

**Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
1-4 июня 2015 г.

МОСКВА 2015

УДК 54+66(082)

ББК 24+35я43

К60

**Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"**: сб. материалов / Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2015. – 427 с.

ISBN 978-5-4253-0828-3

В сборнике материалов опубликованы тезисы устных и стендовых докладов Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ". Материалы опубликованы в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте <http://www.inmat2015.org/>.

УДК 54+66(082)

ББК 24+35я43

К60

ISBN 978-5-4253-0828-3



9 785425 308283 >

© Оформление. Организационный комитет Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ", 2015

## **ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.А. Байкова РАН

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. Курнакова РАН

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЛАЗЕРНЫХ И ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РАН

ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ РАН

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СО РАН

ИННОВАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР РАН "ЧЕРНОГОЛОВКА"

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. М.В. Ломоносова

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ им. Д.В. Скобельцына

МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. М.В. Ломоносова

СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. Губкина

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ТРАНСПЛАНТОЛОГИИ И ИСКУССТВЕННЫХ ОРГАНОВ им. академика В.И. Шумакова

МИНИСТЕРСТВА ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РФ

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 15-33-10158 мол\_г.

**ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ**

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ РАН

СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
ИНСТИТУТА МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.А. Байкова РАН

ЖУРНАЛ "ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ"

ЖУРНАЛ "ФИЗИКА И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ"

ЖУРНАЛ "МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ"

ООО "ИНТЕРКОНТАКТ НАУКА"

**СЕРВИС-АГЕНТ КОНФЕРЕНЦИИ**

ООО "СЕРВИС-АГЕНТ "КОНСТАНТА"

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

**ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:**

академик РАН Солнцев К.А.

**ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ:**

член-корреспондент РАН Баринов С.М.

доктор технических наук Колмаков А.Г.

доктор физико-математических наук Симаков С.В.

**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ:**

Огарков А.И.

**РЕФЕРЕНТ-ПОМОЩНИК УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ:**

Бирюкова М.И.

**ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:**

академик РАН Банных О.А.

академик РАН Бузник В.М.

академик РАН Иевлев В.М.

академик РАН Леонтьев Л.И.

академик РАН Новоторцев В.М.

академик РАН Панченко В.Я.

академик РАН Цветков Ю.М.

член-корреспондент РАН Алымов М.И.

член-корреспондент РАН Бурханов Г.С.

член-корреспондент РАН Григорович К.В.

член-корреспондент РАН Гудилин Е.А.

член-корреспондент РАН Лукашин А.В.

член-корреспондент РАН Псахье С.Г.

доктор физико-математических наук Кошкин В.И.

доктор физико-математических наук Лебедев Ф.В.

доктор физико-математических наук Лотков А.И.

доктор технических наук Мурадов А.В.

доктор физико-математических наук Новиков Л.С.

доктор биологических наук Севастьянов В.И.

**ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

академик РАН Солнцев К.А.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

Огарков А.И.

**ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:**

член-корреспондент РАН Баринов С.М.  
член-корреспондент РАН Григорович К.В.  
доктор технических наук Бахтеева Н.Д.  
доктор физико-математических наук Белоусов В.В.  
доктор технических наук Добаткин С.В.  
доктор химических наук Иванов В.К.  
доктор технических наук Калита В.И.  
доктор химических наук Каргин Ю.Ф.  
доктор технических наук Колмаков А.Г.  
доктор технических наук Комлев В.С.  
доктор физико-математических наук Пименов В.И.  
доктор физико-математических наук Симаков С.В.  
доктор физико-математических наук Цепелев А.Б.  
доктор технических наук Шефтель Е.Н.  
доктор технических наук Юрков Г.Ю.  
доктор технических наук Юсупов В.С.  
кандидат технических наук Анохин А.С.  
кандидат физико-математических наук Виноградова Н.А.  
кандидат технических наук Кольчугина Н.Б.  
кандидат химических наук Нечаев А.Н.  
кандидат физико-математических наук Никитушкина О.Н.  
кандидат технических наук Просвирнин Д.В.  
кандидат химических наук Путляев В.И.  
кандидат технических наук Севостьянов М.А.  
кандидат технических наук Фомина О.Н.  
кандидат технических наук Чернявский А.С.  
кандидат химических наук Шевцов С.В.  
кандидат химических наук Шумилкин Н.С.

## **ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ**

СЕКЦИЯ 1. Материалы авиационной и космической техники.

СЕКЦИЯ 2. Материалы для энергетики.

