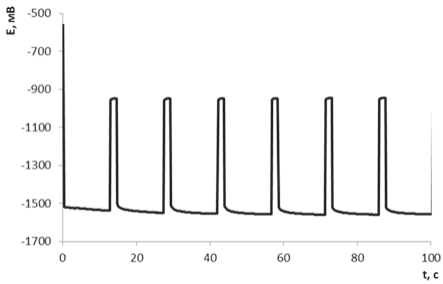


Рис. 1. E – t кривая электроосаждения КЭП Zn - $C_{колл}$ на сталь 45 из сульфатного электролита с добавкой $C_{колл}$ - 2мл/л при t 25^0С в реверсивном режиме $i_к = 60 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i_а = 10 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $t_к / t_а = 12$ с / 1 с.

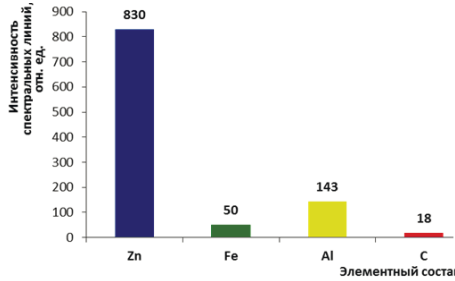


Рис. 2. Элементный состав КЭП Zn - $C_{колл}$, осажденного на сталь 45 из сульфатного электролита с добавкой $C_{колл}$ - 2 мл/л, полученного в реверсивном режиме при $i_к = 60 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $i_а = 10 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$, $t_к / t_а = 12$ с / 1 с

Наличие графита в составе КЭП Zn - $C_{колл}$, электроосажденного на сталь 45 из сульфатного электролита с добавкой ДФ $C_{колл}$ - 2 мл/л при использовании реверсивного режима, подтверждено

масс-спектральным анализом (Рис. 2). В состав КЭП, помимо основного компонента Zn и неметаллической фазы – графита, включаются Fe и Al (Рис. 2).

Включение в состав цинкового покрытия дисперсной фазы в сочетании с реверсивным режимом изменяет его физико-химические свойства, в частности защитную способность (Таблица 1.).

Сравнение защитной способности Zn и КЭП на его основе показывает снижение массового показателя коррозии для КЭП Zn – $C_{колл}$ (Таблица 1) и увеличение его защитной функции, причем использование реверсивного режима способствует росту ΔЕ и уменьшению $K_{масс}$.

Таблица 1

Массовый показатель коррозии ($K_{масс}$) и область пассивного состояния (ΔЕ) Zn и КЭП Zn – $C_{колл}$, электроосажденного из сульфатного электролита

Режим	$K_{масс}$, кг/м^{2}ч		ΔЕ, мВ	
	Zn	КЭП Zn – $C_{колл}$	Zn	КЭП Zn – $C_{колл}$
Стационарный $i_к = 60 \cdot 10^{-3}$ А/см^2	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$	590	860
Реверсивный $i_к = 60 \cdot 10^{-3}$ А/см^2, $i_а = 10 \cdot 10^{-3}$ А/см^2, $t_к / t_а = 12$ с/1 с	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	-	880

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение частиц коллоидного графита в состав цинковой матрицы и использование реверсивного режима позволяют повысить защитную способность покрытия.

Литература:

1. Гальванические покрытии в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 – Т.1. 1985 240 с., ил.

2. Сайфуллин, Р.С. Композиционные покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, 1977. – 270 с.

3. Шевченко, Т.Ю. Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом / Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьева, Г.Г. Нечаев, Е.Л. Сурменко // Перспективные материалы. – 2014. – № 2. – С. 71-76.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю доктору технических наук, профессору, зав. кафедрой «Технология электрохимических производств» Нине Дмитриевне Соловьевой.

МЕТОДЫ МАСКИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОФИЛЕЙ БОКОВОГО УХОДА ПОД МАСКУ ПРИ ЛОКАЛЬНОМ ТОЛСТОСЛОЙНОМ АНОДИРОВАНИИ Al

Шиманович Д.Л.

Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ShDL@tut.by

Особенность использования электрохимического процесса анодирования при создании качественных многоуровневых систем межсоединений заключается в его селективном характере, т.е. образование межэлементного оксида должно происходить не по всей поверхности подложки, а лишь в строго локализованных местах [1, 2]. Вопросы, связанные с процессом маскирования, стали одними из определяющих в технологии глубокого локального анодирования. Как известно, обязательны два вида маскирования – маскирование фоторезистом и плотными анодными оксидами. При использовании каждого из них возникают свои специфические проблемы из-за повышенной агрессивности электролитов, наличия электрического поля, положительного коэффициента объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 и длительности процесса электрохимического окисления в локализованных местах.

В работе представлена модель поведения границы раздела «плотный Al_2O_3 - пористый Al_2O_3» в процессе роста пористого оксида в присутствии маски из плотного оксида. Исследованы профили бокового ухода под маску на границе раздела «Al - Al_2O_3» при глубоком локальном анодировании Al до 150 мкм и проведен их сравнительный анализ в присутствии фоторезистивной маски и маски из плотного анодного оксида. Показано, что маскирование плотным Al_2O_3 является наиболее эффективным и надежным при длительном толстослойном пористом анодировании.

На рис. 1 представлено фото поперечного разреза Al - Al_2O_3 - структуры, полученного с помощью методики поперечного микрошлифа. На исходной Al подложке толщиной ~500 мкм осуществлялось двухстороннее глубокое пористое анодирования в 5% $H_2C_2O_4$ при плотности тока ~40 мА/см^2 в динамическом режиме. С одной стороны подложки пористое анодирование осуществляли локально в зонах, незащищенных плотным Al_2O_3, который формировался в 1% лимонной кислоте при напряжении ~200 В и служил маской. С обратной стороны пористое анодирование проводили по всей площади образца. Толщина сформированного пористого Al_2O_3 составляла ~150 мкм.

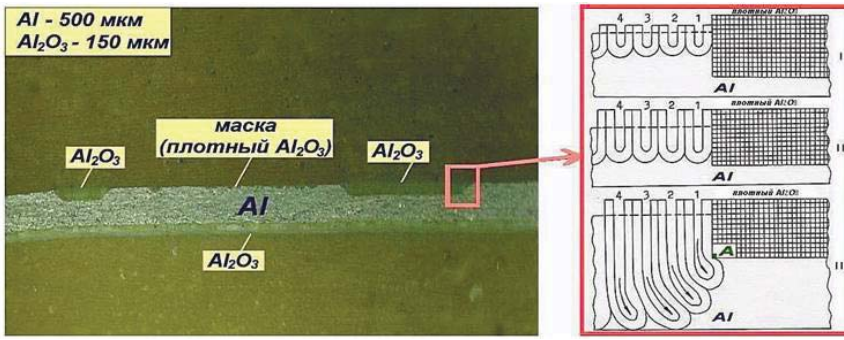


Рис. 1. Микрошлиф Al - Al_2O_3 - структуры при маскировании плотным анодным оксидом и последовательные стадии роста пористого оксида в зоне раздела «плотный Al_2O_3 - пористый Al_2O_3.

Установлены основные закономерности роста пористого оксида в присутствии маски из плотного оксида (рис. 1). На первой стадии, когда фронт роста пор не достиг границы раздела «плотный Al_2O_3 - Al», поры растут перпендикулярно поверхности металла (стадии I и II). Когда указанная граница раздела достигнута, то крайние поры, начиная с первой, оказываются в ситуации, при которой боковая стенка первой поры (стадия III) в момент выхода за границу раздела «плотный Al_2O_3 - Al» (точка А) начинает соприкасаться с металлом. Через боковую стенку, также как и через нижний барьерный слой на дне поры, начинает течь ионный ток. В результате одновременного растворения боковой стенки и ее роста происходит расширение и искривление канала поры в сторону алюминия под плотным оксидом. Искривление канала поры 1 приводит к аналогичному искривлению канала соседней поры 2, затем 3 и т.д. Увеличение площади дна этих пор и искривление канала ведет к усложнению гидродинамического обмена электролитом в реакционной зоне. В этой ситуации поток жидкости уменьшается обратно пропорционально квадрату извилистости, которая в данном случае равна отношению истинной длины поры к длине поры в случае ее вертикального роста на эту же глубину. Следовательно, извилистость будет максимальна в случае первой поры, удаление электролита со дна поры практически прекращается и ее рост резко замедляется. По мере удаления от первой поры извилистость уменьшается и на достаточном расстоянии становится равной единице, где поры продолжают расти вертикально. В результате искривления каналов крайних пор и замедления и прекращения их роста формируется своеобразный профиль пористого оксида.

Из фото отчетливо видно, что край пористого оксида при соприкосновении с маской имеет характерный овальный профиль, принципиально отличный от профиля при травлении. Изучение серии аналогичных фотографий, полученных при разной толщине пористого оксида, показало, что боковой уход не превышает 10÷12 % от толщины оксида и что это в 8÷10 раз меньше, чем боковые уходы при обычном химическом травлении. Этот факт убедительно подтверждает влияние искривления пор на краю оксида и замедление их роста, приводящее к резкому сужению зоны поданодирования. Следует, однако, отметить, что при маскировании оксидами значительные механические напряжения также имеют место. Зафиксированы редкие случаи, когда в плотном маскирующем слое в процессе роста пористого оксида образовывались трещины. Через трещины проникал электролит, и происходило анодирование под маской. В целом же маскирование плотными оксидами является наиболее эффективным и надежным для любых электролитов, используемых для локального пористого анодирования.

Фото, представленные на рис. 2 (а, б), позволяют провести сравнительную оценку бокового ухода границы раздела «оксид – металл» при длительном локальном анодировании с применением маскирования фоторезистом (даже с использованием адгезионного подслоя из тонкого пористого Al_2O_3 под фоторезистивной маской, который формировали в 5 % щавелевокислом электролите при U ~50 В в течение 25 сек.) и с применением маскирования плотным Al_2O_3, который формировали в 1 % лимонной кислоте при U ~220 В. Пористое анодирование проводили в 5 % щавелевокислом электролите в комбинированном режиме: гальваностатическом (j ~40 мА/см^2) и последующем потенциостатическом (U ~150 В) с формированием пористого Al_2O_3 толщиной 150 мкм. Как видно (рис. 2 (б)), наличие маски из плотного Al_2O_3 позволяет получать четкую границу раздела «пористый Al_2O_3 - плотный Al_2O_3», а значит и «Al_2O_3 - Al» при формировании систем межсоединений без существенного для гибридной технологии ухода от геометрических размеров элементов. Наблюдается

лишь нарушение края фоторезистивной маски, расположенной поверх маски из плотного Al_2O_3, что еще раз подтверждает проблемность фоторезистивного маскирования при длительном пористом анодировании Al.

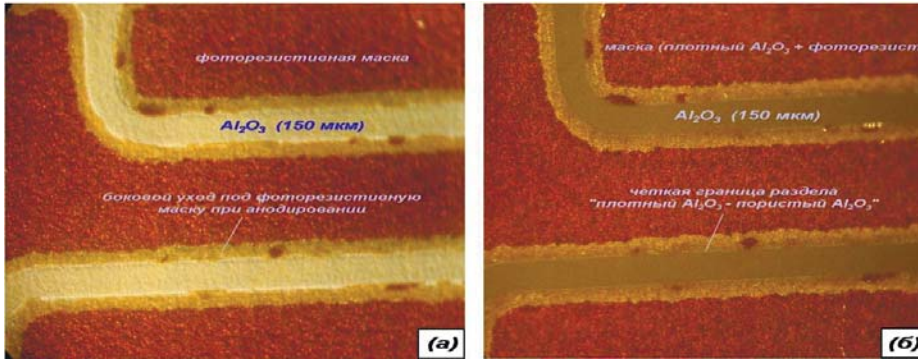


Рис. 2. Сравнительный анализ использования маскирования фоторезистом (а) и плотным Al_2O_3 (б) при глубоком локальном анодировании.

Автор благодарит за помощь в выполнении работы д.т.н., проф. БГУИР Сокола В.А.

Список литературы

1. Литвинович Г. В., Шиманович Д. Л. Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия. // Доклады БГУИР, 2013, № 3(73), стр. 39-44.

2. Сокол В. А., Шиманович Д. Л., Литвинович Г. В. Технологические приемы формирования Al-Al_2O_3 микроструктур для мощных электромеханических систем. // Доклады БГУИР, 2012, № 8(70), стр. 44-49.

СЕКЦИЯ 8 «ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НОВЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЬНЫХ ТРУБ КВАДРАТНОГО СЕЧЕНИЯ

Акопян К.Э.
Россия, ИМЕТ РАН, kaakopyan@yandex.ru

Вопросы, касающиеся усовершенствования способов производства профильных труб квадратного сечения в линии ТЭСА [1], а именно, расчета диаметра трубной заготовки и калибровки валков профилирующих клетей, весьма актуальны. В данной работе эти задачи решались с помощью математического моделирования и проверялись в промышленных условиях на ТЭСА 127-426 (ОАО «Северсталь ТПЗ - Шексна»). На указанном агрегате профилирование происходит за четыре прохода в калибрах, состоящих из четырех валков, причем первые три калибра представляет из себя выпуклые квадраты в поперечном сечении, а последний повторяет форму готового квадрата, как это показано на рис. 1:



Рис. 1. Формы калибров в поперечном сечении, исходной заготовки и готового профиля

Основные геометрические параметры этих труб, регламентируемые стандартами, являются наружный радиус закругления углов и прогиб стенки.

Нами были проведены большое количество экспериментов, смоделированы эти эксперименты в виртуальном пространстве [2] и по результатам разработана методика расчета диаметра трубной заготовки, согласно которой выведена формула по расчету диаметра:

$$D_{заг.} = (1-k_n)S + k_n(1{,}274A - 0{,}548r_н),$$

где: $\left.\begin{array}{lll} k_n = 1{,}031 & \text{при} & r_H = 2S \\ k_n = 1{,}035 & \text{при} & r_H = 2.5S \\ k_n = 1{,}026 & \text{при} & r_H = 3S \end{array}\right\}$; $D_{заг.}$ – диаметр трубной заготовки, S – толщина трубы, k_n – коэффициент уменьшения наружного периметра трубы при профилировании, A – сторона готового профиля, r_H – наружный радиус закругления профиля.

Исследование особенностей формоизменения трубной заготовки при профилировании в условиях ТЭСА 127-426 показало, что получение заданного профиля может быть достигнуто бесконечным множеством вариантов обжатий в клетях калибровочного стана. Для разработки методики расчета калибровки, учитывая уже имеющиеся клети калибровочного стана ТЭСА 127-426, расчет вели для четырех проходов, хотя количество клетей не влияет на методику. Она может быть применена как для одного, так и для двух, трех и более проходов. На рис. 2 представлена схема поперечного сечения калибра вместе с трубой в калибровочных клетях № 1-3 (КК1-КК3).

Из рис. 2 принимаем следующие обозначения: L_1 - длина участка загиба трубы в процессе профилирования, длина дуг $a'a''$, $b'b''$, $c'c''$, $d'd''$; L_2 - длина участка разгиба трубы при профилировании, длина дуг $a''b'$, $b''c'$,$c''d'$, $d''a'$; r_H – наружный радиус закругления углов профиля, радиус дуг $a'a''$, $b'b''$, $c'c''$, $d'd''$; $R_{пр}$ – радиус проточки валков, образующих калибр, радиус дуг ab, bc, cd, da; H_1 – хорда дуг $a'a''$, $b'b''$, $c'c''$, $d'd''$; H_2 – хорда дуг $a''b'$, $b''c'$,$c''d'$, $d''a'$; H_3 – высота дуг $a''b'$, $b''c'$,$c''d'$, $d''a'$.

По разработанной методике выведена зависимость $\overline{H}_{калі}$ - высоты i-ого калибра (расстояния по дну калибра) по средней линии от радиуса проточки валка, которая имеет следующий вид:

$$\overline{H}_{калі} = H_2 + 2\frac{H_1}{\sqrt{2}} + 2H_3 = 2R_{npi} \times \sin\frac{L_2}{2R_{npi}} + \frac{2}{\sqrt{2}} \times \frac{2L_1}{\frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{npi}}} \times \sin\left[\frac{\left(\frac{\pi}{2} - \frac{L_2}{R_{npi}}\right)}{2}\right] +$$

$$+ 2R_{npi}\left(1 - \cos\frac{L_2}{R_{npi}}\right)$$

Отсюда можно определить R_{npi} по заданной $\overline{H}_{калі}$. Отсюда, задав режим обжатий, можно определить R_{npi} по заданной $\overline{H}_{калі}$. Принимаем режим абсолютных обжатий: $\Delta h_1 = \Delta h_2 = \Delta h_3 = 2\Delta h_4$.

Принятый режим обжатий по клетям обеспечивает точность геометрических размеров и снижение возможности прогиба стенок при отсутствии аномальных напряжений и деформаций в наиболее нагруженных областях профиля (углах профиля) по клетям стана. Режим обжатий представлен на рис. 3.

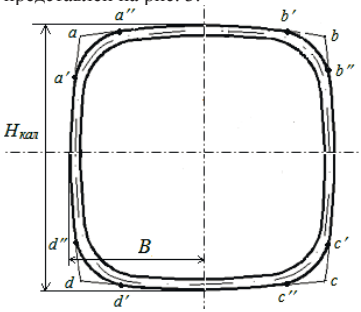


Рис. 2. Схема поперечного сечения трубы в калибрах КК1-КК3: $H_{кал}$ - высота калибра; B - положение валка относительно оси прокатки

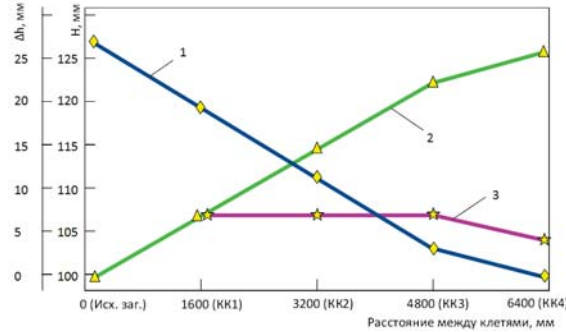


Рис. 3. Рекомендованный режим обжатий при профилировании квадратной трубы 100х100х4 мм из заготовки Ø127 мм из стали Ст3: 1 – изменение высоты (и ширины) заготовки; 2 – суммарное абсолютное обжатие, Δh_Σ; 3 - абсолютное обжатие за проход, Δh_i

Методика расчета диаметра исходной трубной заготовки и методика расчета калибровки внедрены в производство. По предложенной методике расчета калибровки изготовлены валки. Определены диаметры исходных заготовок для расширенного сортамента ТЭСА 127-426.

Научный руководитель работы- Юсупов В.С.

Список литературы:

1.В.В. Шестаков, А.В. Колобов, М.С. Селезнев, А.И. Жуков / Новая технология производства сварных профильных труб // Сталь, 2010. №3, с. 75-78.

2.К.Э. Акопян, А.В. Колобов, М.С. Селезнев, В.С. Трусов, Е.С. Федотов, В.С. Юсупов, Д.А. Родичев / Математическое моделирование профилирования круглой сварной стальной трубы в квадратный профиль в четырехвалковых калибрах // Металлы, 2012. № 3. С. 25-30.

ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ - НИКАЛИНОВ АЦ6Н0,5Ж И АЦ6Н4

Акопян Т.К.

Россия, ИМЕТ РАН, aktorgom@gmail.com

При использовании традиционных способов литья практически невозможно избавиться от пористости в алюминиевых сплавах, которая является основной причиной их низкой надежности. Широко используемым приемом, позволяющим практически полностью устранить пористость любого происхождения и тем самым повысить качество отливок, является применение горячего изостатического прессования (ГИП) [1-5]. Суть ГИП заключается в одновременном воздействии на отливку высокой температуры и давления, при этом происходит уплотнение материала по механизму пластической деформации с последующей диффузионной сваркой сомкнувшихся внутренних поверхностей пор. Более высокая плотность и гомогенность отливок после ГИП улучшает механические свойства с соответствующим повышением прочности на растяжение и текучести, ковкости и сопротивления разрушению. ГИП также уменьшает разброс этих характеристик.

Для исследования влияния ГИП на структуру и свойства алюминиевых отливок были выбраны высокопрочный литейный алюминиевый сплава нового поколения – экономнолегированный никалин АЦ6Н0,5Ж (Al-6%Zn-2%Mg-0,6%Ni-0,4%Fe-0,16%Cu) и никалин первого поколения АЦ6Н4 (Al-6%Zn-2%Mg-4%Ni-1%Cu) [6-11]. Никалины – новая группа алюминиевых сплавов совмещающих высокопрочную матричную систему Al-Zn-Mg-Cu с добавками элементов (Fe, Ni), малорастворимых в

алюминии и образующих частицы кристаллизационного происхождения (по эвтектическим реакциям) в процессе затвердевания. Матричная система обеспечивает высокий уровень механических свойств при старении, а эвтектикообразующие элементы улучшают литейные свойства сплава. Никалины показали высокую прочность после старения и хорошую технологичность.

Сплавы были приготовлены в индукционной печи в графитошамотных тиглях. Разливку производили в стальную изложницу. Полученные отливки подвергались гомогенизационного отжигу. После этого часть из них проходила упрочняющую термообработку по режиму Т4 – естественное старение в течение суток или Т6 – старение на максимальную прочность. Другая часть перед упрочняющей термообработкой подвергалась предварительной ГИП-обработке при температуре 547 °С и давлении 100 МПа. Следует отметить, что температура ГИП была выбрана равной температуре равновесного солидуса сплава АЦ6Н4 при атмосферном давлении.

В работе [12] с использованием оригинальной методики дифференциального баротермического анализа для никалинов АЦ6Н4 и АЦ6Н0,5Ж были проведены термографические исследования, показавшие, что избыточное давление в 100 МПа приводит к повышению температур фазовых превращений сплавов на 5-14 град. Наиболее значимым является повышение на ~12 градусов (с 547 °С до 559 °С для сплава АЦ6Н4) и ~14 градусов (с 567 °С до 581 °С для сплава АЦ6Н0,5Ж) температуры солидус никалинов, что позволяет проводить ГИП-обработку отливок, в том числе при температурах превышающих температуру равновесного солидуса сплава при атмосферном давлении.

После проведения гомогенизационного отжига структура сплавов характеризуется равномерно распределенными в (Al) частицами эвтектической фазы Al_9FeNi для сплава АЦ6Н0,5Ж и Al_3Ni для сплава АЦ6Н4. ГИП-обработка приводит к значимому улучшению морфологии эвтектической фазы Al_9FeNi. После ГИП количество частиц эвтектической фазы с линейными размерами до ~2 мкм повышается на ~20 % по сравнению с исходным состоянием, а максимальный размер частиц не превышает ~6 мкм при исходном значении в ~11 мкм. Следует отметить, что низкие коэффициенты диффузии железа и никеля в (Al) обуславливают достаточно высокую термическую стабильность фазы Al_9FeNi в процессе стандартного гомогенизационного отжига. В этой связи дополнительное улучшение морфологии эвтектической фазы после ГИП является важным следствием высокотемпературной баротермической обработки. Влияние ГИП на эвтектическую фазу Al_3Ni сплава АЦ6Н4 оказалось не столь существенным, так как высокая склонность этой фазы к фрагментации и сфероидизации позволяет получить компактные включения уже на стадии гомогенизационного отжига. Кроме влияния на морфологию фаз, ГИП повышает плотность сплавов, которая приближается к теоретическим значениям. При этом процент пористости снижается на порядок.

Улучшение структуры отливок после ГИП приводит к повышению уровня механических свойств. Прочность сплавов АЦ6Н0,5Ж и АЦ6Н4 после ГИП и упрочняющей термообработки по режиму Т6 повышается на 7-10 % по сравнению с образцами без ГИП-обработки (исходное состояние). Более существенно влияние ГИП на пластичность сплавов. Для никалина АЦ6Н0,5Ж ГИП-обработка с последующим старением по режиму Т4 или Т6 приводит к повышению показателя пластичности сплава в 2 и 2,5 раз соответственно. Следует отметить, что выбранный термический режим для ГИП (~547 °С) не является критичным для данного никалина, температура солидус которого при 100 МПа (~580 °С) позволяет дополнительно повысить на 20-30 градусов температуру ГИП-обработки.

Для никалина АЦ6Н4 обработка по режиму ГИП+Т4 приводит к повышению показателя пластичности сплава на ~15 % по сравнению с исходным состоянием. Существенного повышения пластичности данного сплава удается добиться после обработки по режиму ГИП+Т6. Показатель пластичности никалина повышается более 4,5 раз по сравнению с исходным состоянием.

Помимо описанных эффектов, ГИП-обработка способствует значимому повышению воспроизводимости результатов механических испытаний. Разброс значений свойств после ГИП не превышает 5 %, в то время как для образцов без ГИП, данная величина доходит до 15 % для прочностных свойств и до 20-100 % для показателя пластичности.

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 литературы

1. Строганов Г.Б. Высокопрочные литейные алюминиевые сплавы. М., Металлургия, 1985.216 с. (11)

2. Md. Aminul Islam, Zoheir N. Farhat «The influence of porosity and hot isostatic pressing treatment on wear characteristics of cast and P/M aluminum alloys». Wear 271 (2011) 1594– 1601

3. Падалко А. Г. Практика горячего изостатического прессования неорганических материалов.- М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 267 с.

4. The effect of increased HIP temperatures on bifilms and tensile properties of A206-T71 aluminum castings). Mater.Sci.and Eng. A. 2007. pp. 324-334.

5. Белов А. Ф., Бондарев Б. И., Шмаков Ю. В. «Свойства заготовок из алюминиевых сплавов после горячего изостатического прессования». Цв. мет.. 1983, N 5, С. 65-67.

6. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов- М.: Издательский Дом МИСиС, 2010, 511 с.

7. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов - М.: МИСиС, 2005, 376 с.

8. 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.

9. 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.

10. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов- М.: Издательский Дом МИСиС, 2009, 392с.

11. Акопян Т. К., Белов Н. А., Алабин А. Н., Злобин Г. С. «Расчетно-экспериментальное исследование старения литейных высокопрочных алюминиевых сплавов системы Al-Zn-Mg-(Cu)-Ni-Fe». Металлы. 2014. № 1. С. 70-76

12. Акопян Т. К., Падалко А. Г., Белов Н. А., Злобин Г. С., Баклан В. А. «Влияние повышенного давления на температуры фазовых превращений в высокопрочных алюминиевых сплавах системы Al – Zn – Mg – (Cu) – Ni – Fe». Цветные металлы. 2013. № 7. с. 81-87.

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ И УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х18Н10Т

Атаев Ш.О.

Россия, ИМЕТ РАН, shuxrat-muz@mail.ru

Основным эффектом УМЗ материалов после ИПД является не только значительное повышение прочности при достаточной пластичности, но и одновременное повышение эксплуатационных свойств, таких как усталостная прочность. В материалах, полученных ИПД, нет однозначной корреляции между статическими механическими свойствами и характеристиками циклического деформирования. Мало внимания уделяется закономерностям структурообразования в ходе циклической деформации.

Целью исследования являлось определение механических свойств после РКУП при статическом и циклическом нагружении, а также изучение процессов структурообразования в ходе циклического деформирования образцов после равноканального углового прессования и последующего нагрева.

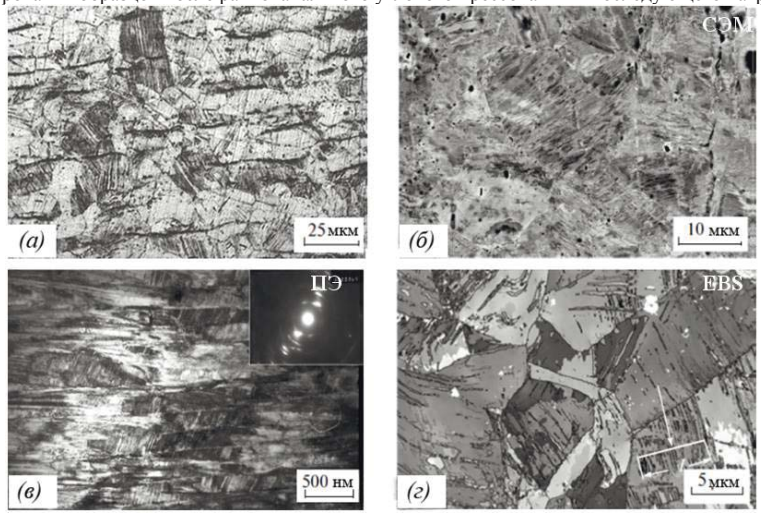


Рис. 1. Микроструктура стали 08Х18Н10Т после РКУП и последующего нагрева на 550°С (20 ч) до (а, б) и после (в, г) циклических испытаний: (в) σ_{max}=620 МПа; N=8x10^5 циклов, (г) σ_{max}=700 МПа; N=10^7 циклов.

В качестве исходного материала исследования использовали коррозионностойкую аустенитную сталь 08Х18Н10Т в горячекатаном состоянии со средним размером ориентированного зерна 20-30 мкм. Образцы длиной 80мм и диаметром 20 мм подвергались интенсивной пластической деформации методом РКУП при комнатной температуре до 4 проходов по маршруту Вс с углом пересечения каналов 120°.

По результатам EBSD анализа в исходной структуре было выявлено 34 % большеугловых границ (БУГ), 11 % из них – специальные границы ∑3. После нагрева стали на 550ºС с выдержкой 20 ч после РКУП структура стали практически аустенитная с размером зерна 10 - 15 мкм и высокой плотностью двойников отжига (рис. 1*а,б*). Доля большеугловых границ по данным EBSD увеличивается в два раза по сравнению с исходным состоянием за счет рекристаллизации.

Полученная субмикрокристаллическая структура стали 08Х18Н10Т определила высокий комплекс механических свойств при статическом (таблица 1) и циклическом нагружении (рис. 2).

Таблица 1

Механические свойства стали 08Х18Н10Т после РКУП.

№	Состояние	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ, %	ψ,%
1.	Исходное	570	250	58	77
2.	РКУП	1400	1315	11	58
3.	РКУП +нагрев (550°С, 20 ч)	1100	1090	11	68

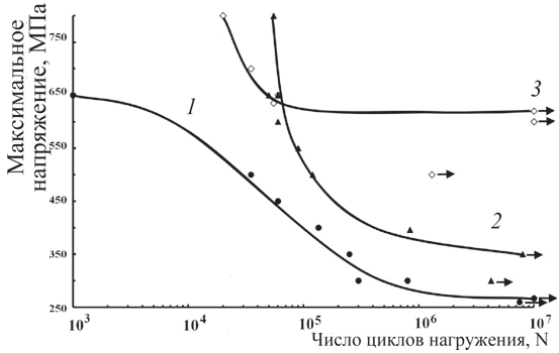


Рис.2. Усталостная прочность стали 08Х18Н10Т в исходном горячекатаном состоянии (1), после РКУП (2) и последующего нагрева на 550°С (20 ч) (3).

После циклических испытаний количественный EBSD анализ не выявил в исходно горячекатаной структуре заметных изменений ни в доле БУГ (34 и 35%), ни в доле специальных двойниковых границ ∑3 (11 и 8%). В циклически обработанных образцах стали 08Х18Н10Т после РКУП и нагрева по данным EBSD анализа доля большеугловых границ увеличивается до 85% (по сравнению с 76 % до циклической деформации), причем доля специальных границ двойников возросла с 9 до 35%. ПЭМ анализ дополнительно выявляет дисперсные вторичные двойники толщиной менее 50 нм, которые не может определить EBSD анализ. В процессе циклической деформации стали 08Х18Н10Т после исследуемой обработки проходят процессы интенсивного динамического двойникования, динамического возврата, начальные стадии динамической рекристаллизации. Кроме того по данным рентгеноструктурного анализа в ходе циклической деформации протекает частичное мартенситное превращение. Доля ОЦК фазы увеличивается на 3 % в ходе усталостных испытаний.

Таким образом, наибольший предел усталости 650 МПа после РКУП и нагрева был получен за счет большой плотности двойников отжига в исходной рекристаллизованной преимущественно аустенитной матрице, интенсивного динамического двойникования и мартенситного превращения в ходе циклической деформации.

Автор выражает благодарность проф. д.т.н. С.В. Добаткину и научному сотруднику ИМЕТ РАН О.В. Рыбальченко за научное руководство и консультации.

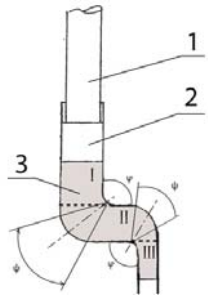
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Богомолов Д.И.

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

В настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочные, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен. Одним из способов получения мелкозернистых материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД).

В данной работе исследовались термоэлектрические материалы p-типа проводимости $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, полученные методом равноканального углового прессования (РКУП). Процесс РКУП проводили при приведенных температурных режимах (~0,6÷0,75$T_{пл}$). Исходным материалом для прессования служили порошки с размером частиц ~ 500 мкм. При реализации РКУП заготовка продавливалась в специальной оснастке через три, взаимно перпендикулярных, канала. Схема оснастки показана на рис. 1.



1 – пуансон;
2 – пресс-шайба;
3 – деформированный образец в процессе РКУП(I, II, III – исследуемые области материала);
φ, ψ – внутренний и внешний угол, соответственно).

Рис. 1. Схема оснастки РКУП

Все образцы после ИПД подвергались стабилизирующему отжигу. Температуру и длительность отжига подбирали экспериментально на основе анализа структуры и свойств материала.

Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Термоэлектрические свойства измеряли методом Хармана.

Анализ макроструктуры показал, что пластическое течение начинается быстрее в середине стержня, ближе к оси деформации. По данным рентгеновской дифрактометрии на выходе из третьего канала (область III на рис. 1) текстура деформации усиливается, при этом ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии устанавливаются с наибольшей вероятностью плоскости спайности (0001). При такой текстуре благоприятно реализуется анизотропия электрофизических свойств, характерная для твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Далее по длине экструдированного стержня текстура практически не меняется.

По данным растровой электронной микроскопии во втором канале структура разнозернистая, наблюдаются крупные элементы структуры порядка ~30 мкм. В третьем канале структура однородная, мелкодисперсная, присутствует огранка зерен (рис. 2).

Исследование структуры материала $(BiSb)_2Te_3$ p-типа проводимости при различных температурных режимах РКУП показало, что температурой начала первичной рекристаллизации является 425ºС, судя по изменению текстуры. При температурах выше 425ºС начинают появляться поры в материале. Образование пор при повышенных температурах может быть связано, с одной стороны с коагуляцией точечных дефектов, возникающих в процессе рекристаллизации (вакансии), с другой стороны, с изменением стехиометрии, связанной с испарением теллура.

Судя по свойствам и структуре, для материала p-типа проводимости, температура РКУП должна быть ниже температуры начала рекристаллизации. Поэтому оптимальная температура процесса РКУП для p-типа соответствует 380ºС. Данные электрофизических параметров, для материала p-типа проводимости, приведены в таблице 1.

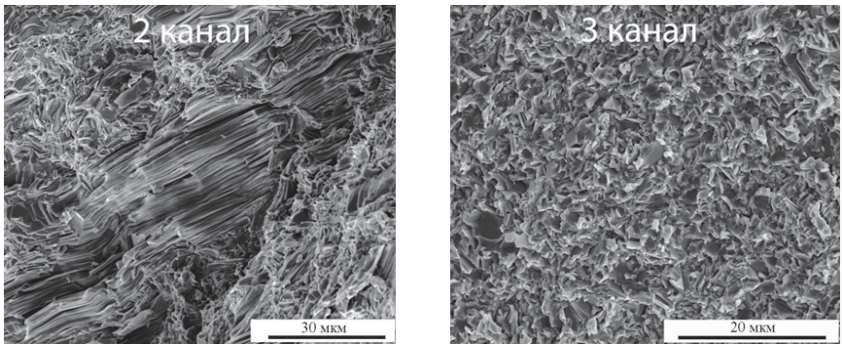


Рис. 2. Изображения поверхности сколов образцов из второго и третьего канала экструдированного стержня

Выбор режима стабилизирующего отжига проводили с помощью высокотемпературной вакуумной камеры рентгеновского дифрактометра. Термоэлектрический материал отжигали в течении 30 часов при трех фиксированных температурах: 350ºС, 385ºС и 420ºС. Съемка дифрактограмм происходила каждый час для всех образцов.

Оптимальным является изотермический отжиг при температуре 350ºС в течении 10 ч, при котором сохраняется благоприятная текстура и отсутствуют поры. Термоэлектрические характеристики максимальны при данном режиме отжига.

Таблица 1 – Электрофизические свойства материала р-типа проводимости, полученные с помощью процесса РКУП (до и после стабилизирующего отжига)

Температура РКУП, ºС		σ, (Ом·см)$^{-1}$		α, мкВ/К,		Z, 10^{-3}, K^{-1}	
		до отжига	после отжига	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
360	$0.59T_{пл}$	765	940	220	210	3.0	3.1
380	$0.62T_{пл}$	940	880	210	215	3.2	3.3
400	$0.65T_{пл}$	940	832	200	210	3.15	3.2
425	$0.70T_{пл}$	1040	800	190	205	3.0	3.1
450	$0.74T_{пл}$	1135	920	180	210	3.0	3.1

При деформации методом РКУП с тремя каналами структура материала получается мелкодисперсная, однородная с благоприятной текстурой. Анализ структурных и электро-физических изменений после РКУП при разных температурах позволил выбрать лучший, для выбранного интервала температур, режим экструзии. Показано, что наилучшие свойства получаются при пониженных дорекристаллизационных температурах РКУП, при которых сохраняется текстура деформации и отсутствуют поры.

Выражение благодарности. Выражаю глубокую признательность за содействие в данной работе к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. и д.ф.-м.н. Бублику В.Т."

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31718 мол_а».

СОЗДАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКОНТАКТОВ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Денисов И.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ingener.denisov@yandex.ru

В энергетике существует проблема подключения кабелей с алюминиевыми жилами к медным шинам электрических шкафов и медных устройств. Это связано с разными электрохимическими потенциалами меди и алюминия, которые, в свою очередь, под воздействием влажной агрессивной внешней среды образуют гальваническую пару. В результате электрокоррозии ухудшается качество контакта, как следствие, происходит нагрев места соединения и потеря электроэнергии. По этой

причине контактные соединения Al и Cu защищают от проникновения влаги специальными пастами или наносить на них дополнительное покрытие (как правило — олово) для избегания прямого контакта двух разнородных металлов.

Наиболее технологичным и экономичным методом избегания потеря электроэнергии является применение биметаллических переходников. Одним из способов получения биметалла является процесс сварки взрывом.

В следствии воздействия большого давления и температуры в структуре зоны соединения между Al и Cu возможно образование интерметаллидов, которые оказывают влияние как на прочностные так и на электропроводящие свойства биметалла. Для избежание получения интерметаллидов в зоне соединения была создана технология изготовления биметалла Al + Cu с использование низкоскоростных взрывчатых веществ (ВВ).

Представлены особенности влияния качества подготовки соединяемых поверхностей (шероховатости) перед сваркой взрывом на образование в зоне соединения интерметаллидных включений и увеличении их объёма при росте шероховатости.

Разработаны режимы процесса сварки взрывом с использованием в качестве ВВ смеси аммиачной селитры с дизельным топливом и установочные зазоры между соединяемыми поверхностями до сварки взрывом, которые позволили получить биметалл с качественным соединением Al + Cu.

Выбраны рациональные режимы термической обработки для снятия внутренних напряжений и предупреждения образования интерметаллидов в процессе нагрева биметалла.

Методом оптической металлографии была исследована структура биметалла Al + Cu, и оценено влияние на неё режимов сварки взрывом, температуры и времени выдержки при термической обработке.

Проведены испытания на растяжение, сопротивление срезу и на прочность сцепления слоёв при изгибе на угол 160° плакирующим слоем внутрь и наружу при комнатной температуре на биметаллических образцах Al + Cu до термической обработке и после.

Анализ результатов показал, что прочность соединения слоёв находится на уровне прочности составляющих слоёв, а рассчитанные и применённые параметры термической обработки снижают внутренние напряжения в зоне соединения.

В результате данные исследования показали перспективу применения процесса сварки взрывом для получения энергосберегающих материалов с заданными прочностными характеристиками.

Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов»

Выражаю особую благодарность в создании работы Первухину Л.Б., Петрову Е.В., Сайкову И.В., Малахову А.Ю. и Капустину Р.Д.

ЗВУКОИЗЛУЧЕНИЕ И ЗВУКОИЗОЛЯЦИЯ КОВАНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СТАЛИ

Жумадилова Ж.О.

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

Развитие производственных мощностей современного оборудования в машиностроительном комплексе приводит к неуклонному возрастанию вредного для человеческого организма шума и вибраций, что ухудшает условия труда непосредственно работающего на нем персонала.

К настоящему времени специалистами накоплен достаточный опыт по борьбе с производственным шумом. К наиболее известным методам по снижению производственного шума относятся: звукоизоляция, звукопоглощение, применение вибропоглощающих материалов на базе неметаллов (пластмассы, резины и др.), увеличение жесткости конструкции с целью уменьшения амплитуды колебаний, применение демпфирующих устройств, использование сталей и сплавов с повышенными диссипативными характеристиками, рациональное расположение оборудования, глушители, индивидуальные средства защиты, организационные мероприятия и т.д.

Наиболее перспективным методом снижения шума ударного происхождения является использование металлических материалов на основе железа (стали и сплавов) с повышенными диссипативными свойствами. Использование конструкционных сталей с повышенными диссипативными свойствами выгодно отличаются от других методов снижения шума [1, 2]:

- нет необходимости для увеличения габаритов машины, что затрудняет доступ к узлам изолирующего объекта (звукоизоляция, звукопоглощение);

- возможность использования при повышенных температурах и при воздействии агрессивных сред, т.е. там, где не могут быть использованы неметаллические диссипативные материалы;

- высокая стоимость этих материалов по сравнению с диссипативными цветными сплавами;

- высокие механические характеристики при эксплуатации.

Одной из поставленных задач данной работы является разработка новых диссипативных металлических материалов на основе железа. В связи с этим путем добавления легирующих элементов (хрома до 3,43%) в химический состав была разработана сталь с повышенными диссипативными свойствами.

Химический состав стали Ст.1: C – 0,43%; Cr – 3,40%; Si – 0,22%; остальное - Fe. Исследуемые стали выплавляли в открытой индукционной печи и разливали в слитки массой 11 кг. Слитки сталей подвергали ковке. Ковку слитков осуществляли в интервале температур: 1150-1100 ^{o}C (начало ковки) и 950-900^{o}C (конец ковки). Нагрев слитков под ковку осуществляли в газовых печах. Ковку производили на молоте с весом падающих частей 350 кг. После ковки прутки отжигали по режиму загрузка в печь при температуре 400^{o}C, нагрев до 850^{o}C, выдержка 2 часа и дальнейшее охлаждение на воздухе.

Акустические характеристики исследовали на устройстве [3].

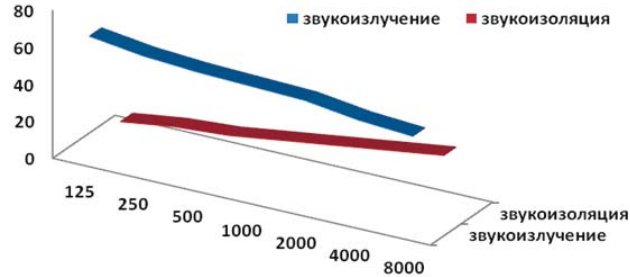


Рис. 1. Сравнительные характеристики звукоизлучения и звукоизоляции стали Ст.1

На рис. 1 показаны сравнительные акустические характеристики стали Ст.1. На частоте 125 Гц в связи с резонансным эффектом звукоизоляция образца низкая (8 дБ). На частотах 2000-4000 Гц, рост звукоизоляции образца на 4 дБ, соответствует снижению звукоизлучения сплава на 4 дБ.

Список литературы

1. The Impact of Industrial Noise of the Human Body. Modern Challenges and Decisions of Globalization. International Conference, July 15, 2013. New York, USA. Part 2. ICET. P.221.

2. Zh.O. Zhumadilova. Development of damping multiple alloyed steels. Monograph. LAP. LAMBERT Academic Publishing. Saarbrucken, Germany. Printed in the USA, U.K. 2011. 138p.

3. Жумадилова Ж.О., Сулеев Д.К., Утепов Е.Б. Инновационный патент №22198 KZ. Устройство для исследования материалов по звукоизлучению / опубл. 15.01.2010, Бюл.1.

Выражение благодарности. Благодарю своих научных консультантов д.т.н., проф. Сулееву Д.К. и д.т.н., проф. Утепову Е.Б.

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫХ РЕЛЬСОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРТОВОГО ПРОКАТА

Иванов Д.М.

Москва. ФГБУН ИМЕТ РАН, dm.m.ivanov@gmail.com

В последнее время становящиеся все более актуальными проблемы снижения загрязнения окружающей среды приобретают все большую роль в развитии технологий и поисков решений более рационального использования природных ресурсов. В отношении ресурсосбережения весьма эффективной является технология перекатки железнодорожных рельсов, бывших в употребление, в сортовой высококачественный прокат требуемой формы и размеров. Перед наиболее широко применяемыми на данный момент технологиями, включающими сталеплавильное производство, данная технология обладает большими преимуществами, заключающимися в значительном сокращении вредных выбросов в атмосферу, снижении загрязнения водных объектов и почвы.

Для решения данной проблемы нами предложено несколько вариантов реализации перекатки рельсов в сортовой прокат. В соответствии с первым вариантом предложено разделение рельса на две части: ножку и головку, подошву и ножку (схема I на рис.). Перекатку заготовок в виде нагретых до температуры аустенизации рельсов следует проводить на двуниточном крупносортовом прокатном стане. Разделение рельса на две части производят в первых двух проходах, после чего каждую отдельную часть прокатывают на двух параллельных нитках. Основным преимуществам данной технологии является высокая производительность процесса. К недостаткам можно отнести ограничения в размерном сортаменте прокатываемой продукции вследствие уменьшения площади поперечного сечения заготовок, а также необходимость применения двуниточного прокатного стана.

Второй вариант предполагает перекатку рельса без продольного разделения. Для исключения потери устойчивости при обжатии рельса в соответствии со схемой II на рис. заготовку нагревают до температуры 950-1150 °С, затем подвергают локальному подогреву до температуры 1250-1290 °С в местах сопряжения головки и подошва рельса с шейкой в проходной тоннельной печи с газовыми горелками, после чего производят осадку рельса по высоте путем прокатки в валках диаметром 700-900 мм. Недостатком данного способа является относительно быстрое остывание областей повышенного нагрева вследствие теплообменных процессов с выравниванием температуры по сечению. Преодолеть данный недостаток возможно благодаря строгому соблюдению временных режимов прокатки.

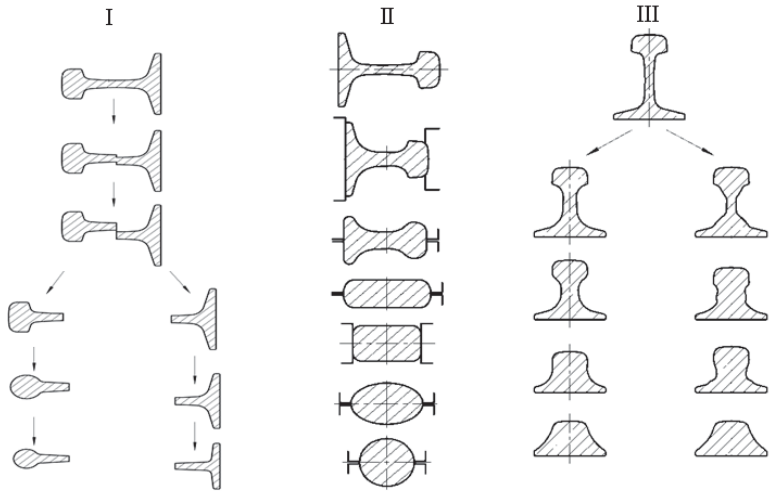


Рис. Предлагаемые схемы перекатки рельсов в сортовые профили

Третий вариант перекатки рельсов без их продольного разделения включает применение схем стесненной деформации (схема III на рис.), позволяющих добиться соблюдения устойчивого процесса деформирования. Нами предложены альтернативные варианты реализации данной технологии, в которых пары вертикальных валков универсальных клетей, отличающихся конфигурацией калибров, выполняют роль удерживающих проводок. Особенности данной схемы охарактеризованы высокой производительностью и обеспечением устойчивости прокатки, которые можно отнести к безусловным достоинствам данного варианта технологического решения. К недостаткам можно отнести то, что возможны некоторые ограничения по сортаменту получаемой продукции из-за сложной формы получаемой исходной заготовки.

Данные технологические решения были предложены для реализации на Тульском металлопрокатном заводе.

Научный руководитель работы - д.т.н. Трайно А.И.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ПРИ БЕЗОПРАВОЧНОМ ВОЛОЧЕНИИ ТРУБ

Каргин Б.В.

Россия, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), kargin163@gmail.com

При расчетах усилия безоправочного волочения труб, предельного формоизменения и износа инструмента требуется правильная оценка граничных условий, определяемых касательным напряжением τ, коэффициентом трения μ и нормальным давлением q на поверхности контакта заготовки и волоки. Применительно к процессу волочения их чаще всего описывают законом Кулона $\tau = \mu q$, характеризуемым большой неопределенностью в выборе значения τ, μ и q для конкретных параметров процесса [1,2].

При установлении граничных условий в зависимости от степени деформации, механических свойств металла заготовки и толщины стенки трубы использовали методы разрезной волоки [3] и математического планирования эксперимента [4].

Для проведения исследований взяты образцы труб из меди М3, отожженные и нагартованные. Волочение проводили в лабораторных условиях на универсальной испытательной машине ЦДМУ-30 через конические с полууглом $\alpha = 12^0$ и радиальные волоки ($R_р = 5$мм) со скоростью 75 мм/мин. Волоки разъемные из стали У10, закаленные HRC 55-60. Усилие волочения *P* фиксировали по шкале силоизмерителя с точностью ±50Н. Поперечное усилие *Q* определяли на установке, показанной на рис.1, с помощью усилителя ТА-5 с точностью ±100Н. В качестве технологической смазки использовали масло "Индустриальное 30". Усилие предварительного сжатия половинок волок для предотвращения затекания металла трубы в щели разъема составляло 120% от усилия распора.

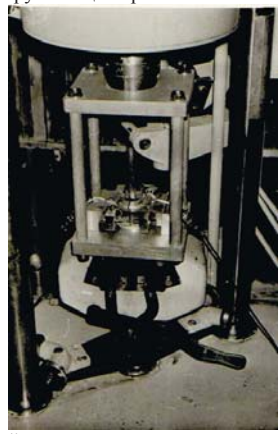


Рис.1. Общий вид экспериментальной установки для определения граничных условий при волочении труб

Волочение образцов труб проводили по плану дробного факторного эксперимента с генерирующим соотношением и определяющим контрастом $1 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Исследуемые факторы были закодированы следующим образом: x_1 – коэффициент вытяжки трубы по диаметру, x_2 – состояние материала трубы, x_3 – толщина стенки.

В качестве целевых функций использовали коэффициенты трения $\mu_р$ и $\mu_к$ и нормальное контактное напряжение $q_р$ и $q_к$ для радиальной и конической волок, табл.1. В результате статистической обработки экспериментальных данных получены адекватные уравнения регрессии:

$$\mu_р = 0{,}180 - 0{,}029x_2 - 0{,}017x_3, \quad (1)$$

$$\mu_к = 0{,}120 + 0{,}016x_1 - 0{,}027x_2, \quad (2)$$

$$q_р = 63{,}50 + 6{,}76x_1 + 22{,}2x_2 + 16{,}78x_3, \quad (3)$$

$$q_к = 18{,}40 - 1{,}65x_1 + 5{,}35x_2 + 4{,}6x_3. \quad (4)$$

Таблица 1

Условия проведения эксперимента и его результаты (осредненные по четырем опытам)

Коэф-т вытяжки	Состояние трубы	Толщина стенки трубы,мм	$\mu_р$	$q_р$	$\mu_к$	$q_к$
				МПа		МПа
1,16	Нагартованное	1.5	0,142	109.30	0,101	26,70
1,16	Отожженое	1,05	0,234	31,34	0,172	6,78
1,09	Нагартованное	1,05	0,159	62,20	0,085	20,80
1,09	Отожженое	1,5	0,183	51,39	0,123	19,30

Уравнения, определяющие касательные контактные напряжения $\tau_р = 10{,}53 + 2{,}16x_2 + 1{,}82x_3$ и $\tau_к = 1{,}99 + 0{,}92x_2 + 0{,}53x_3$. Факторы x_1 и x_3 оценки коэффициента трения, а также фактор x_1 для определения касательных контактных напряжений в данных пределах их изменений оказались незначительными.