СЕКЦИЯ 3. Материалы для электроники.

СЕКЦИЯ 4. Биомедицинские материалы.

СЕКЦИЯ 5. Наноматериалы и нанотехнологии.

СЕКЦИЯ 6. Редкие и драгоценные металлы, высокочистые вещества.

СЕКЦИЯ 7. Материалы для энергосбережения. Зеленые технологии.

СЕКЦИЯ 8. Керамические и композиционные материалы.

СЕКЦИЯ 9. Поверхностные явления и технология покрытий.

СЕКЦИЯ 10. Лазерно-информационные технологии создания изделий сложной конфигурации.

СЕКЦИЯ 11. Компьютерное моделирование материалов.

СЕКЦИЯ 12. Новые технологии в металлургическом процессе.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ 1. Материалы авиационной и космической техники.....	9
СЕКЦИЯ 2. Материалы для энергетики .....	50
СЕКЦИЯ 3. Материалы для электроники .....	99
СЕКЦИЯ 4. Биомедицинские материалы .....	121
СЕКЦИЯ 5. Наноматериалы и нанотехнологии.....	147
СЕКЦИЯ 6. Редкие и драгоценные металлы, высокочистые вещества .....	266
СЕКЦИЯ 7. Материалы для энергосбережения. Зеленые технологии.....	268
СЕКЦИЯ 8. Керамические и композиционные материалы .....	278
СЕКЦИЯ 9. Поверхностные явления и технология покрытий .....	349
СЕКЦИЯ 10. Лазерно-информационные технологии создания изделий сложной конфигурации.....	370
СЕКЦИЯ 11. Компьютерное моделирование материалов.....	373
СЕКЦИЯ 12. Новые технологии в металлургическом процессе.....	407



**СЕКЦИЯ 1. МАТЕРИАЛЫ АВИАЦИОННОЙ И КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ.**

## NOVEL LIGHTWEIGHT METAL GRAPHENE COMPOSITES WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

L.A.Yolshina, R.V.Muradymov, V.A.Elterman

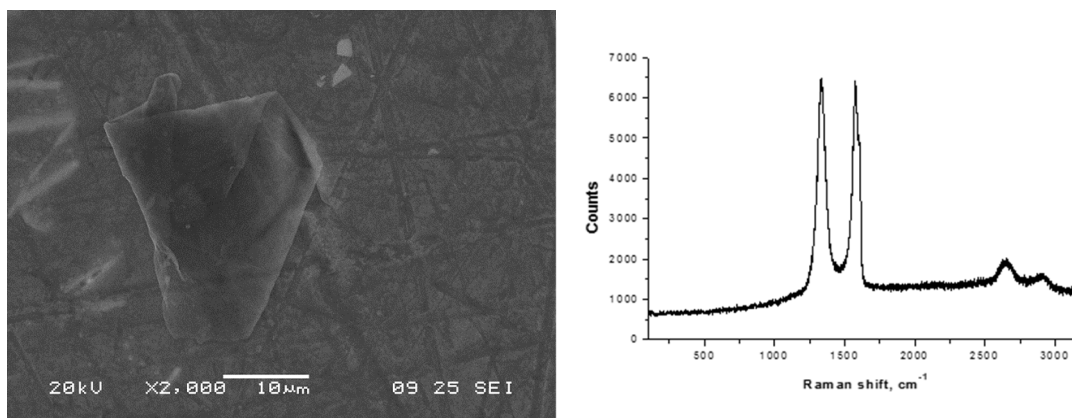
Laboratory of Power Sources, Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Akademicheskaya str.,20, Ekaterinburg, 620990, Russia

Creation of the new lightweight metallic composite materials with aluminum or magnesium matrix with the increased electrical conductivity and hardness is one of the most important goals of the modern materials science. The formation of novel aluminum or magnesium composites with high content of nano- and micro particles of carbon is the prospective one.

It has been developed a new, non-existing analogies in world science and practice method of the synthesis of aluminium-based or magnesium-based metallic composite material containing up to 2 wt.% graphene sheets uniformly distributed in the metal bulk. Synthesis of graphene sheets in metal matrix takes place in molten alkali halogenides at temperatures 700-800°C.

This process is one-step and it proceeds direct in molten aluminum or magnesium without necessity of separate stage of synthesis and allocation of graphene sheets. It makes the process more preferable as to synthesis of graphene flakes and mixing them into active mass of electrodes of power sources, for example. So formed aluminum-graphene and magnesium-graphene composites characterize with uniform distribution of graphene flakes, which leads to the high mechanical properties because of homogeneity in different directions

Mechanical properties and corrosion resistance of aluminum-graphene and magnesium-graphene composites have been studied.