Из анализа уравнений (1), (2) следует, что коэффициент трения $\mu_к$ при средних значениях факторов для конической волоки равен 0,12. Коэффициент трения в радиальной волоке в 1,5 раза больше, чем в конической. Это объясняется ухудшением подачи смазки при волочении в радиальную волоку из-за локализации очага деформации и большего угла захода трубной заготовки в рабочую зону. С увеличением вытяжки коэффициент трения возрастает. Обратное действие оказывают рост предела текучести металла заготовки и толщина стенки трубы. По-видимому, это связано с тем, что оба фактора повышают контактное давление изделия на поверхность инструмента.

Из анализа уравнений (3) и (4) следует, что нормальные контактные напряжения при средних значениях факторов в радиальной волоке в 3,45 раза больше, чем в конической. Это связано с локализацией очага деформации при волочении через радиальную волоку. Увеличение предела текучести материала и толщины стенки трубы вызывает рост контактных напряжений. Влияние вытяжки неоднозначно: с ее увеличением в конической волоке значение $q_к$ снижается, что объясняется ростом продольных напряжений и длиной поверхности контакта. Увеличение вытяжки при использовании радиальной волоки наоборот повышает контактные напряжения, что вызвано наличием большого угла захода трубной заготовки.

Результаты исследования могут быть использованы при проектировании процессов волочения медных труб через конические и радиальные волоки.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю чл. 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. Грудев А.П., Зильберг Ю.В., Тилик В.Г. Трение и смазка при обработке металлов давлением. – М.: Металлургия, 1982. 312с.

4. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976. 279с.

БЕЗОПРАВОЧНОЕ ВОЛОЧЕНИЕ ТОНКОСТЕННЫХ ТРУБ В БЛОК ВОЛОК

Каргин Б.В.

Россия, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), kargin163@gmail.com

При производстве тонкостенных труб из сплавов на алюминиевой основе широкое применение получило безоправочное волочение в одну и две волоки [1-4]. Это объясняется малой трудоемкостью, высокой производительностью процесса, увеличением дробности деформации и тем, что дает возможность получать трубы с минимальной продольной кривизной, точными размерами и высококачественной поверхностью.

В связи с этим научный и практический интерес представляет изучение процесса осадки труб волочением с использованием возможностей современных компьютерных программ, позволяющих в комплексе учесть основные геометрические и технологические параметры, обеспечивающие производство тонкостенных труб требуемого качества.

Целью данной работы явилось компьютерное моделирование безоправочного волочения тонкостенных труб с помощью метода конечных элементов в специализированном программном комплексе DEFORM-2D [5]. Числовой расчет волочения заготовки диаметром 20х1,5мм из алюминиевого сплава системы Al-Mg-Mn со скоростью 1мм/с проводили в конические волоки с

геометрическими параметрами: угол обжимной зоны 12^0, калибрующий поясок 5мм, радиус сопряжения конического и калибрирующего участков 40мм, диаметры волок 18,2, 16,5, 15,0 ,13,8 мм.

Исследованию подверглись следующие способы безоправочного волочения: волочение в одну волоку диаметром 13,8 мм с большим обжатием за один проход, волочение через две волоки с дроблением обжатия за два прохода диаметрами 18,2мм-13,8мм, 16,5мм-13,8мм, 15,0мм-13,8мм, волочение одновременно в две волоки за один проход диаметрами 18,2мм-13,8мм, 16,5мм-13,8мм, 15,0мм-13,8мм.

Для описания материала тонкостенных труб принята модель упрочняющейся упруго-пластической среды. Механические свойства материала заданы значениями модуля упругости E=70ГПа, коэффициента Пуассона υ=0,33 и предела текучести в зависимости от интенсивности пластических деформаций.

Геометрическая модель моделируемого процесса соответствует условиям осесимметричной задачи. На поверхности контакта заготовки с волокой действуют касательные напряжения, определяемые законом Кулона [3]. Коэффициент трения взят равным 0,1. Количество конечных элементов двухмерной сетки выбрано равным 1500, что обеспечивало на заготовке длиной 70мм шесть конечных элементов по толщине стенки.

В каждом опыте компьютерного моделирования получили график зависимости усилия от перемещения заготовки в одну или две волоки за один проход.

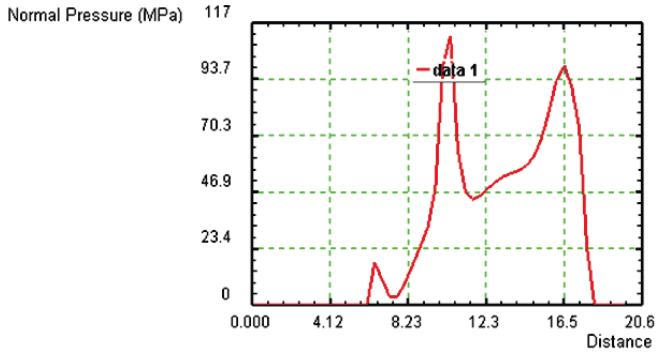


Рис. 1. Зависимость нормального давления по длине рабочего канала волоки при волочении заготовки диаметром 18,2 мм через волоку диаметром 13,8мм.

Решение задачи методом конечных элементов на этапе установившегося процесса волочения позволяет в программе DEOFRM-2D с помощью команды “Параметры между двумя точками” получить распределение нормального давления на границе контакта заготовки с волокой (рис. 1), а на протянутых участках трубы с помощью инструмента “Линейка” с требуемой точностью измерить толщину стенки готовой трубы.

Результаты расчетов при компьютерном проектировании сведены в таблицу 1. Процесс одновременного волочения тонкостенных труб в две волоки можно рассматривать как процесс волочения с противонатяжением, в котором противонатяжение снижает давление металла на стенки второй волоки, соответственно уменьшает внешнее трение и в следствии этого повышается стойкость волоки.

Из рис.1 видно, что распределение нормального давления по длине обжимной зоны крайне неравномерное. Максимум давления приходится на входную и выходную зоны рабочего канала волоки. Высокий градиент нормальных давлений является основной причиной “кольцевого” износа.

Таблица 1

Результаты компьютерного моделирования

Способы волочения	Параметры волочения									
	Волока 1					Волока 2				
	D,мм	λ	P, кН	t,мм	σ_n,Мпа	D,мм	λ	P, кН	t,мм	σ_n,МПа
В одну волоку за один проход	13,8	1,5	12,70	1,546	105	_	_	_	_	_
В две волоки	18,2	1,1	4,69	1,549	590	13,8	1,36	10,8	1,626	448

за два прохода	16,5	1,23	7,67	1,593	364	13,8	1,22	7,81	1,636	608
	15,0	1,37	10,70	1,619	264	13,8	1,10	4,67	1,634	870
В две волоки за один проход	18,2	1,1	4,69	1,549	590	13,8	1,36	8,13	1,546	202
	16,5	1,23	7,67	1,593	364	13,8	1,22	5,18	1,547	439
	15,0	1,37	10,70	1,619	210	13,8	1,10	2,34	1,546	707

Чем больше коэффициент вытяжки за проход, тем меньше величина давления на входе в рабочую зону.

Исходя из вышеизложенного при одновременном волочении через две волоки для равномерного их износа следует назначать одинаковые обжатия за проход.

Результаты компьютерного моделирования использовали при разработке технологии производства труб повышенной точности для автомобилестроения.

Выражение благодарности. Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю чл. корреспонденту РАН, д.т.н., проф. Гречникову Ф.В.

Библиографический список

1. Ерманок М. З. Изменение толщины стенки при безоправочном волочении труб из алюминиевых сплавов/ Известия вузов. Известная металлургия, 1958 №4 с. 142-152.

2. Савин Р. А. Волочение труб –М.: Металлургия, 1983, 336 с.

3. Перлин И. Л., Ерманок М. З. Теория волочения. –М.: Металлургия, 1971 -448 с.

4. Каргин Б. В., Каргин В. Р. Специальные виды волочения труб Самара: Издательство МИР, 2013, -174 с.

5. Каргин В. Р, Быков А. П., Каргин Б. В., Ерисов Я. А. Моделирование процессов обработки металлов давлением в программе DEFORM-2D: учеб. пособие- Самара: Издательство МИР, 2011- 170 с.

МИКРОСТРУКТУРА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-La-Ni-Fe ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Колобылина Н.Н.

Россия, Научный Исследовательский Центр «Курчатовский институт», kolobylina@gmail.com

Известно, что при интенсивной пластической деформации многокомпонентных легированных сплавов формируется нанокристаллическая многофазная структура, которая приводит к повышению прочностных и сверхпластичных характеристик. В настоящее время, для получения такой нанокристалической структуры, используют методы интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением (ИПД). Известно, что конечная нанокристаллическая структура, сформированная в результате ИПД, существенно зависит от структуры сплавов до деформации. Задачей настоящей работы являлось создание, в результате ИПД, нанокомпозитной структуры в поликристаллических сплавах на алюминиевой основе, легированных переходными (Ni, Fe) и редкоземельным (La) металлами, с целью повышения их прочностных характеристик и снижения хрупкости. Для решения поставленной задачи исследовали структуру и фазовый состав поликристаллических сплавов $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ и $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$, полученых в виде слитков закалкой из расплава в условиях охлаждения на воздухе. Для ИПД от слитков, были нарезаны пластины толщиной 300 мкм, которые в дальнейшем деформировали при комнатной температуре в камере Бриджмена при гидростатическом давлении 8 и 10 ГПа. Угол поворота подвижной наковальни ($\varphi=360°\times n$) изменяли от одного до десяти полных оборотов. До и после ИПД исследовали структуру и фазовый состав сплавов методами металлографии и электронной микроскопии (растровый электронно-ионный микроскоп (РЕИМ) Helios (FEI, США) при ускоряющем напряжении 2 кВ; просвечивающий/растровый электронный микроскоп Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, USA) при ускоряющем напряжении 300 кВ). Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДРМА) был также выполнен в РЕИМ Helios, оборудованном приставкой фирмы EDAX (США) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Методами рентгеноструктурного и электронномикроскопического анализов установлено, что в сплавах после кристаллизации присутствуют четыре фазы: твердый раствор на основе алюминия, интерметаллид Al_4La, фаза $Al_3Ni_{1-x}Fe_x$ изоструктурная Al_3Ni_3, а также в первые, обнаружена новая фаза $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ идентичная Al_8EuFe_2. Частицы $Al_3Ni_{1-x}Fe_x$, имеют различную морфологию: чаще вытянутую с аспектным соотношением от 2:1 до 10:1, реже округлую, размером до 15 мкм. Результаты энергодисперсионного рентгеновского микроанализа свидетельствуют, что соотношение Al:Ni:Fe=78:17:6 ; Al:Fe:Ni:La=7.2:1.0:0.9:1.0 (в ат%,). Электронограммы от одной из частиц $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ показали, что они с большой точностью совпадают с электронограммами соединения Al_8Fe_2Eu с осями зон [001], [101] и [102]. Показано, что после ИПД по мере увеличения угла закручивания от 1 до 6 полных

оборотов наковальни дифракционная многокольцевая картина остается без видимых изменений. При увеличении степени деформации до (φ = 360ºx10) зерновая структура изменяет свой размер. Тип многокольцевой дифракционной картины сохраняется, однако отдельные рефлексы на концентрических окружностях становятся практически не различимы, что свидетельствует об измельчении зерен и росте разориентации на их границах. Форма зерен всех фаз, формирующихся в условиях ИПД, округлая. Размер нанозерен составляет 9,7 нм. Фазовый состав сплавов сохраняется. По мере увеличения степени деформации наблюдали рост микротвердости. Ее максимальные значения после ИПД 567 и 575 HV0,25/10 получены на сплавах $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ и $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ соответственно. При увеличении давления от 8 до 10 ГПа значительных изменений микротвердости не наблюдали. Показано, что легирование поликристаллических сплавов системы Al-La-Ni-Fe в пределах изменения содержания Fe от 2 до 4 ат. % и Ni от 9 до 7 ат. % не оказывает существенного влияния на микротвердость исследованных сплавов как в исходном состоянии, так и после большой пластической деформации.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы д.т.н. Н.Д .Бахтеевой и к.т.н. А.Л.Васильеву. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 13-02-12190 офи-м.

ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ НИКЕЛЬ-ХРОМ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

Краснoперова Ю. Г.

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

В никеле в ходе деформации при комнатной температуре в наковальнях Бриджмена удается измельчить структуру до 140 нм. Такая структура состоит из микрокристаллитов, разделенных преимущественно высокоугловыми границами - субмикрокристаллическая (СМК) структура, которая при продолжении деформации не измельчается, вследствие развития динамического возврата. При продолжении деформации остаются неизменными практически все размерные характеристики структуры никеля: средний размер элементов структуры, их наиболее вероятный ($d_{вер}$=0.08 мкм) и максимальный размер (d_{max}=0.5±0.1 мкм), а также коэффициент вариации линейных размеров k=0.6±0.1. Вместе с тем, на стадии СМК структуры с увеличением логарифмической деформации непрерывно уменьшается доля микрокристаллитов, имеющих размеры более $1.5d_{ср}$. В настоящей работе для того чтобы предотвратить динамический возврат, никель легировали хромом.

Исследовали сплавы на основе Ni с содержанием Cr 2; 5 и 12.5 вес.%, а также Ni чистотой 99.98% и сплав ХН77ТЮР типа «нимоник». Деформацию осуществляли методом сдвиг под давлением с углом поворота наковальни от 15° до 15 оборотов. Температура деформации составляла 300K, давление – 8 ГПа, скорость вращения наковальни – 1 об/мин. Деформацию (e) рассчитывали с учетом осадки, которая зависит от угла поворота наковальни и расстояния до центра образца. Для получения распределения твердости по радиусу образцов проводили измерения на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0.5 Н по двум взаимно перпендикулярным диаметрам. Значения твердости, полученные на разных образцах, усредняли по интервалам логарифмической деформации Δe=0.4. Для выделения стадий деформации строили зависимости твердости от корня квадратного из e. Структуру исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Расстояние от центра образца до области исследования структуры оценивали с точностью $\pm$0.2 мм. Размеры элементов структуры - дислокационных ячеек и микрокристаллитов определяли на светлопольных изображениях и на темнопольных изображениях в рефлексе типа {111} по результатам более четырехсот измерений, что обеспечивало погрешность менее 10%.

Увеличение содержания хрома до 5% незначительно увеличивает деформационное упрочнение никеля, тогда как добавка 12.5 % дает прирост твердости около 1 ГПа во всем интервале степеней деформации. Как и в чистом никеле, во всех сплавах происходит изменение структуры от ячеистой к СМК через стадию смешанной структуры. Однако стадия ячеистой структуры зафиксирована только в чистом никеле, по-видимому, в сплавах системы Ni-Cr ей соответствуют меньшие степени деформации, чем реализованные в настоящей работе. Переход на стадию СМК структуры в исследованных сплавах происходит при близкой логарифмической деформации 8.5$\pm$0.3. Для всех сплавов коэффициент повышения твердости на стадии смешанной структуры составляет 0.2 ГПа/ед. логарифмической деформации, а на стадии СМК структуры – 0.5$\pm$0.1. Следовательно, на стадии СМК структуры интенсивность упрочнения увеличивается. Микрокристаллиты в сплаве Ni+2% Cr имеют тот же размер, что и в чистом никеле. Крупные микрокристаллиты содержат

субграницы, образованные в результате динамического возврата. Подобную субструктуру имеют некоторые микрокристаллиты в сплаве с 5%Cr, но их средний размер меньше; микрокристаллиты в сплаве с 12.5% Cr по размеру такие же, как в сплаве типа «нимоник» (ХН77ТЮР). Высокий коэффициент вариации линейных размеров (k>0.8) в сплавах на стадии СМК свидетельствует о ее неоднородности. Во всех сплавах, в отличие от чистого никеля, в процессе деформации на стадии СМК структуры при незначительном изменении среднего размера микрокристаллитов уменьшается наиболее вероятный размер.

Работа выполнена по теме ИФМ УрО РАН «Кристалл» и при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №14-03-31499. Электронно-микроскопическое исследование выполнено в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

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

РАЗВИТИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОРОШКОВОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ-МОЛИБДЕН-ХРОМ-ВАНАДИЙ ПРИ ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

Кутепов С.Н.

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

С использованием разработанного комплексного подхода, включающего высокотемпературные механические испытания, оптимальное планирование экспериментальных исследований, математическое моделирование поведения металлических систем при различных внешних термомеханических воздействиях и в предпереходных состояниях, выполнены экспериментальные исследования цилиндрических образцов на растяжение в интервале температур от 600°С до 900°С при различных скоростях деформации [1]. Построена математическая модель, связывающая относительное сужение площади поперечного сечения образца с изменением температуры x_1 и скорости деформации x_2 для металлического сплава состава 1,0С–6,1W–5.3Mo–4.1Cr–2.0V–Fe (основа матрица), следующего вида

$$\psi = 94{,}1080 + 4{,}9568x_1 - 7{,}7095x_1x_2 - 6{,}2190x_1x_2^2 - 9{,}2914x_1^4 + 10{,}244x_1x_2^3.$$

Получены графические зависимости поверхности ψ в трехмерной системе координат $\psi x_1 x_2$. Построены графические зависимости изменения характеристики ψ от изменения температуры t°С.

Установлено, что при различных скоростях деформации ψ от температуры изменяется по разному: возрастает, проходит через экстремум – маскимум (ψ_{max} = 93%), понижается (например при скорости деформации ε = 0,01 $с^{-1}$). Сплав имеет сложный, установленный рентгеновским анализом, фазовый состав: легированный феррит (74%), карбид Fe_3W_3C (5.8%), карбид Fe_3C (4,8%), карбид Mo_2C (3,4%), карбид $Cr_{23}C_6$ (3,1%), карбид VC (2,0%) и неоднородную гетерогенную многофазную структуру (средний диаметр карбидов – 1,0 мкм, расстояние между карбидами – 0,7 мкм, диаметр зерна ферритной матрицы – 3,7 мкм, площадь межфазной поверхности карбид-матрица составляет 1710 $мм^{-1}$. Установлено, что сплав, полученный методом порошковой металлургии имеет высокую дисперсную структуру и следующие свойства: плотность – $8{,}0\times10^3$ $кг/м^3$, твердость – 350НВ, предел прочности – 950 МПа, предел пластичности – 0,20, относительное удлинение – 10%, модуль нормальной упругости при 20°С – 232 ГПа, модуль нормальной упругости при 600°С – 190 ГПа. Порошковая технология получения такого сплава включает в себя следующие основные операции: выплавку, получение порошка посредством распыления жидкого металла азотом, экструзию порошка в капсулах со степенью деформации 80-90% и последующую термическую обработку заготовок (отжиг) с целью снижения твердости и улучшения обрабатываемости резанием.

Выявлено, что при некоторой скорости деформации, например равной 0,0567 $с^{-1}$ график изменения пластичности ψ от температуры имеет строго монотонный установившийся характер – горизонтальный участок от 775°С до 825°С на кривой $\psi = \psi(t)$. Это свидетельствует о равномерном деформировании образца при растяжении и установившейся стадии пластического течения гетерофазного материала, что может быть связано с процессами упрочнения и разупрочнения, развивающимися в гетерофазной исследуемой сложнолегированной металлической системе [2].

Литература

1.Гвоздев А.Е., Тихонова И.В., Стариков Н.Е. Комплексный подход к исследованию экспериментальных эффектов и сверхпластичности в металлических системах: монография: Тула: Изд-во ТулГУ, 2011 – 114 с. ISBN 978-5-7679-1904-8.

2.Гвоздев А.Е., Колмаков А.Г., Сергеев Н.Н. и др. Процессы разупрочнения и их природа при горячей деформации алюминия и меди и их сплавов // Материаловедение, 2014, №6.

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

Работа выполнена по научной теме 1840 в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания.

В работе участвовали студенты гр. 621131 Новикова В.В. и Мерцалов А.Н., гр. 650191 Беличев С.С., Булатуков Э.А., Козакова А.В.. Царев А.С. и Ермаков А.Л. факультета Технологий и бизнеса ТГПУ им. Л.Н. Толстого.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ СТЕРЖНЕВОЙ АРМАТУРНОЙ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ШПАЛ

Семак А.В.

Россия, Московский государственный университет путей сообщения (МГУПС (МИИТ), avsemak@gmail.com

В связи с переходом российских железных дорог на изготовление железобетонных шпал по новой технологии - в коротких четырехместных формах на автоматизированных компактных линиях ОЛМИ, в которых для армирования шпал вместо сорока четырех струн проволочной арматуры диаметром 3 мм применяются четыре стержня диаметром 5-10 мм, возникла необходимость разработки требований и подбора материала арматурных стержней. При армировании стержневой арматурой расход металла снижается в 4-10 раз, а учитывая тот факт, что рыночная стоимость металла постоянно возрастает, данный способ армирования железобетонных шпал является целесообразным.

МИИТ совместно с ОАО «БЭТ» и ОАО «ММК-Метиз» с начала производства данной арматурной стали проводил работы, направленные на улучшение ее качества в части оптимизации химического состава и структуры стали, а также качества накатки профиля. Периодически выполнялась проверка соответствия арматурной стали требованиям технических условий. С этой целью разработана Методика испытаний «Сталь арматурная холоднодеформированная периодического профиля для армирования железобетонных шпал», которая предусматривает оценку геометрических размеров, качества поверхности, химического состава, механических свойств, стойкости против коррозионного растрескивания, релаксации напряжений, усталостной прочности. Особое внимание уделялось проектированию технической оснастки, захватных приспособлений, подбору коррозионной среды.

В 2010-2014 г.г. проведены испытания стали арматурной марок 80ХФЮ, 80Р и 80ХР различных классов, изготовленной ОАО «ММК-Метиз».

Сравнительный анализ результатов испытаний образцов стали арматурной марки 80ХФЮ и марки 80Р (класса 1450К) показал значительное увеличение относительного удлинения δ_{10} (с 6% до 9%). Данный показатель на ~80% превышает нормативное значение, что привело к увеличению в ~4 раза от нормативного значения количества знакопеременных изгибов на 90° без наступления состояния предельной пластичности.

Прочностные характеристики стали арматурной обоих марок, определяемые при статических испытаниях, остались на прежнем уровне и составили соответственно: временное сопротивление $\sigma_в$=1640 Н/мм^2 при нормативном значении 1570 Н/мм^2, условный предел текучести $\sigma_{0,2}$=1480 Н/мм^2 при нормативном значении 1400 Н/мм^2.

Следует отметить значительное снижение релаксации напряжений образцов из стали марки 80Р после выдержки под нагрузкой в течение 1000 ч с 3% до 1-1,5 %, при нормативном значении не более 4%, что говорит об их хорошей сопротивляемости ползучести. Рекомендовано снизить нормативное значение до 2,5%.

Арматурная сталь марки 80ХР (класса 1500К), разработанная для регионов с годовыми амплитудами температур более 110°С, имеет более высокие прочностные свойства (временное сопротивление 1730 МПа, условный предел текучести – 1520 МПа) с не значительным снижением относительного удлинения до 7-7,5 %. Релаксация напряжений также не превысила 1,5 %.

Циклические испытания образцов стали марки 80Р и 80ХР показали, что все образцы выдержали 2 млн. циклов нагружения без разрушения в отличие от образцов из стали 80ХФЮ, 50% которых удовлетворяли нормативным требованиям по усталостной прочности. 100% положительный результат испытаний на усталостную прочность имели только образцы арматурной стали с увеличенным диаметром.

Следует отметить хорошее качество поверхности образцов из стали 80Р и 80ХР в отличие от образцов из стали 80ХФЮ, которые имели поверхностные дефекты в виде полос заката металла и углубления в этом сечении вмятин, что создавало благоприятные условия для появления и быстрого раскрытия микротрещин при усталостных испытаниях и разрушению образцов.

К такому значительному за последние два года улучшению качества поверхности арматурной стали, увеличению пластических и усталостных свойств привел комплекс проведенных мероприятий, направленных на оптимизацию химического состава, получение мелкодисперсной однородной микроструктуры и качественную накатку профиля. Замена марки стали, улучшение качества литья, установка и наладка агрегата патентирования и накатки профиля привели не только к повышению качества арматурных стержней, но и изготавливаемых с их применением шпал, значительному снижению количества обрывов прутков при их производстве.

Автор статьи выражает благодарность научным руководителям: Аксенову Ю.Н., Курзиной Е.Г. и Богачеву А.Ю.

ДИФФУЗИЯ ИЗОТОПА Ni63 В ИНТЕНСИВНО ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ СПЛАВЕ Cu-Cr-Hf

Страумал П.Б.

Россия, ИМЕТ РАН, straumal.peter@yandex.ru

Ультрамелкозернистые (УМЗ) металлы и сплавы с субмикронным размером зерна обладают многими полезными свойствами, такими как высокая прочность и твердость, низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность, повышенные магнитные свойства и др. Различные методы интенсивной пластической деформации (ИПД) широко используются в поледние десятилетия при получении УМЗ материалов [1]. Материалы с гомогенной и изотропной субмикронной зеренной микроструктурой с большой долей высокоугловых границ зерен, свободные от остаточной пористости и неконтролируемых примесей могут быть изготовлены этими методами [1]. Наиболее перспективными являются методы равноканального углового прессования (РКУП) и кручения под гидростатическим давлением (КГД). Они занимают особое место, т.к. демонстрируют целый ряд преимуществ по сравнению со своими конкурентами, например, позволяют производить ультрамелкозернистые и нанокристаллические материалы сравнительно большого объема как чистых металлов, так и сплавов. В данном методе получения ультрамелкозернистых и нанокристаллических материалов не вносятся посторонние примеси, а сами материалы свободны от остаточной пористости. Чрезвычайно большая степень сдвиговой деформации в первом проходе РКУП и при первых оборотах КГД приводит к образованию выраженной дислокационной структуры на субмикронном уровне. Повторные проходы РКУП и обороты КГД приводят к накоплению дислокаций и увеличению разориентации между зернами, таким образом приводя к увеличению доли высокоугловых границ [2]. На основании многочисленных исследований микроструктуры и механических свойств ИПД обработанных сплавов, Валиев с коллегами [1] предположили, что границы зерен в УМЗ материалах, произведенных методами ИПД, находятся в высокой степени неравновесном состоянии. Эти неравновесные границы зерен отличаются более высокой поверхностной энергией, более высокими полями деформации и большим свободным объемом, чем обыкновенные равновесные границы зерен в недеформированном состоянии. Свойства неравновесных границ зерен происходят от высокой плотности введенных дислокаций, присущих такому неравновесному состоянию. Во время ИПД обработки эти введенные дислокации накапливаются в непосредственной близости от границ зерен. В отличие от геометрически необходимых зернограниичных дислокаций они не связаны с разориентацией соседних зерен.

Однако, надежное экспериментальное доказательство гипотезы существования неравновесных границ зерен все еще отсутствует. Обеспечение такого доказательства представляет сложную проблему из-за низкой термической стабильности УМЗ материалов и высоких движущих сил релаксации неравновесного состояния. В работе Амояла с коллегами [3] была проведена попытка стабилизировать границы зерен при помощи введения циркония в ИПД обработанную медь. Для

исследования состояния границ зерен применялось измерение скорости диффузии изотопа Ni^{63}, обладающее более высокой точностью, чем микрорентгеноспектральный энергодисперсионный метод, использованный в предыдущих работах [4].

Поэтому в данной работе в качестве рабочего материала был выбран дисперсионно твердеющий сплав Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. В предыдущих работах этот сплав показал высокую термическую стабильность деформационного упрочнения при нагревах после ИПД обработки. В частности, твердость сплава оставалась высокой при нагреве вплоть до 500°С.

В данной работе исследовалась диффузия изотопа Ni^{63} в сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после ИПД обработки. Проводилась ИПД обработка двух типов: РКУП по маршруту Вс при комнатной температуре на образцах диаметром 10 мм и длиной 60 мм, и КГД на 5оборотов при скорости 1 об/мин и давлении 5 ГПа на образцах диаметром 10мм и толщиной 1 мм.

После ИПД обработки образцы шлифовались и полировались. Далее на поверхность образцов наносили изотоп Ni^{63}. Образец запаивали в кварцевую ампулу, откачивали воздух и заполняли аргоном. После чего проводился диффузионный отжиг. Диффузионные отжиги проводились в области температур от 150 до 300°С при выдержках, исключающих объемную диффузию. То есть вся диффузия проходила по границам зерен.

Далее образцы разделяли на слои порядка микрона при помощи прецизионного шлифования. Радиоактивность полученных слоев измерялась в счетчиках методом жидкостной сцинтилляции. Полученные величины активности обсчитывались при помощи специальной программы и строилась зависимость относительной радиоактивности от квадрата глубины проникновения изотопа.

Полученные профили для РКУП и КГД образцов различались количеством наклонных участков. Чем меньше угол наклона профиля и глубина проникновения изотопа, тем больше скорость диффузии. Профили КГД образцов обладали одним наклонным участком. Профили РКУП образцов обладали двумя наклонными участками: «быстрым» и «медленным» (рис.1). Каждый из них отвечает за отдельный диффузионный процесс. В частности, скорость диффузии «медленного» процесса в РКУП и единственного процесса в КГД соответствует зернограничной диффузии изотопа Ni^{63} в крупнокристаллической меди.

Природа же «быстрого» процесса в РКУП нуждается в уточнении. Причиной могут быть, с одной стороны, неравновесные границы зерен, а с другой стороны, она может быть связана с перколирующей сетью пористости, подобной обнаруженной Риббе и коллегами в работе, посвященной исследованию диффузии изотопа Ni^{63} в сплаве меди со свинцом [5].

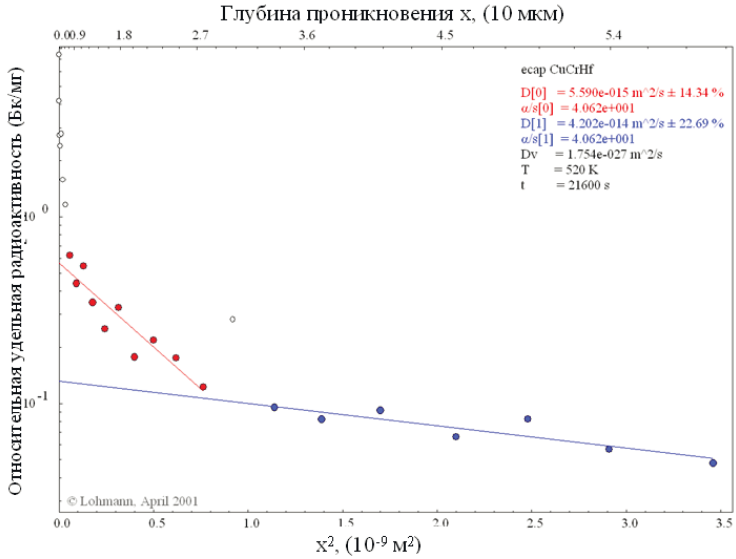


Рис.1 Профиль диффузии изотопа Ni^{63} в РКУП обработанном сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf при 247°С в течении 6 часов. Красным отмечен «медленный» участок профиля, а синим – «быстрый». Справа от профиля указаны соответствующие коэффициенты диффузии и коэффициент объемной диффузии при данной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ERA.NetRUS (проект STP-219) и Министерства образования и науки РФ (проект №14.A12.31.0001). Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Добаткину С.В., а также консультантам к.т.н. Дивинскому С.В. и Вегнеру М. из Института физики материалов Университета г. Мюнстера (Германия).

Список литературы:
[1] Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. Prog Mater Sci 45 (2000) 103.
[2] Yamashita A, Yamaguchi D, Horita Z, Langdon TG. Mater Sci Eng A 287 (2000) 10.
[3] Amouyal Y, Divinski S.V, Estrin Y, Rabkin E. Acta Materialia 55 (2007) 5968.
[4] Fujita T, Horita Z, Langdon TG. Philos Mag A 82(11) (2002), 2249.
[5] RibbeJ, Baither D, Schmitz G and Divinski S.V. Scripta Materialia 61 (2009) 129.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И ОТЖИГОВ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ И АНИЗОТРОПИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-пч

Харькова М.А.
Россия, ИМЕТ РАН, semolina2008@yandex.ru

Исходные образцы горячепрессованного магниевого сплава МА2–пч подвергали равноканальному угловому прессованию (РКУП) за 4 прохода при температуре 245°С по маршрутам А, С и B_C. После РКУП $4B_C$ образцы подвергали отжигам при температурах 300 и 375°С. Образцы вырезали в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (X) и (Y) для исследования микроструктуры, текстуры и прочностных свойств в направлениях (Z, Y) и (X, Z), соответственно. В образцах магниевого сплава МА2–пч наиболее сильное измельчение зерна достигнуто после РКУП по маршруту $4B_C$ (средний размер зерна составил ~2,8 мкм). После РКУП исходная острая базисная текстура сменяется на рассеянную базисную текстуру, наклоненную на угол ~45° к направлению прессования. Проведенные после РКУП отжиги не привели к значительному изменению текстуры, однако она стала более рассеянной. В сплаве МА2–пч после РКУП выявлена анизотропия прочностных механических свойств, особенно сильно выраженная в плоскости (X), перпендикулярной направлению прессования. После проведения отжигов анизотропия прочностных свойств заметно уменьшается. Расчет коэффициентов анизотропии в рамках модели Тейлора в приближении Бишопа-Хилла по текстуре хорошо согласуется с экспериментом для плоскости (Y), перпендикулярной поперечному направлению. Различие в расчетных и экспериментальных коэффициентах анизотропии для плоскости (X) показывает, что только влиянием текстуры сплава нельзя объяснить наличие анизотропии прочностных свойств. Показано, что кроме текстуры на анизотропию оказывает значительное влияние наличие полос интенсивной пластической деформации, а также различная ориентация полос интенсивной пластической деформации в плоскостях (X) и (Y). Существование полос деформации подтверждено с помощью дифракции обратно-рассеянных электронов.

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.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЯ В ЗОНЕ ИЗГИБА ПРИ ПРОФИЛИРОВАНИИ ЛОНЖЕРОННОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ СТАЛИ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Хохлов А.В.
Россия, ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», lateray@mail.ru

На сегодняшний день для совершенствования существующей технологии производства лонжеронной заготовки из стали высокой и повышенной прочности необходимо разработать систему, которая могла бы заранее определять границы и возможности процесса, вероятность появления дефектов, связанных с нарушением сплошности заготовки (трещинообразованием), а также их локализацию на начальной стадии производства. Другими словами, создание эффективного маршрута профилирования и разработки калибровок для его реализации [1].

При использовании метода традиционного профилирования заготовка в месте изгиба испытывает растягивающие и сжимающие напряжения, при этом, преобладают растягивающие напряжения (рис. 1).

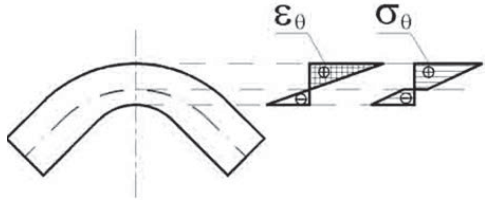


Рис. 1. Зона изгиба при изготовлении профиля в роликах методом традиционного профилирования

Как видно на рис. 1 при традиционном профилировании в зоне изгиба преобладают растягивающие напряжения, что может привести к возникновению дефекта трещина, т.к. необходимым условием нарушения сплошности в момент зарождения трещины является наличие растягивающих напряжений [2]. Поэтому основной задачей при создании калибрующей системы является определение уровня напряжений и степени деформации при профилировании. Определяя данные параметры, возможно рассчитать запас пластичности для исследуемой марки стали, что особенно важно для высокопрочных сталей.

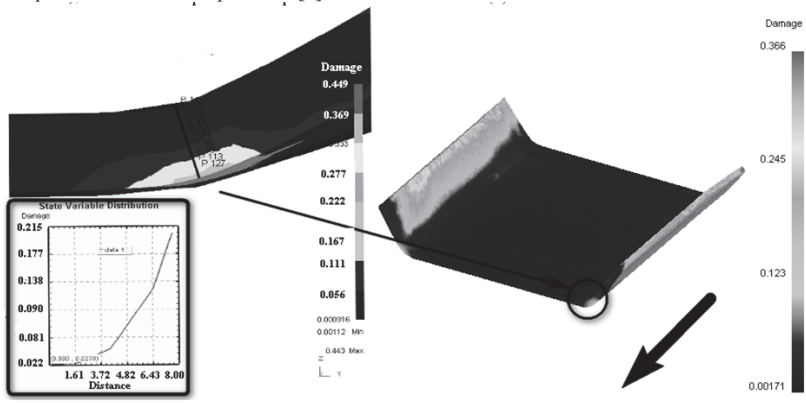
Учеными и аспирантами кафедры машиностроительных и металлургических технологий ФГБОУ ВПО «МГТУ» была разработана схема моделирования в программном комплексе DEFORM 3D [3,4] позволяющая оценить и спрогнозировать вероятность возникновения дефектов, связанных с нарушением сплошности обрабатываемой заготовки, например, образование трещин.

Наиболее важными показателями при изучении схемы профилирования явились:

1) распределение интенсивности напряжений;
2) вычисление ресурса пластичности (по критерию разрушения Кокрафта - Латама).

Анализ результатов распределения интенсивности напряжений позволил сделать вывод о том, что возрастание напряжений по внешнему радиусу исследуемого сечения (зона растягивающих напряжений) происходит более интенсивно, чем на внутреннем радиусе (зона сжимающих напряжений). Таким образом, при профилировании лонжеронной заготовки из стали повышенной и высокой прочности возникновение поверхностных дефектов и разрушений самой заготовки наиболее вероятно в зоне растягивающих напряжений.

Для оценки степени поврежденности (вероятность трещинообразования) использовался критерий разрушения Кокрафта-Латама. Данный критерий разрушения предназначен для анализа и вычисления места перелома или трещинообразования обрабатываемого тела в холодном состоянии с учетом накопленной пластической деформации, интенсивности напряжений и максимального главного растягивающего напряжения [5].



а б

Рис. 2. Распределение полей величины критерия разрушения в поперечном сечении места изгиба (третий проход) (а) и по поверхности обрабатываемого тела (б) (шестой проход)

Изучая распределение и величину данных показателей в месте изгиба и на поверхности обрабатываемого тела, можно делать выводы, о том насколько эффективна разработанная калибровка. На рис. 2 представлены поля распределения величины критерия разрушения как по сечению (в месте изгиба а), так и по поверхности обрабатываемой заготовки (б).

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., Хохлов А.В. Применение критерия разрушения Кокрафта-Латама при проектировании маршрутов профилирования холодногнутых профилей из стали повышенной и высокой прочности // 5 Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (2013 г.): Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2013. – С.274-276

2. Колмогоров В.Л. Механика обработки металлов давлением. – М.: Металлургия, 1986. – 688с.

3. 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

4. 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

5. Golubchik E.M., Khokhlov A.V. Research of profiling process of longeron billet from steel grades of increased and high durability/ XIV Intrnational scientific conference «New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering». A collective monograph edited by prof. dr hab inz. Henrek Dyja, dr hab. inz. Anna Kawalek, prof. PCz. Chapter 1. Series: Monografie Nr 24.Polish. Czestochowa. 2013. –C.87 – 92.

МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ ГЕТЕРОФАЗНАЯ СИСТЕМА Fe-6W-5Mo-4Cr-2V ТРАДИЦИОННОГО СЛИТКОВОГО ПРЕДЕЛА И РЕСУРС ЕЁ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИ ВНЕШНИХ ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Цурин Ю.С.

Россия, Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, tsuker1@yandex.ru

Исследован состав, структура и свойства металлического сплава на основе α-железа состава 6% вольфрама, 5% молибдена, 4% хрома, 2% ванадия, содержание углерода 0,9% по массе, полученного способом традиционного температурного предела, включающего выставку, ковку, горячую прокатку, промежуточную и окончательную термические обработки и др. Фазовый состав исследуемой металлической гетерофазной системы, состоящего из нескольких сплавов: сплава твердого раствора внедрения углерода в кристаллическую объемно-центрированную кубическую решётку альфа-железа–феррита, который является в данной системе одновременно и твердым раствором замещения атомов железа в базовых узлах решетки атомами хрома и некоторых других легирующих элементов и сплавов химических соединений различного стехиометрического состава: 12%Fe_3W_3C; 2%Fe_3C; 2%Mo_2C; 1%MoC; 2%$Cr_{23}C_6$; 2%Cr_7C_3; 2%VC. Основу составляет легированный феррит – матрица металлической системы.

Рентгеновская съёмка образцов производилась на дифрактометре ДРОН-3М (K_α-излучение) с графитовым монохроматором. Качественный и количественный рентгеновский фазовый анализ осуществлялся с помощью программ и баз данных POWDER DIFFRACTION FILE.

Плотность сплава составила 8.0×10^{-3} кг/м^3, твердость - 245 НВ, временное сопротивление - 770 МПа, модуль нормальной упругости при температуре 20°С, составляет 224 ГПа, при температуре 500°С – 193ГПа, предел пластичности составляет 0,40.

Показателем структуры в состоянии поставки составляют следующие значения: диаметр карбидов - 34×10^{-4}мм; диаметр зерна ферритной матрицы - 133×10^{-4}мм; расстояние между карбидными частицами - 35×10^{-4}мм; показатель формы карбидных выделений – 1,65.

С использованием оптимального планирования и математического моделирования выполнены экспериментальные исследования образцов из данного сплава на расширение в заданных температурно-скоростных интервалах сопряженных тепловых и механических полей в силовых условиях деформирования образцов растяжением. После обработки экспериментальных данных на универсальном программном комплексе (свидетельство Роспатента №2013661397 от 06.12.2013)

построена адекватная математическая модель вида $\delta = 75{,}0232 + 78{,}0917x_1^2 - 25{,}5818x_1x_2 - 87{,}9879x_2^2 - 17{,}1801x_1^3 + 13{,}0437x_1x_2^2 - 93{,}0145x_1^4 + 28{,}9506x_1x_2^3$

связывающая ресурс деформационной способности δ% (пластичности) с изменением температуры x_1 и скорости деформации x_2 в заданных интервалах варьирования факторов x_1 и x_2.

Установлено, что величина δ изменяется с возрастанием температуры от 700°С до 900°С не монотонно и имеет экстремумы –максимумы в области температур 765°С и 830°С (δ_{max}=76% при765°С и δ_{max}=64%при скорости деформации $\dot{\varepsilon}$=0.05668c^{-1}).

Это может быть связано с особенностями протекания структурных и фазовых превращений в сопряжённых тепловых и механических полях и состояниях предпревращения [1,2].

1.Макаров Э.С., Ульченкова В.Э., Гвоздев А.Е. Сопряженные поля в упругих, пластических и сыпучих средах. / Тула; Изд-во ТулГу, 2002. -360с.

2.Гвоздев А.Е., Колмаков А.Г., Сергеев Н.Н. Механические свойства конструкционных и инструментальных сталей в состоянии предпревращения при термомеханическом воздействии //Деформация и разрушение материалов. 2013. -№11. -с.39-42.

Работа выполнена по научной теме 1840 в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания.

Автор выражает благодарность д.т.н. проф. Сергееву Н.Н. и д.т.н. проф. Гвоздеву А.Е. за научные консультации.

В работе участвовали студенты гр. 621131 Новикова В.В. и Маркелов А.Н., гр. 650101 Беличев С.С., Булатуков Э.А., Казакова А.В., Царев А.С., Ермаков А.Л. факультета Технологий и бизнеса ТГПУ им. Л.Н. Толстого.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ Cu-Cr СПЛАВОВ

Шаньгина Д.В.

Россия, ИМЕТ РАН, shanginadaria@mail.ru

Хромовые бронзы нашли широкое применение в электротехнической промышленности благодаря высоким тепло- и электропроводности медной матрицы, возможности упрочнения при старении в случае низколегированных сплавов и высоким дугогасительным свойствам Cr в случае высоколегированных сплавов. Применение методов интенсивной пластической деформации (ИПД) к таким сплавам может улучшить их физические и эксплуатационные свойства.

В настоящей работе исследовали структуру и свойства сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-9,85%Cr и Cu-27(масс)%Cr после кручения под гидростатическим давлением (КГД). Выплавку сплавов проводили в вакуумной дуговой печи. Слитки Cu-0,7%Cr и Cu-9,85%Cr подвергались горячей ковке и термической обработке по двум режимам: закалка в воду с температуры 1000°С (выдержка 2 часа) и отжиг при 1000°С (выдержка 2 часа, охлаждение с печью), а сплав, содержащий 27%Cr, исследовали в литом состоянии. Далее образцы были подвергнуты кручению под гидростатическим давлением на наковальне Бриджмена при комнатной температуре под давлением 4 ГПа на 5 оборотов. После КГД образцы подвергались нагреву в интервале температур от 50 до 600°С с шагом 50°С и выдержкой 1 час при каждой температуре.

Как известно, при постоянной толщине образца степень деформации при КГД увеличивается с увеличением расстояния от центра, что приводит к неоднородности свойств. В связи с этим, была изучена микротвердость всех сплавов вдоль диаметра образцов. При увеличении содержания Cr в сплаве степень неоднородности значительно возрастает. Так, если в сплаве с 0,7%Cr разница в микротвердости между центром и краем заготовки составляет 0,3 ГПа, в сплаве с 9,85%Cr - 1 ГПа, то в сплаве с 27%Cr уже 1,6 ГПа.

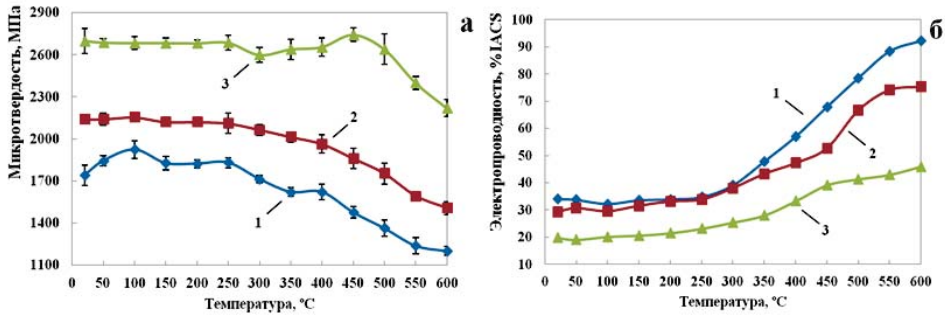


Рис.1. Температурная зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) хромовых бронз после закалки и КГД. Обозначения: 1 – Cu-0,7%Cr, 2 – Cu-9,85%Cr, 3 – Cu-27%Cr.

Исследования показали что режим предварительной термической обработки оказывает влияние как на прочность, так и на термическую стабильность сплава Cu-0,7%Cr после КГД. Предварительная закалка немного повышает микротвердость и температуру начала разупрочнения с 250 до 300°С по сравнению с предварительно отожженным состоянием. При нагреве выше температуры 250 ºС в сплаве начинает протекать процесс старения, о чем свидетельствует увеличение удельной электропроводности (рис.1). Упрочнение после КГД в этом сплаве обусловлено формированием ультрамелкозернистой структуры с размером зерна 209 нм, а последующий нагрев до температуры 250 ºС приводит к увеличению размера зерна до 245 нм (рис 2).

При увеличении содержания Cr до 9,85% микротвердость бронзы после КГД возрастает до 2,1 ГПа, преимущественно за счет формирования более дисперсной структуры со средним размером зерна 151 нм (рис.3а) а также увеличения более прочной хромовой фазы. Начало разупрочнения в этом сплаве сдвигается в область более высоких температур (~350°С), а температурный диапазон, в котором микротвердость остается на высоком уровне, становится значительно больше, при этом полного разупрочнения не наблюдается вплоть до температуры 600°С.

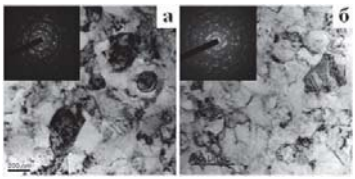


Рис. 2. Структура сплава Cu-0,7%Cr после закалки, КГД (а) и старения при 250 ºС (б)

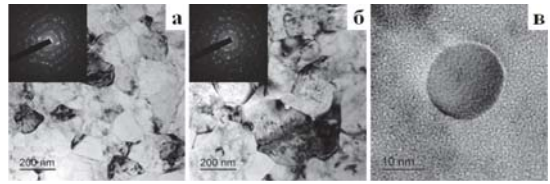


Рис. 3. Структура сплава Cu-9,85%Cr после закалки, КГД (а) и старения при 500 ºС(б,в)

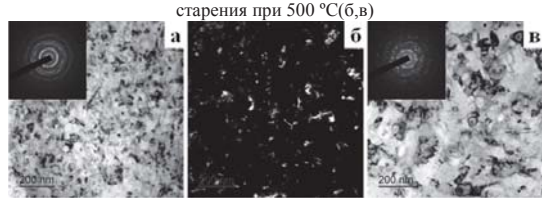


Рис. 4. Структура сплава Cu-27%Cr после КГД (а, б) и старения при 500 ºС(б)

Причем режим предварительной термической обработки не оказывает влияния на прочность сплава после КГД и термическую стабильность структуры. После старения в течение 1 часа при температуре 500ºС размер зерна увеличивается до 213 нм (рис.3б), а в структуре появляются дисперсные частицы Cr, размером ~20 нм (рис.3в).

В сплаве Cu-27%Cr была достигнута максимальная прочность после КГД (HV = 2,7 ГПа), и, соответственно наиболее дисперсная структура со средним размером зерна 47 нм (рис.4 а,б). Стабильность наноразмерной структуры в этой бронзе наибольшая среди рассмотренных сплавов

(500ºС). Выдержка в течение 1 часа при этой температуре приводит к увеличению среднего размера зерна до 82 нм (рис.4в).

Рентгеноструктурный анализ показал, что размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и плотность дислокаций после КГД мало зависят от режима предварительной термической обработки, однако сильно изменяются при увеличении легирования. С повышением содержания Cr от 0,7% до 27% размер ОКР уменьшается почти в два раза с 64 нм до 36 нм, а плотность дислокаций увеличивается в 4 раза с $38 \cdot 10^{14}$ м$^{-2}$ до $163 \cdot 10^{14}$ м$^{-2}$.

Электронномикроскопический и рентгеноструктурный анализы не выявили в низколегированной бронзе наличие двойников в структуре сплава после КГД, однако при увеличении Cr, плотность двойников увеличивается и достигает 1,3% в сплаве Cu-27%Cr.

Таблица 1

Результаты ренгреноструктурного анализа

Сплав	Обработка	Размер ОКР, нм	Плотность дислокаций, ρ, 10^{14} м$^{-2}$	Плотность двойников, β, %
Cu-0,7%Cr	Закалка+КГД	58±6	38±4	0±0,1
	Отжиг+КГД	64±6	38±4	0±0,1
Cu-9,85%Cr	Закалка+КГД	52±7	75±7	0,3±0,1
	Отжиг+КГД	47±5	71±8	0,3±0,1
Cu-27%Cr	КГД	36±5	163±10	1,2±0,1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-08-00102), ERA.NetRUS (проект STP-219) и Министерства образования и науки РФ (проект №14.A12.31.0001). Автор выражает благодарность научным руководителям профессору, д.т.н. Добаткину С.В. и ведущему научному сотруднику ИМЕТ РАН, к.т.н. Бочвар Н.Р.

ВЛИЯНИЕ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Штолик Т.Н.

Республика Беларусь, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси. tatianashtolik@gmail.com

В настоящее время одним из актуальных вопросов термической и химико-термической обработки является уменьшение времени на обработку и, как следствие, снижение энергозатрат.

Исследования процессов химико-термической обработки в псевдоожиженном и виброкипящем слое – борирования, хромирования, цементации, азотирования и др. – показывают, что применение этого метода позволяет интенсифицировать процессы ХТО, снизить энергозатраты и повысить комплекс физико-механических свойств диффузионно-упрочненных материалов [1].