SEI image (a) and Raman spectrum of graphene film inclusion grown in aluminum matrix bulk as separated composite phase

## ПЕРСПЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Ca В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВОГО КЛАССА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

<sup>1</sup>Акопян Т.К., <sup>2</sup>Белов Н.А.

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, РФ

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, aktorgom@gmail.com

Алюминиевые сплавы на основе системы Al-Zn-Mg-Cu являются наиболее высокопрочными среди промышленных алюминиевых сплавов, и широко используются в ответственных изделиях в авиации и ракетостроении [1]. При этом они имеют существенные недостатки. Первый из них состоит в строгом ограничении по примеси железа, что значительно повышает их себестоимость. Второй недостаток заключается в их сильной склонности к образованию горячих трещин при кристаллизации, что не позволяет получать из них детали сложной формы современными методами фасонного литья и сварки плавлением.

Для решения этой проблемы, было предложено сплавы системы Al-Zn-Mg-(Cu) легировать добавками, относительно малорастворимыми в (Al), способными сузить интервал кристаллизации, образуя двух- и трехфазные эвтектики, при этом требуемый уровень механических свойств должен обеспечиваться составом алюминиевой матрицы.

В рамках этой концепции, в МИСиС были разработаны новые высокопрочные литейные алюминиевые сплавы (никалины) АЦ6Н4 и АЦ7Мг3Н4 на базе эвтектики (Al)+Al<sub>3</sub>Ni [2-5] и матричной системы Al-Zn-Mg. Сплавы показали высокую прочность, и удовлетворительный уровень технологичности. Однако эти сплавы следует рассматривать в качестве модельных композиций, поскольку они содержат большое количество (до 4 %) дорогостоящего никеля и предполагают низкое содержание железа, т.е. для их производства требуется алюминий высокой чистоты, что исключает широкое применение.

Возможной заменой дорогостоящего никеля в новых высокопрочных сплавах эвтектического типа может явиться добавка кальция, а кристаллизующаяся эвтектика на ее основе (Al)+Al<sub>4</sub>Ca [6]. Исследования структуры модельного сплава Al-9%Zn-3,5%Mg-4%Ca показали высокую дисперсность (Al)+Al<sub>4</sub>Ca эвтектики в литом состоянии (рис.1а), а также склонность к фрагментации и сфероидизации эвтектических частиц фазы Al<sub>4</sub>Ca в процессе высокотемпературного отжига (рис.1б).

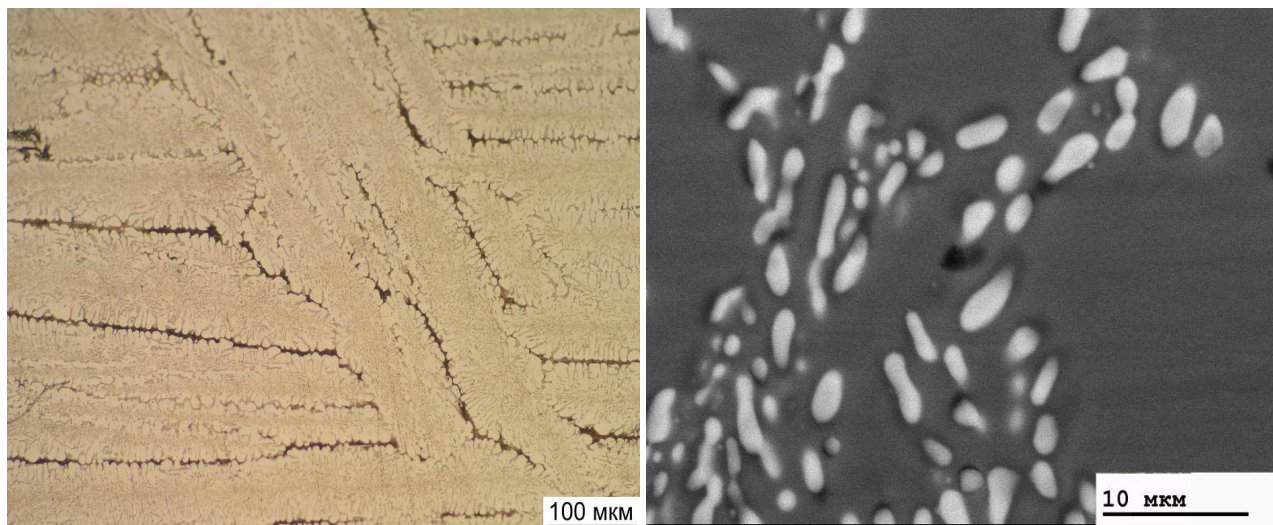


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Al-9%Zn-3,5%Mg-4%Ca в литом состоянии (а) и после двухступенчатого отжига по режиму 450 °С, 3 ч. + 500 °С, 3 ч. (б)