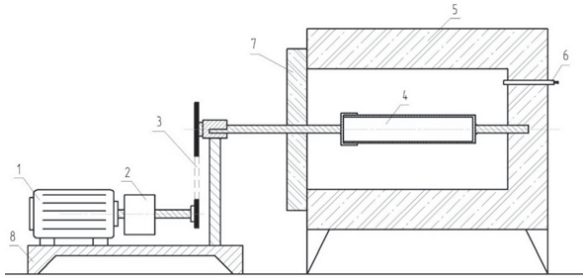
Целью работы было изучить, как влияет микропластическая деформация при химико-термической обработке на свойства полученных диффузионных слоев.

Карбонитрация инструментальных сталей 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 580 ºС, продолжительность обработки составляла 6 часов.

Химико-термическую обработку образцов из инструментальной стали Х12Ф проводили на исследовательской установке нагрева во вращающейся смеси, схема которой представлена на рис. 1

Лабораторная установка, состоит из двух блоков: нагревательного блока и блока привода вращения. Нагревательный блок представляет собой электропечь типа СНОЛ (на рис. 1 справа), Блок привода – электродвигателя, редуктора и цепной передачи (на рис. 1 слева).

Внутри корпуса печи размещен контейнер 4 для загрузки обрабатываемых изделий, представляющий собой цилиндр, заваренный с одного конца и с наворачивающейся крышкой с другого конца. Герметизация резьбового соединения контейнера обеспечивается асбестовой ватой. Вращение контейнера осуществляется посредством электродвигателя 1 через редуктор 2 и цепной передачи 3. Для теплоизоляции, печь изнутри выложена огнеупорным шамотным кирпичом 5, а снаружи корпус обшит листовой сталью. Внутри корпуса, в задней его части, установлена термопара 6. Спереди корпус закрыт теплоизолирующей крышкой 7. Постамент 8 служит опорой для блока привода вращения.



В состав агрегата входят следующие элементы:
1 – электродвигатель;
2 –понижающий редуктор;
3 – цепная передача;
4 – вращающийся контейнер;
5 – футеровка печи;
6 – термопара;
7 – крышка печи;
8 – постамент.

Рис. 1. Схема электропечи (справа) и блока привода вращения (слева)

Последовательность отдельных операций проведения процесса карбонитрации:

1.Нагрев печи до температуры обработки – 580 ºС

2.Загрузка контейнера с плавким затвором с порошковой смесью и образцами в печь, включение псевдоожижения механическим вращением

3.Через 6 ч выемка образца из печи на воздух

Образцы из стали Х12Ф подвергали термической обработке: закалка 1030-1040 ºС, отпуск 550 ºС 4 часа, твердость 42 HRC.

После проведения карбонитрации были изготовлены металлографические шлифы и сделаны фотографии микроструктур. Металлографические исследования проводили с использованием микроскопа МИ-1 ГНПО «Планар».

Микроструктура стали Х12Ф, карбонитрированной в кипящем слое при 580 ºС в течение 6 часов, представлена на рис. 2. Поверхностная зона карбонитридов составляет около 30 мкм. Поверхностная микротвердость составила 1100 $HV_{0.1}$. Общая толщина слоя достигает 80 мкм. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя представлено на рис. 3. Как видно из представленных данных, микротвердость карбонитридной фазы на глубине от 10 до 20 мкм составляет 930 $HV_{0,1}$, затем идет плавное снижение твердости и на расстоянии 50 мкм от поверхности она снижается до 670 $HV_{0,1}$. Дальнейшее снижение твердости до 600 $HV_{0,1}$ по глубине диффузионного слоя наблюдается на расстоянии 100 мкм.

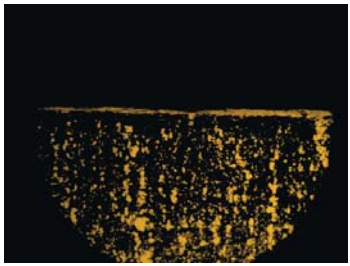


Рис. 2. Микроструктура образца 2А из стали Х12Ф после карбонитрации во вращающейся смеси в течении 6 ч. (х500)

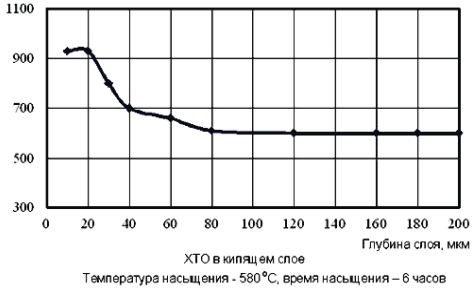


Рис. 3. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя на стали Х12МФ

Проведенные исследования показали, что формирование карбонитридных слоев (структура, толщина слоя) в кипящем слое проходит аналогично формированию слоев при традиционном печном нагреве [3].

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 / Е.М. Файншмидт // Металловед. и терм. обраб. мет. – 2005. - № 3. - С. 4-19.

2 Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под редакцией Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. - С. 80 - 121.

3 Баскаков, А.П. Нагрев и охлаждение металлов в кипящем слое / А.П. Баскаков. - М.: Металлургия, 1974. - 271 с.

СЕКЦИЯ 9 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ»

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНОМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ, ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ

Бирюкова М.И.

Россия, ИМЕТ РАН, marino4cka.b@yandex.ru

Модифицирование синтетических волокнистых материалов является наиболее эффективным способом улучшения их качественных характеристик (например, прочности, упругости, износостойкости) и придания новых свойств, таких как повышенная электропроводность, способность подавлять жизнедеятельность патогенных микроорганизмов и др.. Одним из перспективных путей модифицирования термопластичных волокон представляется иммобилизация в волокнистом материале модифицирующих веществ, в частности, ряда металлов и их оксидов, посредством введения их в расплав волокнообразующего полимера. Однако следует отметить, что, в связи со спецификой процессов формования комплексных синтетических нитей и особенностями их структуры количество используемого наполнителя ограничивается ≈ 5 % масс. Для того чтобы характеристики волокнистого материала могли улучшиться при введении указанного малого количества модификатора, целесообразно использовать его в виде наноразмерных частиц. В этом случае необходимо вводить в нити наноразмерный модификатор в стабилизированной форме, так как его агрегация приводит к значительному ухудшению механических характеристик нитей. В своих работах мы используем в качестве стабилизированного наноразмерного модификатора для нитей, получаемых из расплава термопласта, металлсодержащие частицы, иммобилизованные в полимере в процессе их синтеза. Известно, что при синтезе указанные наноразмерные частицы прочно связываются с полимерной матрицей композита.

Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств полипропиленовых нитей, которые модифицированы малыми количествами марганецсодержащих наночастиц, стабилизированных полиэтиленом высокого давления. Выбор в качестве объекта исследования полипропиленовых нитей связан с их широким использованием в промышленности, быту и медицине. Применение марганецсодержащего модификатора обосновано рядом его уникальных свойств, в частности, биоцидностью.

Марганецсодержащие наночастицы получали при термическом разложении диацетата марганца $Mn(CH_3COO)_2$ при температуре 250°С в присутствии окислителей (H_2O_2 и $KMnO_4$). В качестве растворителя использовали 50% раствор уксусной кислоты. Процесс был организован таким образом, что каждая отдельная капля раствора соли-прекурсора попадала в расплав полиэтилена высокого давления в минеральном масле, где осуществлялось образование наночастиц и их стабилизация полимером. Для стабилизации использовали полиэтилен высокого давления марки 10803-020 с индексом расплава 2 г / 10 мин. Цвет образцов изменялся от розового до красного и зависел от концентрации наночастиц.

Модифицирование полипропиленовых нитей проводили на установке, имитирующей производственный процесс получения полипропиленовых нитей из расплава. Она состоит из двух лабораторных стендов: стенда для формования (СФПВ-1) и стенда для ориентационного вытягивания (ОСВ-1) синтетических волокон, соответственно.

После формования нити подвергали ориентационному вытягиванию и термостабилизации с использованием стенда ОСВ-1.

Для подтверждения наноразмерности марганецсодержащих частиц, содержащихся в синтезированных образцах композиционного материала, была использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Согласно результатам ПЭМ, размер металлсодержащих частиц (темные крапинки на сером фоне, серый фон – полиэтилен) находящихся в исследуемых образцах, составляет 5.0±0.9 нм.

Для установления фазового состава синтезированного марганецсодержащего композиционного наноматериала проводили его рентгеновский фазовый анализ. В малоугловой области дифрактограммы образцов содержат в основном интенсивные линии, отвечающие полиэтилену высокого давления. После обработки, которая позволила увеличить интенсивность рефлексов, на дифрактограммах можно идентифицировать максимумы, характерные для оксида марганца (MnO).

Изучение ближайшего атомного окружения атомов Mn в синтезированных композиционных материалах было осуществлено методом EXAFS – спектроскопии.

Высокие качественные характеристики модифицированной нити может обеспечить только равномерное распределение в ней наноразмерного модификатора. О характере

распределения марганецсодержащих частиц в полипропиленовой нити и их размерах судили по данным ПЭМ. Типичное изображение полипропиленовой нити, модифицированной марганецсодержащими наночастицами, стабилизированными полиэтиленом, представлено на рис. 7. Согласно результатам ПЭМ, марганецсодержащие частицы распределяются в нити равномерно и сохраняют размеры, близкие к исходным размерам частиц модификатора.

О влиянии модифицирования марганецсодержащими наноразмерными частицами полипропиленовых нитей на прочность последних судили на основании данных, приведенных в табл. 1. Из таблицы следует, что введение в нить марганецсодержащих наноразмерных частиц приводит к увеличению её прочности в 1.3 – 2.6 раза, причем максимальное повышение прочности (в 2.3 – 2.6 раза) наблюдается при низкой концентрации модификатора (0.5 – 1.0 % масс.).

Таблица 1

Влияние концентрации марганецсодержащих наночастиц на относительную разрывную нагрузку модифицированных полипропиленовых нитей

Содержание наночастиц Mn(II) в нити, % масс.	Относительная разрывная нагрузка, МПа (сН/текс)
0	383.1 ± 11.8 (42.1 ± 1.3)
0.5	991.9 ± 30.9 (109.0 ± 3.4)
1.0	866.3 ± 29.1 (95.2 ± 3.2)
1.5	586.0 ± 40.0 (64.4 ± 4.4)
3.0	483.2 ± 26.4 (53.1 ± 2.9)

Эксплуатационные характеристики нити в значительной степени определяются свойствами её поверхности, которые, в свою очередь, зависят от характера поверхностного распределения модификатора. О нем судили по результатам сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с рентгеноспектральным анализом. Согласно результатам анализа, наноразмерные марганецсодержащие частицы равномерно распределены в поверхностном слое нити.

Еще одним важным показателем, определяющим способность нитей к дальнейшей переработке, является их динамическое поверхностное электрическое сопротивление нитей. Определение этой характеристики для нити, содержащей 0.35% масс. наноразмерных частиц оксида марганца, стабилизированных полиэтиленом, показало, что она составляет $3.6 \cdot 10^9$ Ом, в то время как динамическое поверхностное электрическое сопротивление немодифицированных нитей равно $1.5 \cdot 10^{15}$ Ом. Таким образом, в результате модифицирования происходит значительное (в 10^6 раз) снижение поверхностного электрического сопротивления нитей, тогда как использование промышленных антистатических препаратов обеспечивает уменьшение этого показателя лишь в 10^4 раза. Становится ясно, что частицы модификатора находятся на расстоянии друг от друга и не создают непрерывного проводящего кластера с непосредственным контактом металлсодержащих частиц. По-видимому, в данном случае проводимость реализуется за счет способности наночастиц к транспорту носителей заряда посредством прыжкового переноса.

Исследование полипропиленовых нитей, модифицированных малыми количествами марганецсодержащих наночастиц, иммобилизованных в полиэтилене высокого давления в процессе синтеза, показало, что частицы распределяются в нити равномерно и сохраняют наноразмерность. В результате модифицирования происходит существенное (до 2,6 раз) увеличение прочности нитей. Динамический коэффициент трения в результате модифицирования нитей изменяется незначительно, происходит снижение поверхностного электрического сопротивления нитей в 10^6 раз

Работа выполнена при поддержке грантов № 13-03-12065_офи-м и № 14-08-31435 мол_а.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Юркову Г.Ю.

НОВАЯ ПОЛИУРЕТАНОВАЯ ЛАКОКРАСОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ С ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Галкина Н.В.

Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, galkinatasha@yandex.ru

Полиуретаны (ПУ) являются одним из наиболее важных классов синтетических высокомолекулярных соединений, занимая пятое место в мире по объемам потребления среди полимеров. ПУ настолько универсален, что находит применение в различных отраслях промышленности, в том числе в секторе лакокрасочных материалов (ЛКМ). Согласно данным Markets and Markets, сектор ЛКМ является вторым по величине рынком потребления ПУ после сектора

пеноматериалов. Высокая востребованность ПУ ЛКМ объясняется возможностью широко варьировать свойства этих материалов за счет использования различных исходных компонентов. Полученное ПУ покрытие представляет собой блочный полимер, состоящий из чередующихся жестких и гибких блоков. В конечном материале в результате микрофазового разделения образуются ассоциаты жестких блоков с размерами от 5 до 15 нм, связанные водородными связями, которые выполняют роль центров сшивания гибких блоков. Таким образом, ПУ можно рассматривать как наносистему. Данная структура обусловливает исключительные свойства ПУ материалов, такие как долговечность, механическая прочность, хорошая адгезия к различным подложкам, защита поверхностей от действия агрессивных сред.

ПУ ЛКМ используют для защиты металлических емкостей (трубопроводов, цистерн и т. д.) от разрушения под действием таких химических сред, как нефть, трансформаторное масло, бензин, вода. С целью получения защитного покрытия разработана новая рецептура ПУ лаковой композиции с использованием ароматического диола. Установлено, что разработанный состав позволяет получать нефте-, масло-, бензо- и водостойкие ПУ покрытия. Сравнение с широко применяемым отечественным ПУ лаком торговой марки «Лаптекс» показало, что разработанный состав превосходит его по твердости, а также обладает меньшим временем отверждения, за счет чего сокращается время ввода в эксплуатацию окрашенного изделия.

Таким образом, ПУ лакокрасочная композиция, синтезированная с применением ароматическогог диола, может быть рекомендована в качестве материала для получения защитного покрытия, в частности, для окраски внутренней поверхности нефтетрубопроводов и емкостей для хранения нефтепродуктов.

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору кафедры Технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ» Бакировой И.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТРЕХМЕРНО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕПАСТИКОВ МАРКИ «ГРАНИ»

Гареев А.Р.

Россия, ОАО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит", gareyev@niigrafit.org

Широко распространенные слоистые полимерные композиционные материалы не позволяют в полной мере реализовать прочностные свойства армирующего волокна в случаях межслойного сдвига и поперечного отрыва.

Для реализации квазиизотропии в непрерывно армированном полимерном композиционном материале в ОАО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит" (ОАО «НИИграфит») освоена опытная технология получения объемно-армированных углепластиков марки «Грани».

В настоящее время ведется разработка серийной технологии получения трехмерно-армированных углепластиков, исследование структурных и прочностных свойств материала.

Материал «Грани» изготовляется методом вакуумной пропитки исходного армирующего трехмерного каркаса эпоксидным связующим. Армирующий каркас состоит из стержней круглого сечения, формируемых путем нанесения из расплава поливинилового спирта на исходную углеродную нить.

Полученные в настоящее время физико-механические характеристики материала приведены в таблице 1.

Наименование	Нагружение в одной из плоскостей симметрии			Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при 3-х точечном изгибе, МПа	Плотность, г/см3	Пористость
	Предел прочности при сжатии, МПа	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа				
Трехмерно- армированный углепластик «Грани» с 53% долей наполнения	432,4	39,7	764,2	478,5	28,2	1,37-1,42	< 1,6 %

Для решения задачи оптимизации свойств композита на этапе отработки серийной технологии проводились работы направленные на отбор низковязких эпоксидных компаундов из представленных на отечественном рынке в настоящее время. В том числе приведены физико-

механические характеристики, полученные с применением связующих марки «ЭТАЛ» ТУ 2257-3570-18826195-03, «ЭПС» ТУ 2225-047-17411121-2011.

Объектами исследования служили образцы углепластиков на четырех различных по прочностным и упругим характеристикам низковязких компаундах.

Для определения эффективности совместной работы армирующего наполнителя и матрицы в условиях присутствия третьей фазы аппрета выполнены работы по оценке микроструктуры материала. Выполнена оценка влияния вязкости полимерных компаундов на монолитность и пористую структуру композиционного материала.

Микроструктура материала исследована методами рентгеновской томографии с применением современного оборудования, межфазная граница и структура поверхности аппретированных армирующих стержней средствами электронной микроскопии.

При выполнении анализа реализации прочностных характеристик трехмерно-армированных (3D) полимерных композиционных материалов проведена оценка применимости существующих методик испытаний и достоверности получаемых результатов.

Методом оценки механизма разрушения, на основе анализа структуры поперечных сечений образцов композита, до и после механического воздействия, выполнено обоснование выбора геометрических размеров образцов, позволяющих с высокой достоверностью характеризовать прочностные свойства углепластика.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы начальнику Управления углерод-углеродных композиционных материалов д.т.н профессору Колесникову С.А., благодарность за содействие при выполнении исследования структуры композитов методами рентгеновской томографии научному сотруднику лаборатории физики почв Государственного научного учреждения «Почвенный институт им. В.В. Докучаева» к.г.н. Абросимову К.Н., а также компании поставщику оборудования для микротомографии «Ниеншанц-Сайнтифик».

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-(П-ФЕНИЛЕНВИНИЛЕН) – МЕДЬ: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Горьков К.В.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, gorkovk@yandex.ru

Поли-(п-фениленвинилен) (ПФВ) и его производные широко изучают благодаря возможности их применения в оптоэлектронных устройствах. Однако эффективность преобразования энергии достаточно низкая, поскольку инжекция дырок намного более выгодна чем инжекция электронов.[1] Подвижность дырок в ПФВ в 200 раз выше подвижности электронов.[2] Для улучшения свойств инжекция заряда, а также подвижность носителей заряда внутри излучающего слоя должны быть сбалансированы, этого, в частности, можно достичь введением в полимерную матрицу наночастиц металлов.

Впервые методом химического парофазного соосаждения были синтезированы гибридные нанокомпозиты на основе поли-(п-фениленвинилена) и меди, в качестве мономера использовали α,α'-дихлор-п-ксилол.

С помощью ПЭМ показано, что частицы распределены равномерно по образцам и их размер лежит в интервале от 3 до 6 нм. Данные электронной и рентгеновской дифракций позволяют сделать вывод, что это наночастицы меди.

Полимерная матрица, стабилизирующая наночастицы, является высококристалличной, с размерами кристаллитов от 10 до 24 нм. При этом вероятнее всего образуется полимер, который является блок-сополимером п-фениленвинилена и п-ксилилена.

Автор выражает благодарность научному руководителю, к.ф.-м.н. Морозову П.В.

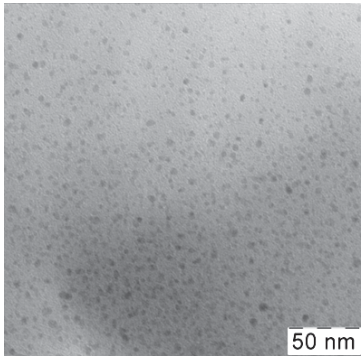


Рис. 1. ПЭМ изображение полученного композита. Размер наночастиц меди – 3-6 нм.

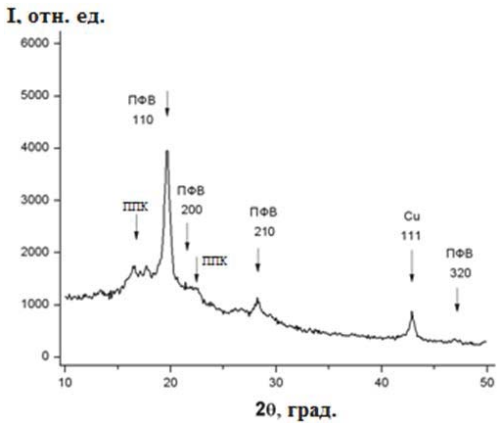


Рис. 2. Рентгенограмма пленки нанокомпозита.

Список литературы:
1. Cho-Young Lee, Yong-June Choi, Hyung-Ho Park Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119, 811.
2. Kim, K.; Park, Y.; Lee, C. E.; Jang, J. W.; Jin, J. I. Macromol Symp, 2003, 192, 183.

ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ

Грушевская Е.Н

Республика Беларусь, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, grushevskay_en@grsu.by.

Основной характеристикой состава полимерцементных материалов служит соотношение (по массе) полимерного компонента и минерального вяжущего — полимерцементное отношение (П/Ц). Повышенная стоимость и специфические свойства полимерцементных материалов определяют рациональные области их применения: тонкослойные покрытия, приклеивающие составы при отделочных и ремонтных работах, гидроизоляционные и герметизирующие, электроизоляционные и омоноличивающие составы. Важной экологической проблемой в последнее десятилетие является утилизация и вторичное использование полимерных материалов. Переработка отходов способствует улучшению экологической обстановки и внедрению безотходных технологий получения материалов и изделий.

Целью работы является модифицирование цементных вяжущих вторичными полимерами.

В данной работе в состав полученного цементно-полимерного материала входили следующие компоненты: в качестве минерального вяжущего применялся портландцемент 500-Д20 (ГОСТ 10178-85) с нормальной густотой цементного теста 25%, в качестве органического вяжущего - вторичный полиамид (ТУ 6-13-3-88) и вторичный поливинилхлорид(ГОСТ 14332-78) ,измельченные криогенным способом до 0,14-0,63 мм. Цементно-полимерный материал получали смешиванием тонкодисперсного полимера с цементом до однородного состояния и последующим постепенным добавлением воды затворения с добавкой гиперпластификатора Реламикс (ТУ 5870-002-14153664-04) вводимой в количестве 0,45%. Полимер вводили в количестве до 15% от массы минерального вяжущего (П/Ц = 0 - 0,176). Готовую модифицированную смесь укладывали в формы в виде балочек размером 40х40х160 и уплотняли на виброплощадке в течение ≈1мин. Далее образцы помещали в пропарочную камеру на 12 часов с температурой 80-85^{0}С. Спустя 7 суток испытывали прочность на изгиб полученных образцов, спустя 28 суток определяли прочность на сжатие, при испытаниях нагрузку постепенно увеличивали до разрушения образцов.

Лабораторный опыт показал, что оптимальный состав миксвяжущего: П/Ц=0,056, что составляет 5% полиамида и : П/Ц=0,026,что составляет 2,5% поливинилхлорида. Именно при таком соотношении наблюдается повышение предела прочности при изгибе полиамид -цементного материала на 47.7%,а

поливинилхлорид-цементного на 40% ; а при вводе 2,5% полимера повышается прочность на сжатие(рис. 1,2).

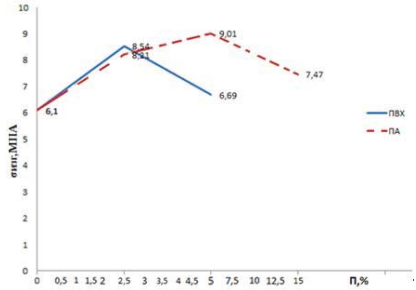


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе цементно-полиамидных образцов от содержания полимера

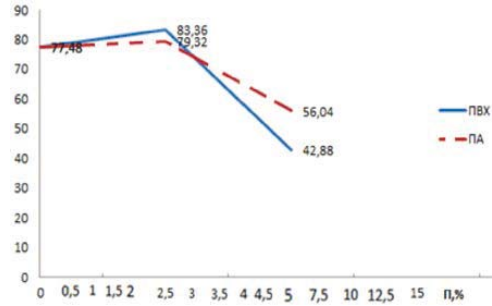


Рис. 2. Зависимость предела прочности при сжатии цементно-полиамидных образцов от содержания полимера

Это можно объяснить тем, что полимерное связующее образует упругие прослойки между кристаллическими новообразованиями цементного вяжущего, адсорбируется на поверхности частиц заполнителя и благодаря высоким адгезионным свойствам повышает прочность и деформативность материала при растяжении и изгибе. При дальнейшем увеличении содержания полимерной составляющей наблюдается снижение предела прочности на изгиб, что объясняется ослаблением внутренней структуры минеральной матрицы цементно - полимерных образцов. Полученные результаты подтверждаются также значениями средней плотности (рис. 3).Это происходит из-за того, что истинная плотность полимеров в 2-3 раза меньше, чем цемента: истинная плотность полиамида: 1010-1300 кг/м^3,поливинилхлорида 1350-1430 кг/м^3 ,а цемента 3000-3200 кг/м^3.

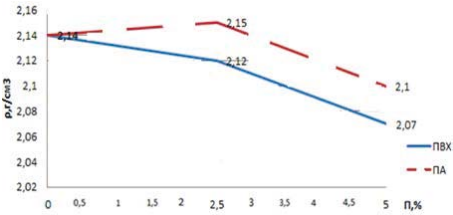


Рис. 3. Зависимость средней плотности цементно-полимерных образцов от содержания полимера

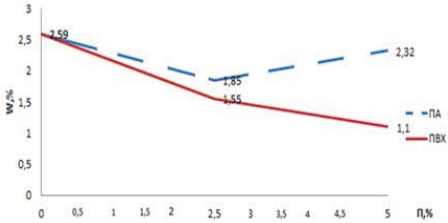


Рис. 4. Зависимость водопоглощения цементно-полимерных образцов от содержания полимера

Следует отметить, что при содержании в полученном материале 2,5% полиамида наблюдается незначительное увеличение средней плотности и снижение водопоглощения на 28,5%; а при содержании 5% поливинилхлорида - водопоглащение цементно-полимерных образцов снижается на 57,5% (рис. 4).

При увеличении содержания полиамида и поливинилхлорида снижается удобоукладываемость смеси в связи с тем, что часть воды затворения расходуется на смачивание мелкодисперсных частиц органического связующего. Это препятствует выходу вовлечённого воздуха в процессе формования. В результате при содержании в полиамид – цементном материале полимера более 2,5% уменьшается средняя плотность исследуемых образцов и увеличивается их водопоглощение в среднем на 18% (рис. 3, 4)

В отношении ПВХ – цементных образцов при увеличении содержания полимера до 5% наблюдается снижение плотности на 3,3% и уменьшение водопоглощения на 57,5%, что можно объяснить гидрофобностью этого полимера. Поэтому возможна разработка водостойких изделий, конструкций и материалов с его применением.

Полученный материал нельзя назвать в полном смысле полимерцементным, так как в нем полимерный компонент не является вторым вяжущим и не образует сплошного структурного

элемента в материале, а вводится непосредственно в исходную смесь и способствует существенному изменению свойств материала в прогнозируемых направлениях: прочностные и гидрофизические.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении до 5% полимерного связующего в минеральное вяжущее происходит «микродисперсное армирование», что объясняется структурными особенностями ПА-цементных материалов и ПВХ-цементных материалов, т. е. характером расположения и встраивания в процессе тепловлажностной обработки полимера в матрицу минерального вяжущего.

Таким образом, модификация цементных вяжущих вторичными ПА и ПВХ позволяет получить материалы с повышенной прочностью на изгиб на 40-50% и улучшенными гидрофизическими свойствами (снижение водопоглащения до 28,5% ПА-цементных материалов и до 57,5% ПВХ-цементных материалов), тем самым решить проблему утилизации и применения отходов вторичных термопластичных полимеров.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Мусафировой Галине Ярославовне, кандидату технических наук, доценту Гродненского государственного университета имени Янки Купалы за помощь в работе.

ЭЛАСТИЧНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Должников В.С.

Россия, Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, vdolzhnikov@gmail.com

Одним из важнейших классов функциональности наноматериалов является флуоресценция. Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) находят широкое применение в качестве флуоресцентных компонентов с широкой полосой поглощения и узким спектром испускания. В отличие от органических хромофоров для квантовых точек характерно отсутствие выгорания. Максимум флуоресценции и коэффициент экстинкции дисперсии квантовых точек зависят от их размера. Чем меньше размер кристалла, тем меньше длина волны флуоресценции. В настоящее время разработаны методы синтеза, позволяющие контролировать не только размер квантовых точек, но и их геометрию, а также получать многослойные структуры типа ядро-оболочка.

Полиметилметакрилат хорошо зарекомендовал себя в качестве основы для функциональных оптических материалов ввиду своей высокой (до 92%) прозрачности в оптическом диапазоне. Второй отличительной чертой этого полимера является возможность его синтеза в массе, при этом мономер является довольно хорошим растворителем для широкого круга наночастиц и молекулярных систем. Раствор квантовых точек в метилметакрилате стабилен, что позволяет получать композиционные материалы с использованием радикальной полимеризации в массе и вещественным инициированием.

В нашей работе мы поставили целью получение гаммы материалов на основе квантовых точек селенида кадмия и полиметилметакрилата, различающихся эластичностью матрицы.

Ранее нами было показано, что введение полипропиленоксидов (ППО) и ряда иных полиалкиленоксидов в метилметакрилат (ММА) приводит, при последующей полимеризации в блоке и ступенчатом отжиге, к пластифицированному органическому стеклу и снижению температуры стеклования вплоть до комнатной. Удалось получить прозрачные материалы вплоть до содержания ППО 60% по массе (для ППО с молекулярной массой не более 400). Показано, что включение ППО не носит химический характер, однако система ММА-ППО кинетически стабильна, не расслаивается в течение, по крайней мере, трёх лет. Введение ППО приводило к снижению модуля эластичности, порога вынужденной эластичности. Таким образом, нами был обнаружен простой способ введения ППО в ПММА в процессе полимеризации, приводящий к гамме полимерных продуктов, обладающих прозрачностью и различной степенью эластичности.

Добавление в полимеризационную систему ММА-ППО раствора квантовых точек CdSe (3,4 нм), стабилизированных олеиновой кислотой, позволило получить эластичные материалы с равномерным распределением нанодобавки. При этом спектр поглощения и флуоресценции оказался зависим от физического состояния полимерной матрицы. В стеклообразном состоянии материал обладал тем же спектром поглощения и флуоресценции как и раствор нанокристаллов в гексане, в то время как при переходе матрицы в высокоэластическое состояние спектры смещались в коротковолновую область. Механические свойства матрицы при введении квантовых точек практически не меняются, лишь несколько снижается коэффициент механических потерь и повышается температура стеклования.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Жирнову А.Е.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАЛКИЛЕНОКСИДОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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. Возможность полимеризации в массе при умеренной температуре и хорошая растворяющая способность метилметакрилата позволяют использовать полимер в качестве основы конструкционных и функциональных нанокомпозитов.

Повышение вязкости полимеризационной системы за счёт добавки полиметилметакрилата с невысокой молекулярной массой позволяет стабилизировать дисперсию высокоплотных нанодобавок на период полимеризации. При этом механические и термомеханические свойства матрицы остаются практически неизменны.

В то же время зачастую стоит задача получения прозрачных матриц и материалов на их основе, 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 приводит к ускорению полимеризации, но мало сказывается на молекулярно-массовых характеристиках полиметилметакрилатной составляющей. Введение ППО не сказывалось на оптических и флуоресцентных свойствах полиметилметакрилата. Аналогичный эффект наблюдали и при замене ППО на иные совместимые с метилметакрилатом полиалкиленоксиды и их эфиры.

Интересно, что ППО в широких пределах смешивается и с вязкой полимеризационной системой метилметакрилат-полиметилметакрилат, образуя однородные растворы. Это позволяет получать эластичные материалы с включением высокоплотных частиц.

Ранее мы сообщали о новом композите на основе ПММА с 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 веществ 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.

Автор выражает благодарность научным руководителям д.х.н. Луковкину Г.М. и д.х.н. Аржакову М.С.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ АНТИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зарипов И.И.

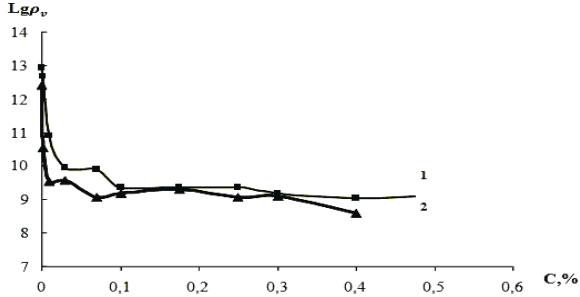
Россия, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», zaripovilnaz@gmail.com

Объектами исследования в работе служили координационные соединения меди и кобальта, полученные на основе хлорида меди (II), хлорида кобальта II) первичного и вторичного аминов, использованные для структурной модификации уретановых преполимеров (УП) на основе простых олигофирдиолов, отверждаемых 4,4'-метилен-бис-(о-хлоранилин)ом (МОКА). При выполнении данной работы учитывалось то, что при взаимодействии УП с координационными соединениями меди и кобальта (КСМК) уретановые группы, входящие в состав УП в температурном интервале 80-100°Сдиссоциируют до изоцианатных и гидроксильных групп. Высвободившиеся при этом изоцианатные группы вступают в последующее окислительно-восстановительное взаимодействие с КСМК с образованием азоароматических производных. При таком развитии химических процессов для стехиометрического соответствия функциональных групп уже требуется необходимость уменьшения содержания МОКА. В связи с этим полиуретаны, синтезируемые при структурирующем воздействии КСМК были синтезированы при мольных соотношениях [УП]:[МОКА]=1:0,5 и 1:0,7. При этом большая часть меди (II) переходит в медь (I). Медь (I) проявляет очень низкую координирующую способность. Это обстоятельство в условиях формирования межмолекулярных взаимодействий и надмолекулярной структуры полиуретанов не позволяет в полной мере реализовать возможности проявления координационного связывания согласно схеме, установленной ранее. Вместе с тем, известно, что ионы кобальта(II), не способные в изучаемой комплексообразующей системе вступать в редокс-процессы, проявляют высокую координирующую способность, столь необходимую для ее реализации в межмакромолекулярных взаимодействиях.

Было установлено, что металлокомплексное структурирование наиболее эффективно влияет на образцы полиуретанов, полученных при уменьшенном мольном соотношении [УП]:[МОКА]. Так, в частности, прочность на раздир образцов полученных при мольном соотношении 1:0,7 увеличивается при содержании металлокомплексной системы 0,05-0,1% на 30%, а при мольном соотношении 1:0,5 увеличение прочности на раздир происходит более чем на 60% в том же концентрационном интервале. Аналогичные закономерности наблюдаются и при определении прочности на разрыв образцов полиуретанов.

Удельное объемное электрическое сопротивление модифицированных полиуретанов скачкообразно уменьшается на 4-5 порядка при концентрации металлокомплексной системы 0.05-0.1 % и составляет порядка 10^8 Ом*см.

Важным обстоятельством, подтверждающим необходимость использования ионов кобальта (в совокупности с установленной ролью ионов меди в качестве окислительно-восстановительных центров), является и то, что уменьшение мольной доли МОКА в качестве отверждающего агента не приводит к ухудшению прочности металлкоординированных полиуретанов. Так, использование КСМК при низком содержании МОКА позволяет поддерживать прочностные характеристики полиуретанов на уровне полученных при необходимом стехиометрическом их соотношении, составляющем [УП]:[МОКА]=1:(0,90÷0,93)



1 - [УП]:[МОКА] = 1:0,7;
2 – [УП]:[МОКА] = 1:0,5

Рис.1 Зависимости удельного объемного электрического сопротивления полиуретанов от концентрации КСМК

Автор выражает благодарности научному руководителю, проф., д.х.н. Давлетбаевой И.М., проф., д.т.н. Дебердееву Р.Я. и научным консультантам д.т.н. проф. Дебердееву Т.Р. и к.х.н., доценту Давлетбаеву Р.С.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ЭФФЕКТЫ ПРИ ИХ ВКЛЮЧЕНИИ В ЭЛАСТИЧНУЮ МАТРИЦУ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ильясов Л.О.

Россия, Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, illeo98@mail.ru

Неорганические материалы - полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) находят широкое применение в качестве флуоресцентных компонентов. Важнейшей отличительной чертой таких функциональных компонентов является отсутствие выгорания, широкая полоса поглощения и узкий спектр испускания. Максимум флуоресценции и коэффициент экстинкции зависят от размера квантовых точек. Чем меньше размер кристалла, тем меньше длина волны флуоресценции раствора квантовых точек. Современные методики позволяют получать квантовые точки с достаточно сложной структурой (типа «ядро-оболочка», например) и геометрией.

Ранее в нашей лаборатории была показана принципиальная возможность получения функциональных нанокомпозитов на основе квантовых точек, различающихся по степени эластичности (температуре стеклования матрицы). В качестве основы для создания таких материалов использовался раствор полипропиленоксида в метилметакрилате с добавлением полиметилметакрилата невысокой молекулярной массы. В работе были использованы квантовые точки селенида кадмия средним диаметром 3,4 нм.

Полиметилметакрилат был выбран в качестве основы матрицы в связи с тем, что хорошо зарекомендовал себя в качестве основы для функциональных оптических материалов ввиду своей высокой (до 92%) прозрачности в оптическом диапазоне. Раствор квантовых точек в метилметакрилате и его смеси с полипропиленоксидом стабилен, что позволяет получать композиционные материалы с использованием радикальной полимеризации в массе и вещественным инициированием.

Частицы размером 3,4 нм не влияли на кинетику полимеризации матрицы и практически не влияли на её механические и термомеханические свойства. При этом максимум флуоресценции в стеклообразной матрице сохранялся таким же, как и в гексановом растворе, а в высокоэластичной происходил сдвиг в коротковолновую область.

В настоящей работе были получены нанокомпозиционные материалы с использованием квантовых точек размером 2,6 нм. Оказалось, что такое относительно небольшое уменьшение размера приводит к значительному замедлению полимеризации. Предварительные результаты свидетельствуют о подавлении флуоресценции квантовых точек в матрице вне зависимости от её физического состояния.

Автор выражает благодарность научному руководителю работы к.х.н. Жирнову А.Е.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кириллина Ю.В.

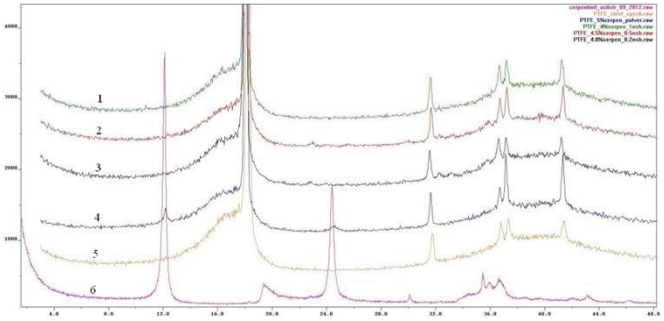
Россия, Северо-Восточный федеральный университет, Kirillina_yv@mail.ru

В последнее время увеличивается число исследований, посвященных технологии и разработке полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Композиционные материалы на основе ПТФЭ нашли широкое применение в качестве антифрикционных материалов в узлах трения машин и оборудования, благодаря низкому коэффициенту трения, широкому рабочему температурному интервалу. В качестве наполнителей используют различные оксиды и сульфиды металлов, графит, волокнистые наполнители и т.д. Независимо от состава, строения и формы частиц наполнителя реализуется единый механизм увеличения износостойкости, основанный на создании частицами наполнителя стерических препятствий для перемещения надмолекулярных агрегатов политетрафторэтиленовой матрицы под действием тангенциальных сдвиговых деформаций в зоне фрикционного контакта [1].

В данной работе в качестве наполнителей ПТФЭ использованы два наполнителя различного строения и состава - дисперсные частицы слоистого силиката (серпентинита) и магний-алюминиевой шпинели (МАШ). При этом износостойкость существенно повышается износостойкость, при относительном сохранении деформационно-прочностных характеристик. Ранее проведенные исследования показали, что наполнение слоистыми силикатами приводит к повышению износостойкости, при снижении физико-механических показателей. Для сохранения высоких триботехнических характеристик, но и повышения деформационно-прочностных показателей эффективно введение также и магний-алюминиевой шпинели.

В работе показаны результаты исследования триботехнических испытаний, деформационно-прочностных показателей композитов. Приведены результаты исследований методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с энергодисперсионным анализом. Результаты триботехнических испытаний показали значительное повышение износостойкости материала. Композиты, содержащие серпентинит и МАШ, показали наиболее высокие значения деформационно-прочностных характеристик и износостойкости (до 2500 раз) по сравнению с исходным ПТФЭ. Уровень характеристик данных композитов, существенно зависит от соотношения модификаторов. Относительно высокое содержание МАШ приводит к повышению предела прочности, тогда как увеличение содержания слоистого силиката в пределах 5 мас. % способствует повышению износостойкости материала.

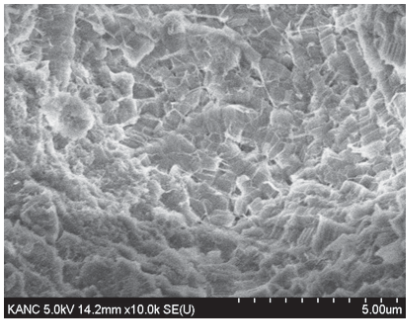
Методом РСА показано, что введение магний-алюминиевой шпинели приводит к исчезновению на рентгенограммах композитов межслоевых рефлексов силиката.



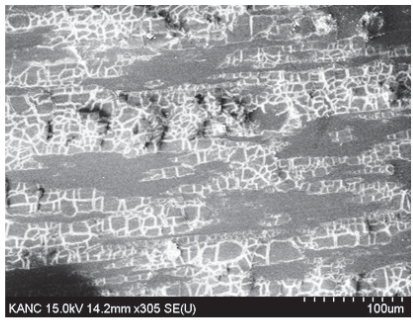
1) ПТФЭ, содержащего 4 мас.% серпентинита и 1 мас.% МАШ; 2) ПТФЭ, содержащего 4,5 мас.% серпентинита и 0,5 мас.% МАШ; 3) ПТФЭ, содержащего 4,8 мас. % серпентинита и 0,2 мас.% МАШ; 4) ПТФЭ, содержащего 5 мас.% серпентинита; 5) исходного ПТФЭ; 6) серпентинита, обработанного в планетарной мельнице.

Рис.1. Рентгенограммы

Методом РЭМ изучены надмолекулярная структура композитов в объеме материала в зависимости от содержания наполнителя и поверхность трения. Структура композита, содержащего серпентинит с МАШ в отличие от структуры ПТФЭ, содержащего только серпентинит, характеризуется формированием однородных структурных элементов.

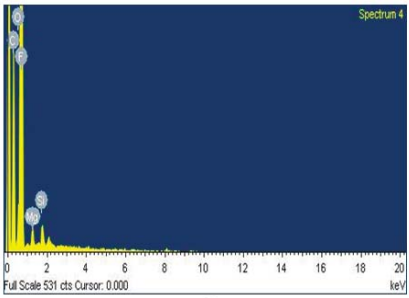


а

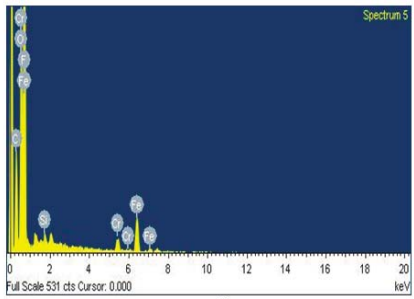


б

Рис. 2. Микрофотографии а) надмолекулярной структуры композита, содержащего 2 мас.% серпентинита и 0,1 мас.% МАШ; б) поверхности трения композита, содержащего 2 мас.% серпентинита и 0,1 мас.% МАШ.



а



б

Рис. 3. Данные энергодисперсионного анализа поверхности композита: а) до трения; б) после трения

На рис. 2, а представлена микрофотография надмолекулярной структуры композита, содержащего 2% серпентинита. Надмолекулярная структура композита характеризуется формированием однородных структурных элементов, в котором частицы силиката распределены в полимере равномерно. На рис. 2, б показана микрофотография поверхности трения. Видно, что на поверхность

На рис. 3 представлены данные полученные при помощи энергодисперсионного микроанализа композитов в объеме и после трения. Пики, полученные до трения (рис.3, а) свидетельствуют о наличии таких элементов как C, F, O, Mg, Si, которые соответствуют политетрафторэтилену и слоистому силикату. После трения, количество пиков увеличивается (рис.3, б), появляются новые, которые соответствуют Fe, Cr. Наличие данных элементов свидетельствует об участии контртела в процессах трения и изнашивания.

Литература:

1.Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры. - Киев: Техника, 1978. - 246 с.

Выражение благодарности: научному руководителю – к.т.н., доценту Слепцовой С.А.

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ КАТОД ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ковынева Н.Н.

Россия, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., k.natasha_86@bk.ru

В настоящее время в области создания и совершенствования систем аккумулирования электроэнергии находят широкое применение композиционные и нанокомпозиционные полимерные материалы, позволяющие развиваться современной технологии в направлении миниатюризации и разработки новых функциональных и конструкционных элементов для создания преобразователей энергии. Преимущество композиционных катодных материалов на основе полимерного связующего

заключается в улучшенных механических свойствах, что позволяет получать электроды в виде тонких (до 100 мкм), прочных и эластичных пленок и, соответственно, открывает возможность увеличения удельной разрядной мощности химических источников тока (ХИТ). Несмотря на широкие перспективы использования композиционных полимерных катодных материалов в электрохимических устройствах, существуют лишь единичные работы, посвященные их изготовлению и комплексному исследованию. В связи с этим цель работы заключается в решении проблемы разработки и создания композиционного катодного материала на основе полимерной матрицы и оценка возможности его использования в ХИТ.

Как показали исследования [1], в качестве полимерных матриц для композиционных пленочных материалов с успехом может быть использован полиакрилонитрил (ПАН), к достоинствам которого следует отнести такие показатели, как производство и выпуск российской промышленностью, доступность, низкая себестоимость, а также хорошие адгезионные свойства и высокую пленкообразующую способность.

Получение полимерного композиционного катода проводилось с применением золь-гель технологии. Процесс формирования пленок можно разделить на три стадии: 1) образование частиц золя в процессе созревания пленкообразующего раствора; 2) образование первичной (гелевой) структуры пленки в процессе нанесения золя на подложку и сушки материала; 3) образование устойчивой структуры пленки в процессе ее уплотнения в результате испарения растворителя под действием инфракрасного излучения.

В качестве активного электродного вещества был использован пентасульфид сурьмы Sb_2S_5 – доступный материал с невысокой себестоимостью, который является перспективным материалом для использования в твердофазных системах с литиевым анодом, поскольку способен образовывать на границе с литием фазы переменного состава Li_xSbS_y, обладающие диэлектрическими свойствами и, в то же время, униполярной катионной проводимостью, то есть выполняющие функции твердого электролита [2]. Для обеспечения обратимой работы электрода в качестве электропроводной добавки в состав катода вводили углеродный наноматериал марки «Таунит». Для получения полимерной матрицы приготавливался раствор ПАН, в качестве растворителя использовали безводный диметилформамид. Полимерные композиционные катоды изготавливали методом полива из смеси раствора полимера и осушенных в вакуумной печи порошков сульфида сурьмы (V) и углеродного наноматериала на никелевой подложке, выполняющей роль токоподвода, с последующим испарением растворителя под действием инфракрасного излучения в течение 15 минут. Полученные электроды (с учетом токоподвода) имели толщину 0,5±0,1 мм.

Применение разработанного полимерного катодного материала открывает широкие перспективы в создании нового поколения ХИТ, главное преимущество которых заключается в возможности реализации пленочной технологии их изготовления методом непосредственного контакта катода и анода, так называемого «короткого замыкания», исключая при этом на стадии сборки один из основных модулей устройства – электролит [3, 4].

Сборка лабораторных макетов пленочных ХИТ проводилась методом непосредственного контакта разработанного полимерного композиционного катода и литиевого анода в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. Герметизация образцов осуществлялась универсальной высокопрочной армированной лентой ПВХ.

Результаты гальваностатических исследований изготовленных лабораторных макетов ХИТ в диапазоне плотностей тока 0,25-1,00 мА/см^2 показали, что образцы сохраняют свою работоспособность в диапазоне температур -30 ÷ +50°С. Удельная электрохимическая ёмкость образцов составляет 85-95 Вт·ч/л.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Михайловой А.М., а также начальнику СКТБ ЗАО «Электроисточник» (г. Саратов) Зубцовой К.С. за помощь в организации и проведении исследований.

Список использованной литературы

1. Ковынева Н.Н., Новожилов Е.П., Моцарь А.С. Твердые полимерные электролиты для электрохимических преобразователей энергии // Актуальные проблемы электрохимической технологии: материалы Междунар. конф. молодых ученых. – Энгельс, 2011. - С. 85.

2. Михайлова А.М., Ковынева Н.Н., Дуброва Т.В. Композиционные катоды в твердофазных электрохимических системах Li/Sb_2S_x // Альтернативная энергетика и экология. - 2013. - № 02/2 (120). - С. 117-122.

3. Ковынева Н.Н. Полимерные полупроводниковые катоды для литиевых ХИТ прямого контакта // Успехи химической физики: сб. тез. докл. на Всерос. молодеж. конф. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2011. - С. 40.

4. Ковынева Н.Н., Михайлова А.М. Механизм и кинетика электродных процессов в системах прямого контакта сульфидного катода и анода // Вестник Саратовского государственного технического университета. - 2011. - № 4(59). - С.110-114.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Кочеткова А.С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), annywka_08@list.ru

В зависимости от сферы применения к функциональным характеристикам полимерных пленок предъявляются различные требования по термостабильности, оптическим, физико-механическим, барьерным свойствам и т.д. Повлиять на указанные параметры возможно как воздействием на полимеры (физическими методами, химическим модифицированием исходного сырья или поверхности готового полимера), так и введением в состав полимерной матрицы наполнителей, способных направленно изменять свойства получаемого композита [1]. Кроме того, химическому модифицированию можно подвергать не только исходный полимер, но и вводимый в него наполнитель. Изменение химической природы поверхности частиц наполнителя должно влиять на функциональные свойства получаемых композиционных материалов. Поэтому для создания полимерных композитов с определенными функциональными свойствами, необходимо знать распределение наполнителя в полимерной матрице и его влияние на протекающие в материале процессы.

В работе с использованием методик атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена морфология поверхности и пространственное строение пленочного (толщиной 230 мкм) композита на основе ПВХ, наполненного наноразмерными частицами Al_2O_3 (диаметр частиц 13 нм), как исходными, так и с поверхностью, модифицированной по методу молекулярного наслаивания (МН) [2, 3] парами $POCl_3$ (или $Si(CH_3)_2Cl_2$) и воды. Выбранные модификаторы позволяют придать поверхности наночастиц гидрофильные (фосфороксидные группы) или гидрофобные (кремнийорганические группы) свойства.

Из анализа полученных АСМ-изображений топографии поверхности композитных ПВХ-пленок можно сделать вывод, что поведение частиц наполнителя определяется химической природой его поверхности. В случае введения в композит немодифицированного Al_2O_3, наноразмерные частицы последнего агломерируются в структуры, размерами от 20 до 200 нм, плохо смачиваемые полимерной матрицей. Частицы Al_2O_3 с фосфороксидными структурами на поверхности, вследствие высокой гидрофильности, формируют вокруг наполнителя слой сорбированной воды и объединяются в структуры с размерами до 80 нм, а частицы Al_2O_3, покрытые гидрофобными структурами равномерно распределяются по приповерхностному слою композита.

Однако исследование сечения пленок позволило установить, что, независимо от природы поверхности веденного наполнителя и, несмотря на длительную гомогенизацию композита (его формировали введением наполнителя в расплав полимера), в процессе каландрирования происходит вытеснение наполнителя в приповерхностную область пленок, где формируется аморфизованный барьерный слой, толщиной до 10 мкм. Структура композитов схематично представлена на рисунке.

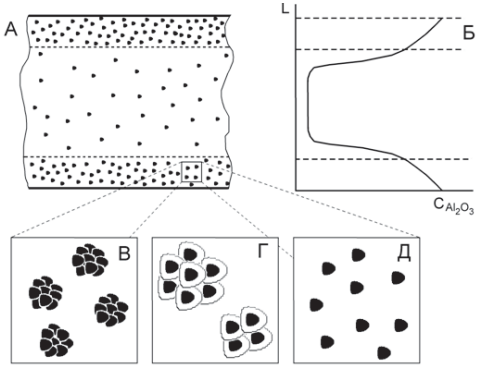


Рис. Строение ПВХ-композита по данным АСМ: схема (А); распределение наполнителя по срезу пленки (Б); структурообразование наполнителя (Al_2O_3) в составе композита: исходный (В), модифицированный фосфороксидными (Г) и кремнийорганическими структурами (Д).