В связи с недостатком в литературе данных по четверной системе Al-Zn-Mg-Ca, для анализа фазовых равновесий сплавов данной системы вблизи алюминиевого угла целесообразно воспользоваться термодинамическими расчетами. С использованием таких расчетов выполненных в программе программы Thermo-Calc было установлено, что добавка кальция до ~5 мас. % при постоянной концентрации цинка 6 мас.% и магния 3,5 мас. %, приводит к снижению температуры ликвидуса на ~25 градусов, при этом температура солидуса практически не меняется. Снижение температуры ликвидуса обеспечивает уменьшение интервалов равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов, что может способствовать улучшению литейных свойств [7]. Кроме того, расчеты показали, что в исследуемом интервале концентраций легирующих элементов кальций входит в состав двойной интерметаллической фазы Al<sub>4</sub>Ca. Однако результаты микрорентгеноспектрального анализа структуры модельного сплава показали, что помимо алюминия и кальция интерметаллическая фаза содержит значительное количество цинка, что позволяет говорить не о двойной, а тройной фазе (AlCaZn). Связывания цинка в стабильную интерметаллическую фазу приводит к снижению ее концентрации в (Al), что должно привести к уменьшению эффекта дисперсионного твердения таких сплавов при старении. Таким образом, при конструировании новых сплавов эвтектического типа на базе системы Al-Zn-Mg с добавкой Ca, концентрация цинка должна быть несколько завышена по сравнению с базовым сплавом без кальция. Исследования влияния старения на твердость модельных сплавов показали, что при концентрации цинка 9-12 мас.% твердость модельных сплавов не уступает твердости высокопрочных марочных сплавов.

Таким образом, по комплексу полученных данных можно сделать обоснованный вывод о перспективности использования системы Al-Zn-Mg-Ca, как основы для создания нового класса высокопрочных литейных алюминиевых сплавов.

За проделанную работу автор выражает благодарность профессору, д.т.н. Белову Николаю Александровичу и д.х.н. Падалко Анатолию Георгиевичу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1984, 340 с.
2. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов- М.: Издательский Дом МИСиС, 2010, 511 с.
3. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов - М.: МИСиС, 2005, 376 с.

4. Белов Н.А., Золоторевский В.С. «Литейные сплавы на основе алюминийно-никелевой эвтектики (никалины) как возможная альтернатива силуминам», Цветные металлы, 2003, №2, С.99-105.
5. Belov N.A., Zolotarevskij V.S., «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.
6. L. F. Mondolfo, Aluminum Alloys: Structure and Properties (Butterworths, London/Boston, 1976).
7. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. «Casting Aluminum Alloys». Elsevier, 2007, 544 pp.

## ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ОЛОВОМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПЕРФЕРРИТОВ

Ананьин А. Н., Березовская В. В.

УрФУ, г. Екатеринбург

alexhey007@mail.ru

В настоящее время использование вторичного сырья при производстве сталей имеет большое экономическое и экологическое значение. При такой технологии в сталь попадает много примесей, в том числе олово. Поэтому понимание закономерностей их влияния на свойства сталей является необходимым условием эффективного использования сталей на практике в различных условиях эксплуатации.

Цель работы – изучение особенностей влияния олова на механические свойства сталей ферритного класса на воздухе и в коррозионной среде. В качестве материала исследования использовали горячекатаный листовой прокат низкоуглеродистых ферритных сталей, отожженных при 780 °С. Химический состав 8 опытных марок суперферритных сталей показан в таблице. Испытания плоских образцов, согласно ГОСТ 11701-84, проводили на машине Tinius Olsen H50KS. Скорость растяжения составила 0,15 мм/мин. Испытания проводили в среде воздуха и 3,5%-NaCl.

Таблица. Химический состав исследованных сталей.