Обычно, для полимерных композитов с малой степенью наполнения (до 20 % масс.) и равномерным распределением частиц по объему наблюдают уменьшение проницаемости и коэффициента диффузии [4]. Однако, исследования паропроницаемости композитов [5] показали, что введение в состав ПВХ даже малого количества (2 % масс.) нанодисперсного наполнителя с различным химическим составом поверхности позволяет направленно изменять паропроницаемость полимерной матрицы: уменьшать в случае введения исходного оксида алюминия, увеличивать при наполнении полимера фосфорсодержащими частицами с гидрофильной поверхностью, и сохранять на уровне исходного полимера, при введении гидрофобного кремнийсодежащего наполнителя.

Рассматривая поливинилхлорид как двухфазный полимер (содержащий аморфную и кристаллическую фазы) [6], можно предположить, что приповерхностные слои композитов (см. рис.), где сконцентрированы частицы наполнителя, имеют более рыхлую структуру, по сравнению с центральной частью пленки, вследствие наличия здесь большого количества границ раздела фаз. В то же время присутствие частиц наполнителя приводит к уменьшению подвижности сегментов полимерных цепей, нарушая их конформацию, что увеличивает объемную долю аморфной фазы полимера по отношению к кристаллической.

С учетом результатов АСМ можно предположить, что в случае введения в ПВХ немодифицированного Al_2O_3, паропроницаемость композита снижается как за счет сорбционной активности наполнителя, так и за счет изменения геометрии материала: при диффузии сквозь композиционный материал, молекулы воды вынуждены огибать распределенные внутри композита агломераты частиц Al_2O_3, вследствие чего значительно увеличивается диффузионный путь и, соответственно, снижается скорость диффузии.

Введение наночастиц Al_2O_3 с фосфороксидными группировками на поверхности, повышает проницаемость композита в 2 раза по сравнению с исходным ПВХ. Указанное явление связано с высокой гидролитической активностью формирующихся в ходе химического модифицирования наполнителя фосфороксидных структур, что приводит к образованию гидратной оболочки вокруг привитых группировок за счет адсорбции паров воды из воздуха. Можно предположить, что сконцентрированный в приповерхностном слое композита наполнитель играет роль "диффузионного насоса" и формирует слой жидкой воды, вследствие чего дальнейшая диффузия уже не лимитируется сорбцией диффузанта поверхностью пленки. Изменению механизма диффузии способствует и большая разница в полярности поверхности вводимых частиц и полимерной матрицы (вместо объемной диффузии через полимерную сетку возможна поверхностная диффузия - "проскальзывание" молекул сорбата вдоль поверхности контактирующих частиц наполнителя [7]).

Введение наполнителя с кремний-органическими группировками, придающими поверхности Al_2O_3 гидрофобные свойства, не оказывает влияния на паропроницаемость композита благодаря инертности модифицированного наполнителя по отношению к парам воды и хорошим совмещением с полимерной матрицей вследствие неполярности модификатора.

На основании экспериментальных данных по паропроницаемости пленок были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии воды через наполненные композиты на основе ПВХ. Определив из данных АСМ толщину аморфизованных приповерхностных слоев, и полагая, в первом приближении, что свойства центральной, обедненной наполнителем части композита, близки к свойствам чистого ПВХ, оценен вклад поверхностного слоя композита в эффективный коэффициент диффузии.

Таким образом, показано, что химическое модифицирование поверхности наполнителя (придание последнему выраженных гидрофильных или гидрофобных свойств) позволяет направленно регулировать протекание диффузионных процессов в полимерных композиционных материалах.

Автор выражает благодарность доценту кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники СПбГТИ(ТУ), к.х.н., Соснову Е.А. и инженеру той же кафедры, Ефимову Н.Ю.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки (госзадание на НИР 601).

Литература.

1. Шевченко В.Г., Авдеев В.В. Основы физики полимерных композиционных материалов.- М.: МГУ, 2010.- 98 с.

2. Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений.- СПб.: Изд. СПб Ун-та, 1996.- 256 с.

3. Малыгин А.А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения.// ЖПХ.- 1996.- Т.69, № 10.- С. 1585-1593.

4. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах.- М.: Химия, 1987.- 312 с.

5. Кочеткова А.С., Ефимов Н.Ю., Соснов Е.А. Исследование нанокомпозитов на основе поливинилхлорида методами атомно-силовой микроскопии.// Научно-технич. ведомости СПбГПУ, Физ.-мат. науки.- 2013.- № 1 (165).- С.114-119.

6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров.- К.: Наукова Думка, 1972.- 196 с.

7. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов.- М.: Химия, 1974.- 272 с.

ВОДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ДИСПЕРСИИ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИАКРИЛАТОВ

Кочкина Н.В.

Россия, Ярославский государственный технический университет, knadi@list.ru

На сегодняшний день водные дисперсии полимеров являются наиболее перспективным типом лакокрасочных материалов благодаря отсутствию в их составе органических растворителей. В качестве пленкообразователей в таких материалах наиболее широко используются полиакрилаты, это связано с широким ассортиментом мономеров (мет)акрилового ряда, а, следовательно, с возможностью регулирования свойств целевого продукта. Для придания декоративных или защитных свойств водные дисперсии полимеров пигментируют. Стоит отметить, что ассортимент пигментов для водных дисперсий не велик, как правило, это соли тяжелых металлов [1]. В связи с вышесказанным поиск новых путей повышения экологичности водных дисперсий является актуальной задачей.

Альтернативой пигментам для водно-дисперсионных материалов может являться проводящий полимер – полианилин (ПАНИ). Ранее было показано, что эпоксидные покрытия, содержащие добавку ПАНИ, обладают высокими защитными и физико-механическими свойствами [2]. Обнаружено, что керновые пигменты на основе ПАНИ в составе водно-дисперсионных материалов существенно превосходят по защитным свойствам хромат стронция [3]. В данной работе исследуются свойства композитных полиакрилатных водных дисперсий с ядром из сульфата ПАНИ (сПАНИ).

Методом полимеризации in situ была получена водная дисперсия сополимера метилметакрилата, бутилакрилата и метакриловой кислоты (ММА:БА:МАК) с массовым содержанием сульфата полианилина в качестве ядра 0,625%, 1,25%, 2% и 2,5%. Также была синтезирована дисперсия без полианилина.

Было обнаружено, что сПАНИ выступает центром полимеризации и способствует более равномерному распределению частиц дисперсии (рис.1).

Было обнаружено, что с ростом содержания сПАНИ в композитных дисперсиях незначительно снижается вязкость и поверхностное натяжение дисперсий. Это явление связано, с наличием в водных дисперсиях поверхностно-активных веществ, количество которых увеличивалось пропорционально увеличению содержания сПАНИ. Стоит отметить, что снижение поверхностного натяжения улучшает смачивание подложки, т.е. увеличение количества сПАНИ косвенно влияет на технологические свойства композитных дисперсий. Также показано, что наличие сПАНИ в водной акриловой дисперсии не оказывает влияния на минимальную температуру пленкообразования.

На основе потенциодинамических исследований были рассчитаны скорости коррозии стали в среде 3%-го раствора NaCl под покрытиями, сформированными из композитных дисперсий. Зависимости скорости коррозии от времени экспозиции в среде NaCl представлены на рис.2.

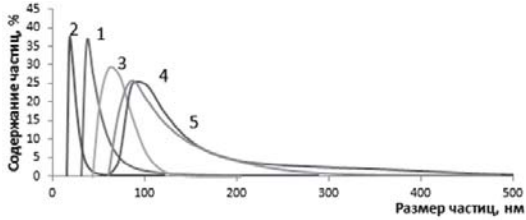


Рис.1. Дифференциальные кривые распределения частиц водной композитной дисперсии сПАНИ/ММА:БА:МАК по размерам. Содержание сПАНИ: 1 – без ПАНИ; 2 – 0,625 %; 3 – 1,25 %; 4 – 2 %; 5 – 2,5 %.

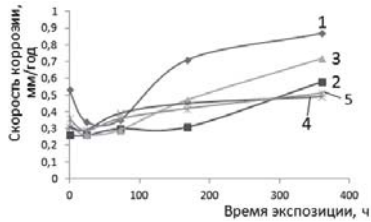


Рис. 2. Скорость коррозии стали под покрытием из композитной дисперсии сПАНИ/ММА:БА:МАК. Содержание сПАНИ: 1 – без сПАНИ; 2 – 0,625 %; 3 – 1,25 %; 4 – 2 %; 5 – 2,5 %.

В целом все покрытия, содержащие сПАНИ, обладают лучшими противокоррозионными свойствами, чем аналогичные покрытия без сПАНИ. Вероятно, это связано с окислительно-восстановительными свойствами сПАНИ, которые приводят к пассивации поверхности стали, в результате чего образуется пассивирующий оксидный слой, состоящий из γ-Fe_2O_3, покрытый с внешней стороны Fe_3O_4. Лучшими противокоррозионными свойствами обладает покрытие, содержащее 2 % сПАНИ.

Таким образом, показано, что водные акриловые дисперсии с ядром из сульфата полианилина обладают высокими противокоррозионными свойствами, хорошей технологичностью. Предполагается, что данные композитные дисперсии можно использовать в качестве противокоррозионных грунтовок.

Список литературы:

1. Верхоланцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров. - Л.: Химия, 1968. – 200с.

2. Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Влияние добавки полианилина на противокоррозионные свойства эпоксидных покрытий // ЛКМ и их применение. – 2011. – № 8. – С. 47–49

3. Н.В. Кочкина, В. Г. Курбатов, Е. А. Индейкин. Пигментирование водных дисперсий полимеров керновыми пигментами с оболочкой из полианилина // ЛКМ и их применение – 2013. - №9. – С. 36 – 40.

Автор выражает благодарность проф. Индейкину Е.А. и к.х.н. Курбатову В.Г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРНИГРАНИЛИНОВОВОЙ ФОРМЫ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Курбатов В.Г.

Россия, Ярославский государственный технический университет, kurbatovvg@list.ru

Эпоксидные олигомеры и материалы на их основе находят широкое применение в различных областях науки и техники. Это связано с высоким уровнем физико-механических, противокоррозионных и других свойств. Для повышения комплекса эксплуатационных свойств эпоксидные олигомеры и материалы на их основе модифицируют различными способами (химическим, физико-химическим, физическим и др.) [1, 2]. В ранних работах было показано, что использование в качестве модификатора эмеральдиновой формы полианилина позволяет снизить в несколько раз ток коррозии и повысить импеданс эпоксидных полимерных покрытий на несколько порядков [3].

Как известно [4], ПАНи обладает тремя различными формами, которые могут превращаться одна в другую при воздействии различных воздействий. Ввиду этого необходимо оценить влияние лейкоэмеральдиновой и пернигранилиновой форм ПАНи на противокоррозионные свойства эпоксидных полимерных материалов. Известно [4], что лейкоэмеральдиновая форма является нестабильной на воздухе и сразу же превращается в эмеральдиновую, поэтому модифицировать ей полимерные покрытия не удается.

Объектами исследования служили эпоксидный олигомер с эпоксидным эквивалентом 205 г/экв. Аминный отвердитель с Н-эквивалентом 29 г/экв. Модифицирующей добавкой служила пернигранилиновая форма полианилина (ПАНи). Содержание модифицирующей добвки в покрытиях варьировалось от 0 до 0,76 % масс. Эпоксидных композиции наносились на стальные пластины и отверждали при 60^{o}C. Противокоррозионные свойства эпоксидных полимерных покрытий исследовались с помощью потенциодинамического метода [5] и спектроскопии электрохимического импеданса [6]. В качестве коррозионно-активной среды использовался 3%-й водный раствор NaCl.

Для качественной оценки противокоррозионных свойств были проведены визуальные испытания. Было показано, что на образцах покрытий не содержащих ПАНи наблюдается питтинговая коррозия, которая отсутствовала в модифицированных образцах.

На рис. 1 представлены спектры электрохимического импеданса с различным содержанием пернигранилиновой формы ПАНи.

Видно, что введение пернигранилиновой формы ПАНи в эпоксидные покрытия приводит к росту импеданса. Это вероятно связано с меньшей гидрофобностью покрытий, содержащих ПАНи, а также, вероятно, с образованием на поверхности металла защитного слоя Fe_3O_4. Как можно видеть, импеданс покрытий, не содержащих пернигранилиновую форму ПАНи, начинает снижать уже после 14 суток испытаний, в то время как модифицирвоанные материалы показывают высокий уровень защитных свойств.

С помощью потенциодинамических исследований было показано, что модификация эпоксидных полимерных покрытий позволяет снизить скорость коррозии, вследствие образования на поверхности стали тонкого слоя Fe_3O_4.

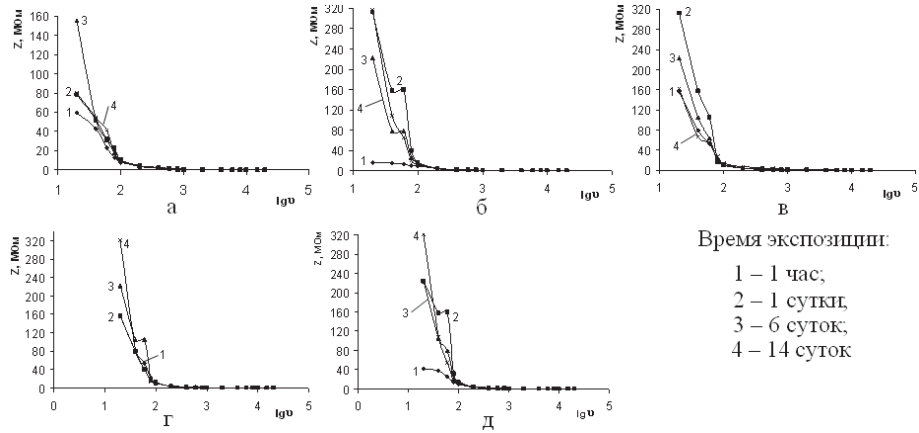


Рис.1. Спектры электрохимического импеданса эпоксидных полимерных покрытий, модифицированных пернигранилиновой формой ПАНи (а – без ПАНи; б – 0,19% масс ПАНи; в – 0,38% масс. ПАНи; г – 0,57% масс. ПАНи; д – 0,76% масс. ПАНи)

Список литературы:

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. — М., Химия, 1982. — 232 с.

2. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полмеров. — Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. — 446 с.

3. Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Влияние добавки полианилина на противокоррозионные свойства эпоксидных покрытий // ЛКМ и их применение. – 2011. – № 8. – С. 47–49

4. E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan. Polyaniline. A polymer with many interesting intrinsic redox states // Prog. Polym. Sci. – 1998. – V. 23. – P. 277–324.

5. ASTM G 3 – 89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. – 2004. – 9 p.

6. Orazem M.E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. — Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008. — 523 p.

Автор выражает благодарность научному консультанту профессору Индейкину Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Тихонина К.В.

Россия, Новосибирский государственный технический университет, ktobik@yandex.ru

В последнее время защита от электромагнитного излучения является достаточно актуальной проблемой современного мира. С каждым днем растет использование электронной технике, что негативно сказывается на здоровье человека, и, безусловно, требует разработки новых способов и материалов для защиты от вредного воздействия.

В качестве таких материалов, использующихся для защиты от электромагнитного излучения и для получения антиэлектростатических покрытий, могут применяться углерод-наполненные пластики на основе термореактивных связующих. Такие материалы должны иметь значения электропроводности в диапазоне 10^{-2}-10^{-10} См/м.

Углерод-наполненные пластики создаются на основе термореактивных полимеров, одним из которых является эпоксидная смола. Эпоксидные смолы находят разнообразное применение благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам, химической стойкости, хорошей адгезии к различным материалам. Они используются как составные части клеев, компаундов, красок, покрытий для металла и дерева, а также в производстве высокопрочных композиционных материалов на основе различных наполнителей. При добавлении наполнителей в полимерные матрицы, свойства материалов значительно увеличиваются, что дает предпосылки для повышения рабочих параметров композиции и расширения областей их применения.

В последнее время широко ведутся исследования, посвященные использованию углеродных наноматериалов в качестве наполнителей эпоксидных композитов . К таким материалам относятся углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, луковичный углерод и другие. При введении электропроводного углеродного наполнителя в диэлектрическую полимерную матрицу, электропроводность композиции увеличивается на несколько порядков и варьируется в пределах 10^{-3}-10^{-10} См/м.

Одним из перспективных материалов, который существенно дешевле углеродных наноматериалов является терморасширенный графит (ТРГ). Терморасширенный графит находит широкое применение в нефтехимической, машиностроительной и др. промышленностях, благодаря тому, что обладает достаточно высокими показателями, такими как тепло- и электропроводность, пористость. Кроме того данный материал также обладает хорошими шумоизоляционными свойствами.

В отличие от вышеописанных углеродных наноматериалов, технология получения ТРГ в промышленном масштабе уже реализована, что облегчает коммерциализацию и внедрение материала для использования в технологии наполненных пластиков. Для эффективного применения композитов на базе ТРГ в области защиты от электромагнитного излучения и защиты от статического разряда необходимо проанализировать влияние состава композиции на ее электрофизические свойства.

Цель данной работы заключалась в использовании терморасширенного графита в качестве наполнителя для эпоксидных композитов, исследовании электрофизических свойств полученного материала на базе ТРГ в области частот 10 Гц – 1 МГц. Также полученные композиционные материалы тестировались на показатель термической стабильности.

Композиты эпоксидная смола/ТРГ были приготовлены на основе смолы DER-331 (Dow Chemicals Co.). В качестве отвердителей использовали триэтаноltетрамин (ТЭТА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). Композиция была приготовлена в массовом соотношении связующего к отвердителю 6:1. ТРГ вводили в предварительно разогретую до 50ºС эпоксидную смолу. После тщательного перемешивания в систему добавляли ТРГ. Образец отвердевал при комнатной температуре в течение 48 ч.

На рис. 1 показана зависимость удельной проводимости композитов от частоты переменного тока при использовании отвердителя ПЭПА.

Электропроводность композитов ЭС/ТРГ варьировалась в пределах 10^{-4}-10^{-9} См/м. По характеру зависимость проводимости от частоты $\sigma(f)$ можно сказать, что порог перколяции при концентрации 5 масс.% ТРГ не был пройден. Как видно из графика, проводимость композитов увеличивалась не более чем на порядок с увеличением концентрации наполнителя от 0,8 до 5 масс.%. Частотная зависимость проводимости от частоты в логарифмических координатах имела линейный вид. Стоит отметить, что значения электрической проводимости композитов идеально подходят для использования в области защиты от электромагнитного излучения и статического разряда.

На рис. 2 показана зависимость удельной проводимости композитов от частоты переменного тока при использовании отвердителя ТЭТА.

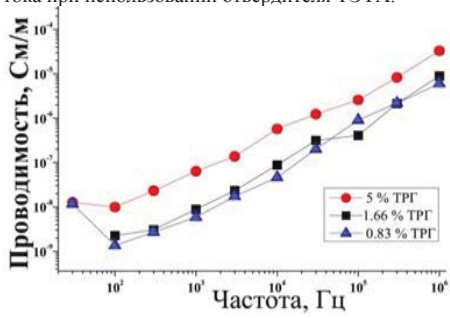


Рис. 1. Влияние концентрации ТРГ на электрическую проводимость композита эпоксидная смола/ТРГ (отвердитель ПЭПА)

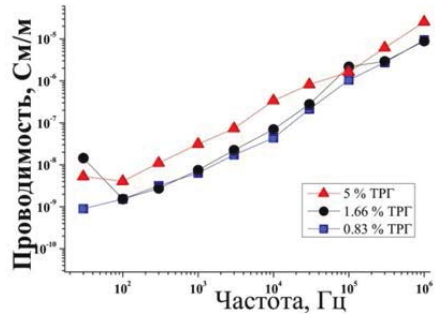


Рис. 2. Влияние концентрации ТРГ на электрическую проводимость композита эпоксидная смола/ТРГ (отвердитель ТЭТА)

Как видно, проводимость композитов снизилась в несколько раз по сравнению с использованием ТЭТА. Кроме того, в данных образцах концентрационный рост проводимости выражен не так сильно.

Для оценки термостабильности композитов использовался термогравиметрический анализ. Наклон кривой на рис. 3 указывает на потерю веса материала, которая растет с ростом значения температуры. Из графика следует, что добавление в смолу ТРГ сдерживает термическую деградацию композиции.

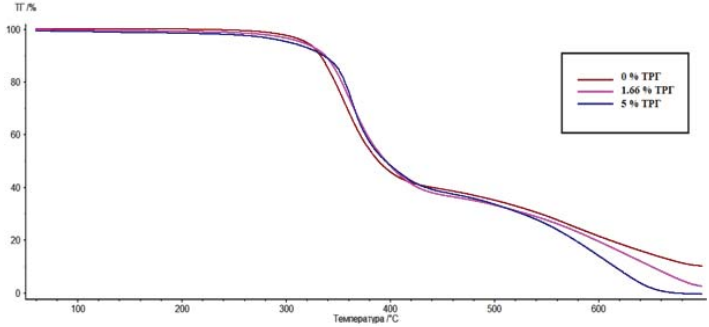


Рис. 3. Термограммы эпоксидных композитов с различным содержанием наполнителя

В заключении стоит отметить, что ТРГ является перспективным материалом для использования в качестве наполнителя эпоксидных композитов. Дальнейшие исследования позволят установить оптимальные параметры получения композитов на базе ТРГ, а модификация методики приготовлении композита позволят улучшить свойства материала.

Благодарности:

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Баннову А.Г. и асп. Дюковой К.Д. за помощь в проведении исследований.

НОВЫЕ РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Широкова Л.Н.

Россия, ИНХС РАН, shirokova@ips.ac.ru

Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилитин (КМХ) является нетоксичным, биосовместимым, биодеградируемым и пленкообразующим полимером, что служит основанием для выбора этого полисахарида в качестве матрицы для синтеза наночастиц серебра.

Наличие карбоксильных групп в боковой цепи КМХ обуславливает способность этого полиэлектролита формировать комплексные самоорганизующиеся pH-зависимые системы с ионами металлов. С учетом этого в настоящей работе было изучено влияние степени ионизации карбоксильных групп КМХ на размер и форму наночастиц серебра, образующихся при радиационно-химическом восстановлении ионов. В качестве исходной матрицы использовали КМХ, синтезированный в трех различных формах: солевой (КМХ-Na), кислой (КМХ-H) и смешанной (КМХ-50H), содержащей звенья с группами –COONa и –COOH в макромолекуле КМХ в равном соотношении. Изучено влияние pH-среды для трех форм КМХ, имеющих разную степень ионизации карбоксильных групп, на сорбционную способность КМХ по отношению к ионам серебра. Анализ полученных данных позволяет заключить, что заполнение макромолекул ионами серебра наиболее эффективно происходит в матрице КМХ-Na и КМХ-50H. Известно, что исходная концентрация ионов Ag^+ оказывает существенное влияние на процесс формирования наночастиц серебра. Учитывая это, в работе были исследованы три степени заполнения макромолекул КМХ в трех формах – 0.2, 0.4 и 0.6 от максимально возможного, согласно кривым сорбции.

Электронные спектры наносистем, полученных с использованием в качестве исходной матрицы КМХ в трех формах, подтверждают, что радиационно-химическое восстановление ионов Ag^+ в наночастицы серебра происходит эффективно, при этом достигается оптическая плотность 2.3–2.4 (при λ_{max} 420 нм) для всех форм КМХ. Однако анализ данных ПЭМ этих систем позволяет заключить, что для оптимальной матрицы КМХ-Na (pH 8.5) при степенях заполнения 0.2 и 0.4 образуются наночастицы серебра размером 1–5 нм сферической формы. При увеличении степени заполнения до

0.6 формируются уже более крупные частицы, достигающие 10–15 нм с появлением частиц овальной формы. Увеличение размеров частиц, а также образование фрактальных структур отмечено для других форм КМХ.

Из полученных коллоидных растворов наночастиц серебра формовали пленочные нанокомпозиты по сухому способу на подложке из оргстекла. В опытах *in vitro* установлено, что как коллоидные растворы наночастиц серебра, так и пленочные наноматериалы проявляли бактерицидную активность по отношению к штаммам как грамположительных S. aureus, так и грамотрицательных Salm. tythi бактерий [1].

1. В.А. Александрова, Л.Н. Широкова Коллоидный раствор наночастиц серебра, металл-полимерный нанокомпозитный пленочный материал, способы их получения, бактерицидный состав на основе коллоидного раствора и бактерицидная пленка из металл-полимерного материала / Патент России № 2474471. 2013. Бюл. № 4.

Научный руководитель работы - Александрова Валентина Андреевна.

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ТЕРМО- И РЕАКТОПЛАСТОВ ВЛАГОЙ НА РАЗВИТИЕ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Яковлев Н.О.

РФ, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Nick_62@mail.ru

При деформировании высокомолекулярных аморфных полимеров в них помимо упругой деформации проявляется обратимая во времени, зависящая от строения и состояния полимера, температуры и времени высокоэластическая (ВЭ) деформация. К проявлениям ВЭ деформации относят такие эффекты, как зависимость модуля упругости от скорости деформирования, релаксацию напряжений при постоянной деформации и др.

Одним из факторов определяющих возможную долю ВЭ деформации в общей деформации полимера, а также скорости процессов развития и спада ВЭ деформации является степень пластификации полимера влагой. В настоящей работе исследовано влияние водонасыщения на развитие ВЭ деформации в термо- (на примере полиметилметакрилатного авиационного органического стекла марки СО-120 линейной структуры, T_g = 120 °С) и реактопласте (на примере эпоксидной полимерной матрицы ВСЭ-1212, T_g = 180 °С).

Для исследований использовались образцы в форме полосок шириной ~15 мм, толщиной ~5 мм для полимерной матрицы (ПМ) ВСЭ-1212 и ~10 мм для органического стекла (ОС) СО-120, длиной ~200 мм. Образцы нагружались при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине Kappa 50 DS при скоростях деформирования 10^{-3} и 10^{-5} $с^{-1}$ до напряжения ~30 МПа, что позволяло получить деформацию ~ 1%. Нагружались образцы в исходном состоянии, а также после различных режимов водонасыщения: кипячение в воде в течение 8, 16, 24 и 32 ч. На рис. 1 показано изменение закономерностей деформирования полимеров до и после кипячения в воде в течение 24 ч.

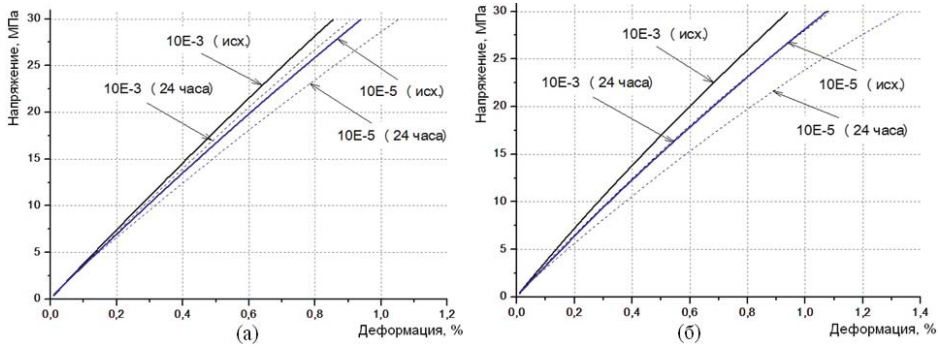


Рис. 1 Типовые диаграммы деформирования ПМ ВСЭ-1212 (а) и ОС СО-120 (б) до и после кипячения в течение 24 часов.

По результатам исследований установлено, что водонасыщение, оказывая пластифицирующее воздействие на выбранные термо- и реактопласты, приводит к снижению их модулей упругости для

широкого диапазона скоростей деформирования, а также к увеличению областей развития ВЭ деформации.

Автор благодарит за обсуждения и ценные замечания научного консультанта к.т.н. Ерасова В.С. (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ПРОВАЛОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПЛАСТИЧНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Арсенкин А.М.

Россия, ИМЕТ РАН, alex_arsenkin@yahoo.com

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) являются передовым высокотехнологичным материалом, к которому в большей степени, чем к другим конструкционным материалам, предъявляются повышенные требования качества.

Одним из основных и перспективных направлений в развитии металлургической технологии получения ЖНС является модифицирование материала щелочноземельными элементами, такими как кальций и магний. Их добавки при выплавке ЖНС приводят к измельчению и удалению неметаллических включений, что является залогом их высокого металлургического качества. При этом важно знать точные концентрации элементов-модификаторов, а также диапазон оптимальных концентраций. Недостаток или превышение концентрации элементов-модификаторов приводит к сильным колебаниям степени загрязненности неметаллическими включениями и к снижению механических свойств и технологической пластичности, что крайне нежелательно для деформируемых ЖНС.

При выплавке жаропрочных сплавов на никелевой основе для повышения их технологических и служебных характеристик широко используются добавки РЗМ (церий, лантан) и ЩЗМ (магний, кальций). Механизм положительного влияния этих элементов на технологичность и свойства ЖНС известен и заключается в подавлении образования вредных фаз, содержащих кислород и серу на границах зерен. Особенно это касается серы, которая имеет очень низкую растворимость в сплавах на основе никеля и сильно ликвирует при затвердевании металла.

Практика производства никелевых ЖНС показывает, что повышение содержания РЗМ и ЩЗМ в металле выше неких оптимальных значений приводит к обратному эффекту: снижению его горячей пластичности и свойств при повышенной температуре. Возможной причиной этого является образование на границах зерен легкоплавких интерметаллидных фаз никеля с РЗМ и ЩЗМ, если они не полностью связаны с кислородом и серой.

В данной работе исследовались возможные причины провалов технологической пластичности сплавов ЭИ868, которые выражались в падении ударной вязкости образцов сплава при температурах выше 1000°С.

Механизм разрушения образцов после испытаний на ударный изгиб, локальный химический состав структурных и фазовых составляющих исследовался методом сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом на микроскопе JEOL JSM 6610LV рентгеновским микроанализатором INCA x-act. Изучение структуры образцов исследованного сплава осуществлялось методом оптической микроскопии. Структура образцов выявлялась химическим травлением в растворе "царской водки" с добавлением хлорида железа. Исследование химического состава границ зерен с целью идентификации возможных зернограничных выделений проводилось на Оже - электронном спектрометре JEOL JAMP 9500F. Определение газообразующих примесей проводилось на газоанализаторах фирмы LECO TC-600 (кислород, азот), RHEN-602 (водород).

В результате было получено, что провалы высокотемпературной технологической пластичности характеризуются зернограничным разрушением с элементами камневидного излома. При этом образцы, в которых провалы пластичности не наблюдались, разрушались по классическому вязкому механизму. До температуры испытания 1000°С ударная вязкость образцов всех исследованных плавок значимо не различалась. Разрушение образцов проходило по вязкому механизму. При 1000°С происходит снижение ударной вязкости образцов некоторых плавок, а в изломе образуются области зернограничного хрупкого разрушения. Дальнейшее повышение температуры испытания привело в одних партиях образцов к резкому падению ударной вязкости, а в других к монотонному росту.

Концентрация кислорода и азота в образцах варьировалась в диапазоне 11-33 ppm по кислороду и 12-37 ppm по азоту. Точной закономерности между содержанием газообразующих примесей и провалом по вязкости исследованных образцов не обнаружено. В образцах плавок, где был

зафиксирован провал по вязкости, содержание кислорода было не ниже 20 ppm, а азота не ниже 19 ppm.

Концентрация водорода в исследованных образцах варьировалась в широких пределах от 0,8 до 20 ppm. Было замечено, что в образцах, где провалов вязкости зафиксировано не было, содержание водорода оставалось на стабильно низком уровне.

Микроструктура изученных образцов никелевых сплавов представляла собой зерна размером около 50 -100 мкм и скопления дисперсных частиц, вызванных ликвацией, а также большое количество нитридов.

Фазы на основе хрома располагались как в теле зерен, так и по границам зерен в образцах исследованного сплава. Такая картина наблюдалась и в образцах плавок, где был зафиксирован провал по вязкости так и там, где провал отмечен не был.

Исследование микроструктуры образцов сплава ЭИ868 показало, что в междендритных областях располагаются дисперсные фазы на основе хрома, содержащие вольфрам и молибден. Данные частицы были обнаружены как в теле зерен в междендритных пространствах, так и по границам. В образце партии, показавшей провал по вязкости, в частицах был обнаружен фосфор.

В результате исследований методом Оже - электронной спектроскопии в ряде образцов были обнаружены скопления фосфора по границам зерен.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией диагностики материалов ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН К.В. Григоровичу за обсуждение результатов и ценные замечания по данной работе.

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕКАТАННЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ДЛЯ ДЛИННОМЕРНОГО ПРОДУКТА ИЗ СПЛАВОВ Ni-Ti

Просвирнин В.В.

Россия, ИМЕТ РАН, ProsvirninV@meritogroup.ru

Сплавы на основе NiTi с термоупругими мартенситными превращениями являются одними из ярких представителей функциональных и конструкционных материалов обладающие эффектом памяти формы. Эти сплавы характеризуются комплексом важных характеристик: высокие прочностные и пластические свойства, уникальные по величине эффекты термомеханической памяти (одно- и многократно обратимой памяти формы, сверхупругости) высокие термомеханическая, механотермическая и термоциклическая надежность и долговечность, свариваемость, жаропрочность, коррозионная стойкость, биологическая совместимость и ряд других. При этом принципиально важны простота их химического состава и технологичность как металлургического процесса, так и последующих производственных переделов. Это позволяет подвергать их равноканальному угловому прессованию, что относиться к методам интенсивной пластической деформации (ИПД), который позволяет получать объемные наноструктурные материалы с эффектом памяти формы с высокими механическими и эксплутационными свойствами.



Рис.1. Стан ПВП(поперечно-винтовой прокатки); прутки, получаемые после ПВП; структура сплава после ПВП.

В качестве полуфабриката для производства длинномерного продукта исследованию подвергали горячекатаные прутки диаметром 20 мм из эквиатомного сплава (Ti–50,0 ат.%Ni). Материал был выплавлен в индукционной печи типа УППФ–3М с графитовым тиглем, разлит сифонным способом в графитовые изложницы. Кристаллизацию осуществляли в вакуумной камере. После механической обработки слитки подвергали горячей поперечно-винтовой прокатке (ПВП) до 20 мм за несколько проходов с единичными обжатиями 7-20% и с промежуточными нагревами при 850-950оС (рис.1).

Далее прутки подвергались контрольной обработке (КО) - нагревали в камерной печи при температуре 750°С, с выдержкой 30 мин и последующей закалке в воде.

Горячекатаные прутки (ГК) диаметром 20 мм и длиной 75-100 мм подвергали интенсивной пластической деформации (ИПД) методом РКУП с углом пересечения каналов 120о при температуре 450оС за 6-20 проходов.

Образцы для механических, функциональных свойств, а также исследования микроструктуры были отобраны в исходном состоянии (КО), горячекатаном состоянии (ГК) после 8-го и 20-го проходов РКУП (рис.2).

Оценка механического поведения горячекатаных прутков в ходе деформации растяжением при комнатной температуре показала, что оно традиционно для сплавов этих составов в рекристаллизованном состоянии. Сплав имеет низкий фазовый предел текучести σtr=150 МПа, предел текучести σт=480 МПа, предел прочности σв=740 Мпа, относительное удлинение до разрушения 25-28%.

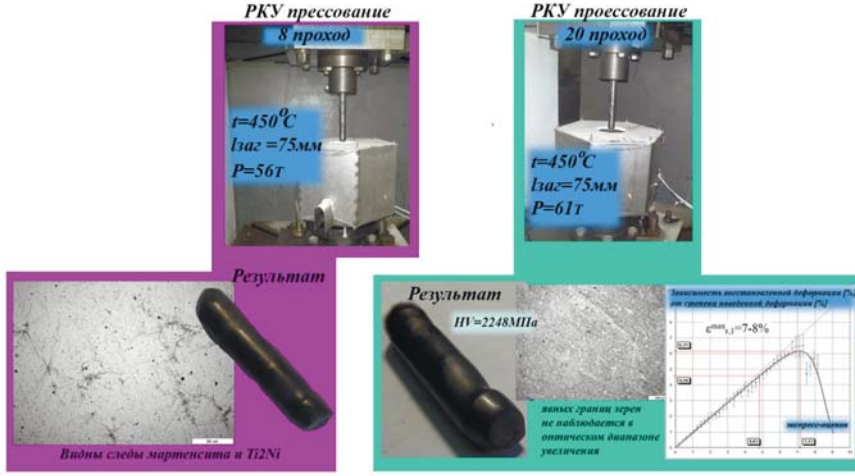
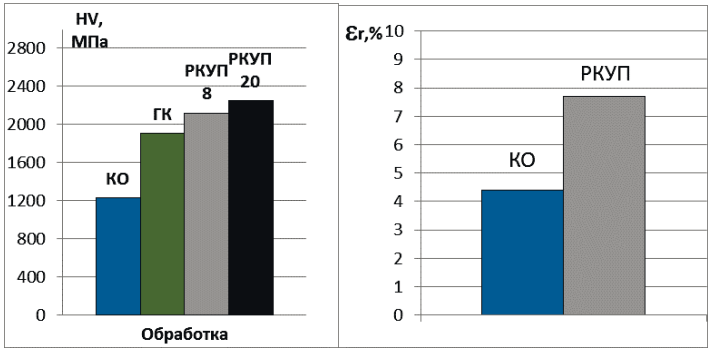


Рис. 2. РКУП 8 проход, РКУП 20 проход

В результате анализа фазового состава сплава при комнатной температуре в исходном состоянии (после КО) и равноканального углового прессования после 8 и 20 проходв можем сказать, что после КО структура представляет собой смесь R-фазы (или B2+ R) и B19′- мартенсита. R- фазы довольно много, ~20%. Это свидетельствует о том, что сплав не эквиатомный (Ti-50.0%Ni), а немного «заникеленный», например, Ti-50.2%Ni. РКУП приводит к уменьшению количества B19′-мартенсита и увеличению количества R-фазы, что связано с понижением температурного интервала прямого мартенситного превращения R→ B19′. Дефектность кристаллической решетки увеличивается с ростом числа проходов при РКУП. Упрочнение, полученное в результате РКУП, подтверждается повышением твердости (рис.3) Величина полностью обратимой деформации после РКУП 20 составляет 7.7%.



а б

Рис.3 (а)-Значение твердости по Виккерсу,(б)-значение величины полной обратимой деформации.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Юсупову В.С. за помощь, оказанную при постановке задач работы, обработке данных и обсуждении полученных результатов.

КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ РЕАКЦИОННО-ТВЕРДЕЮЩИЕ ЦЕМЕНТЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ СЕРЕБРА

Егоров А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, г. Москва, Россия

За последние годы увеличилось число проводимых операций по замещению дефектов костной ткани, в том числе эндопротезированию крупных суставов и металлосинтезу. Соответственно увеличилось число осложнений, связанных с инфекцией. Одним из основных способов подавления инфекционных осложнений считается система доставки лекарственных препаратов непосредственно в очаг инфекции, например, антибактериальных веществ с использованием остеопластических материалов, таких как ионы серебра или лекарственные препараты. Возможным способом такой локализированной доставки является введение антибактериальных агентов в реакционно-твердеющие системы.

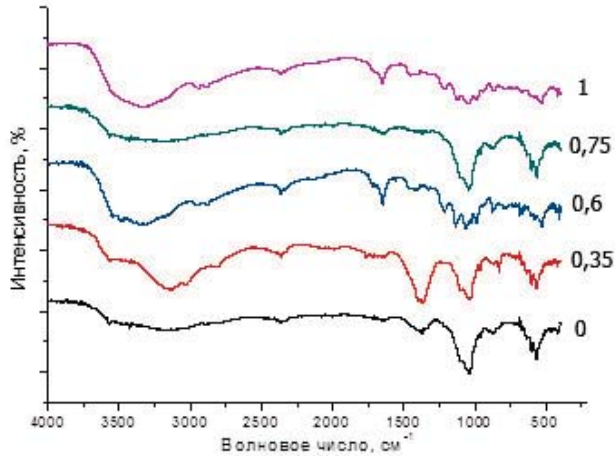


Рис. 1. ИК-спектроскопия цементных образцов с различным содержанием ионов серебра (0; 0,35; 0,6; 0,75; масс.%)

В результате проведенной работы были разработаны новые цементные материалы, обладающие антибактериальными свойствами. Была изучена кинетика схватывания и твердения, формирования микроструктуры (рис.1). Исследованы механические свойства таких цементов и выявлены особенности их деградации в жидкостях моделирующих внеклеточные жидкости организма.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН на 2014 год П45: "Фундаментальные исследования для разработки биомедицинских технологий"

Автор выражает глубокую благодарность чл. -корр. РАН С.М. Баринову, д.т.н. В.С. Комлеву, все сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ФГА КЕРАМИКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Антонова О.С.

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

e-mail: 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(NO3)2 + 6 (NH4)2HPO4 + 7,8 NH4OH + 0,2 NH4F → Ca10(PO4)6(OH)1,8F0,2 + 20 NH4NO3 + 6 H2O

Спрессованные образцы подвергали предварительной термообработке при температуре 600 °С. Половину из полученных пористых (открытая пористость 20-30 %) образцов подвергли облучению. Источником гамма-облучения выступал 60Co, 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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА EBSD ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕЩИН В СВАРНЫХ ШВАХ

Судьин В.В.

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

sudin.vlad@gmail.com

Трещины сварных соединений классифицируются на горячие (Тобр> Тпласт) и холодные(Тобр<Тпласт). В свою очередь горячие трещины классифицируются на кристаллизационные (Тликв>Тобр>Тсол) и подсолидусные (Тсол<Тобр<Тсол – 50°С). Получение информации о типе трещины является чрезвычайно важным, поскольку позволяет говорить о причинах её возникновения. Так, горячие кристаллизационные трещины образуются в момент, когда в теле шва присутствует металл в жидком и в твёрдом состоянии. К расширению области твёрдо-жидкого состояния приводят увеличение скорости охлаждения и наличие ликвирующих примесей, например S и N. В процессе кристаллизации металла сварного шва происходит образование границ зерен, что снижает его деформационную способность. В такой ситуации накопление деформаций в ходе понижения температур может приводить к образованию горячих подсолидусных (называемых иногда полигонизационными) трещин. Холодные трещины образуются в металле с недостаточно высокой деформационной способностью, вызываемой в основном неравномерностью охлаждения[1].

Понятие того, какой тип трещины возникает при сварке металлических конструкций, ведёт к решению вопроса о предотвращении их образования и оценке общей надежности конструкции. Важным, в данном случае, является тот факт, что горячие трещины образуются по границам зёрен, в то время как холодные идут в основном транскристаллитно, пересекая зерно. Для определения типа трещины сварного соединения зачастую недостаточно использования методики оптической микроскопии ввиду сложности интерпретации полученных результатов и невозможности оценивать принадлежность фрагментов микроструктуры металла с разных сторон трещины к одному зерну.

В свою очередь, метод дифракции отраженных электронов, использованный в работе, позволяет исследовать кристаллографические ориентации многих материалов, даёт информацию о текстуре или преимущественных ориентациях поликристаллического материала. Метод позволяет с высоким разрешением определять ориентацию зёрен, что позволяет отличать межзёренное разрушение от транскристаллитного.

Целью исследования было изучение нескольких подобных трещин в сварном соединении стали 09Г2С, определение их типа и выяснение причин образования.

Исследовались подобные поперечные трещины сварного соединения двух листов стали 09Г2С разной толщины, выполненного встык, обнаруженные в процессе эксплуатации металлоконструкции. Трещины были не свежими и содержали следы коррозии, что дополнительно осложняло идентификацию их типа визуальными методами. Глубина проникновения трещин составляла примерно 0,8 см.

Несколько трещин были раскрыты. Место раскрытия было подготовлено для металлографического анализа по стандартным методикам. Металлография показала, что трещины выходят за границу зоны литой микроструктуры металла сварного шва (Рисунок 1).



Рис. 1. Фотографии образца раскрытой трещины.

а – вид исходной трещины после раскрытия, б – вид трещины после очистки, в – металлография места трещины (положение исходной трещины отмечено красной линией).

По стандартным металлографическим методикам были подготовлены образцы шлифов поперечного сечения трещины для металлографического анализа. Полученные в результате оптической микроскопии данных шлифов изображения не позволяют сделать достоверные выводы о механизме образования трещины.

Методом электронной микроскопии с применением дифракции отраженных электронов (EBSD) был проанализирован образец поперечного сечения трещины сварного шва. В ходе исследования были получены карты ориентации кристаллитов на границах и в окрестности трещины (Рисунок 2). Видно, что на большей части пути распространения трещины разрушение происходит транскристаллитно. Полученные данные говорят о том, что трещина является холодной и образовалась в твёрдом состоянии уже после остывания металла.

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

Метод дифракции отраженных электронов применим для анализа сварных соединений и их дефектов и позволяет проводить идентификацию типа разрушения сварного шва.

Проанализированная трещина является холодной и образовалась после остывания металла сварного шва в твёрдом состоянии.

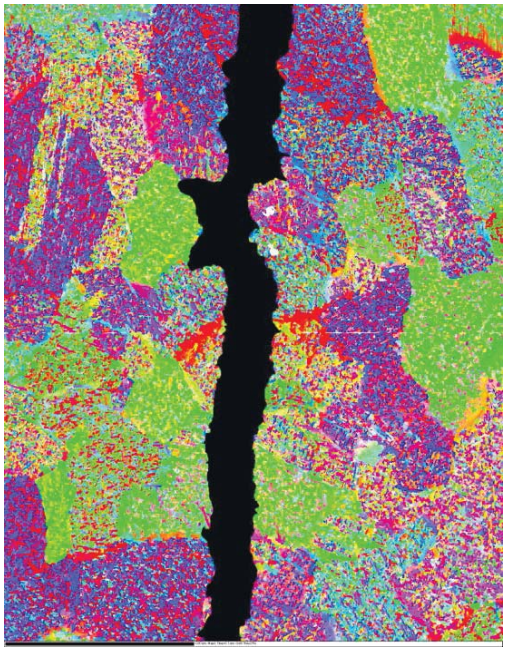


Рис. 2. Картина EBSD трещины сварного шва

Список литературы:
Рабочая программа подготовки и аттестации специалистов сварочного производства на соответствие квалификации "Международный инженер-сварщик" (IWE) на основе директивы МИС IAB-002-2000/EWF-409
Благодарность
Автор выражает глубокую благодарность к.т.н. Кантору М.М.

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ ТИПА ЭК181.

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

Проведенная работа позволила получить информацию о механических свойствах (усталостное разрушение, прочность) ферритно-мартенситных сталей типа ЭК-181 в зависимости от их композиционных составов и структурно-фазовых состояний (газовые примеси, сера, фосфор, неметаллические включения, др.) после различных внешних воздействий (ТМО, коррозионных) и позволила обосновать методы улучшения их функциональных свойств.

Исследования конструкционных материалов (ферритно-мартенситных сталей ЭК181 с улучшенными функциональными свойствами позволило обосновать рекомендации по их применению в активных зонах реакторов на быстрых нейтронах.

Исследуемые образцы испытывали на статическое растяжение со скоростью нагружения 1 мм/мин. при t=22°C, 520°C, 720°C, 920°C.

Полученные результаты испытаний приведены в таблице 1. Также приведены графики зависимость пределов прочности, текучести и механических свойств от температуры испытания.

Таблица 1 – Прочностные характеристики

Относи т. удл.(δ), %	Относит. сужение(ψ), %	Предел текучести(σ0,2), (МПа)	Предел прочности(σb), (МПа)	Температу ра испытания, °C
17,1	65	709	931	20
13,6	63	622	778	520
18,1	79	403	447	720
20,9	95	77	90	920

Для сталей данного типа такое изменение механических свойств характерно, поскольку они склонны к охрупчиванию. Для предотвращения применяют дополнительно легирование молибденом и вольфрамом (0,4...0,7%).

Испытания на многоцикловую усталость при комнатной температуре образцов из ферритно – мартенситной стали проводили на сервогидравлической машине для усталостных испытаний Instron 8801 в условиях повторного растяжения при коэффициенте асимметрии цикла R = 0,1 (отношение минимального напряжения цикла к максимальному) и частотой 30 Гц по ГОСТ 25.502-79.

На рисунке 1 представлена кривая усталости стали ЭК- 181, построенной в условиях, повторного растяжения. Выполнен анализ данных по методу наименьших квадратов. Опытные данные описаны линейной зависимостью вида : y=ax+b. По экспериментальным данным вычислены коэффициенты a и b и записано уравнение 1 описывающее поведение экспериментальных данных.

$$lg\sigma = 2{,}9613 - 0{,}029lgN \quad (1)$$

Коэффициент a=2,9613 представляет собой тангенс угла наклона левой ветви кривой усталости к оси абсцисс.

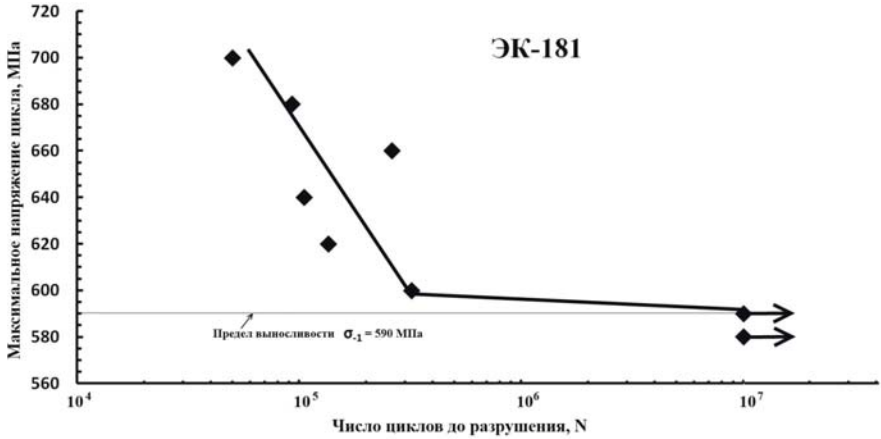


Рисунок 1 – Кривая усталости стали ЭК-181

Предел выносливости на базе 107 циклов составляет 590 МПа. Отношение предела выносливости σ-1 к пределу прочности σВ составляет 0,63. Обычно для высокопрочных сталей это значение этого отношение не превышает 0,5 [3].

1) Проведены анализ и обобщение полученных результатов и выводов в корреляции с аналогичными другими (литературными) результатами для материалов исследованного типа.

2) Обнаружено, что материал по химическому составу соответствует жаропрочной и радиационно- стойкой ферритно – мартенситной стали ЭК-181 (система Fe–12Cr–W–V– Ta-B–C-N). Микроструктура во всех состояниях представляет собой мартенсит отпуска и феррит с включениями нитрида титана размером 8-10 мкм.

3) Проведены исследования механических свойств образцов. При комнатной температуре представленные образцы из стали ЭК-181 имели предел текучести σ0,2= 709 МПа, предел прочности σb= 931 МПа, относительное сужение ψ= 65 %, относительное удлинение δ= 17 %. Исследована зависимость механических свойств представленных заказчиком образцов от температуры в интервале 20...920oC. С ростом температуру до 520°C происходит снижение механических свойств. При дальнейшем повышении температуры до 920°C прочностные характеристики снижаются примерно на порядок, а характеристик пластичности напротив увеличиваются (ψ на 46%, δ на 22 %).

4) Проведены исследования свойств образцов в условиях многоциклового усталостного нагружения при повторном растяжении. Построена кривая усталости. Выявлено, что предел выносливости на базе 107 циклов составляет 590 МПа. Отношение предела выносливости σ-1 к пределу прочности σВ составляет 0,63. Обычно для высокопрочных сталей это значение этого отношение не превышает 0,5. В связи с этим сталь ЭК – 181 является перспективным материалом для работы в условиях циклических нагрузках.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Терентьеву В.С., д.т.н. Чернову В.М. за помощь, оказанную при постановке задач работы, обработке данных и обсуждении полученных результатов.

Сборник материалов

XI Российской ежегодной конференции 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 03.09.2014
Тираж 55 экз. Заказ №z1425

ISBN 978-5-4253-0753-8