Номер стали	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu	Sn	Ti	N
1	0.009	0.250	<b>0.200</b>	-	0.010	14.77	-	-	-	<b>0.092</b>	0.18	0.01
2	0.0057	0.26	<b>0.24</b>	-	0.01	14.64	-	-	0.37	<b>0.089</b>	0.15	0.0042
3	0.0051	0.26	<b>0.21</b>	-	0.01	14.51	-	-	-	<b>0.01</b>	0.18	-
4	0.0062	0.23	<b>0.21</b>	-	0.01	16.39	-	-	-	<b>0.008</b>	0.02	-
5	0.0067	0.25	<b>0.19</b>	-	0.01	16.92	-	-	-	<b>0.15</b>	0.16	-
6	0.0063	0.27	<b>0.20</b>	-	0.01	16.80	-	-	-	<b>0.28</b>	0.18	-
7	0.0058	0.27	<b>0.20</b>	-	0.01	16.13	-	-	-	<b>0.37</b>	0.16	-
8	0.0042	0.25	<b>0.22</b>	-	0.01	16.86	-	-	0.38	<b>0.31</b>	0.18	-

На рис.1а показаны в сравнении кривые растяжения стали 1 на воздухе и в коррозионной среде. Характер кривых растяжения и соотношение свойств для остальных сталей были аналогичными. По виду кривых растяжения характерная для ферритных сталей особенность наличия площадки и зуба текучести наблюдалась и в коррозионной среде, при этом предел текучести и временное сопротивление сталей понизились в среднем на 15 %. Относительное удлинение, напротив, в основном увеличилось. Фрактографические исследования показали, что механизм разрушения сталей в обоих случаях вязкий ямочный с менее глубокими ямками при испытании в коррозионной среде, как свидетельство его меньшей энергоёмкости (рис.1б,в).

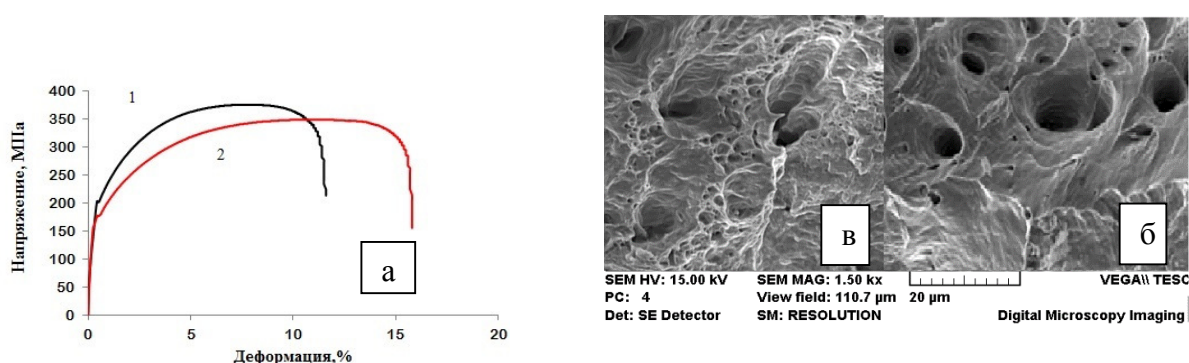


Рис. 1. Результаты механических испытаний: а–Кривые растяжения стали 4 на воздухе (кривая 1) и в 3,5% NaCl (кривая 2); б,в– фрактограммы, полученные при испытании на воздухе(б) и в коррозионной среде(в)

Было показано, что с увеличением содержания олова в ферритных сталях временное сопротивление, условный предел текучести и твердость повышаются (рис.2), а пластичность практически не изменяется (рис.2в). Упрочнение сталей связано с блокировкой дислокаций атомами олова, что подтверждается уменьшением значений прочности, соответствующей зубу и площадке текучести, и увеличением пластичности в коррозионной среде, по сравнению с испытаниями на воздухе в среднем на 13%, что вызвано растворением олова (рис.1а). В коррозионной среде прочность сталей оказалась более низкой, а пластичность повысилась, по сравнению с испытаниями на воздухе, что может быть связано растворением олова(рис.1б-в). Таким образом, олово в суперферритных сталях при содержании до 0,4 масс.% повышает  $\sigma_{0,2}$  до 23%,  $\sigma_b$  до 11% (рис.2а,б), при этом пластичность практически не изменяется. Влияние коррозионной среды проявляется в снижении характеристик прочности:  $\sigma_{0,2}$  в среднем на 28%,  $\sigma_b$  на 14% и повышении пластичности в среднем на 13%.

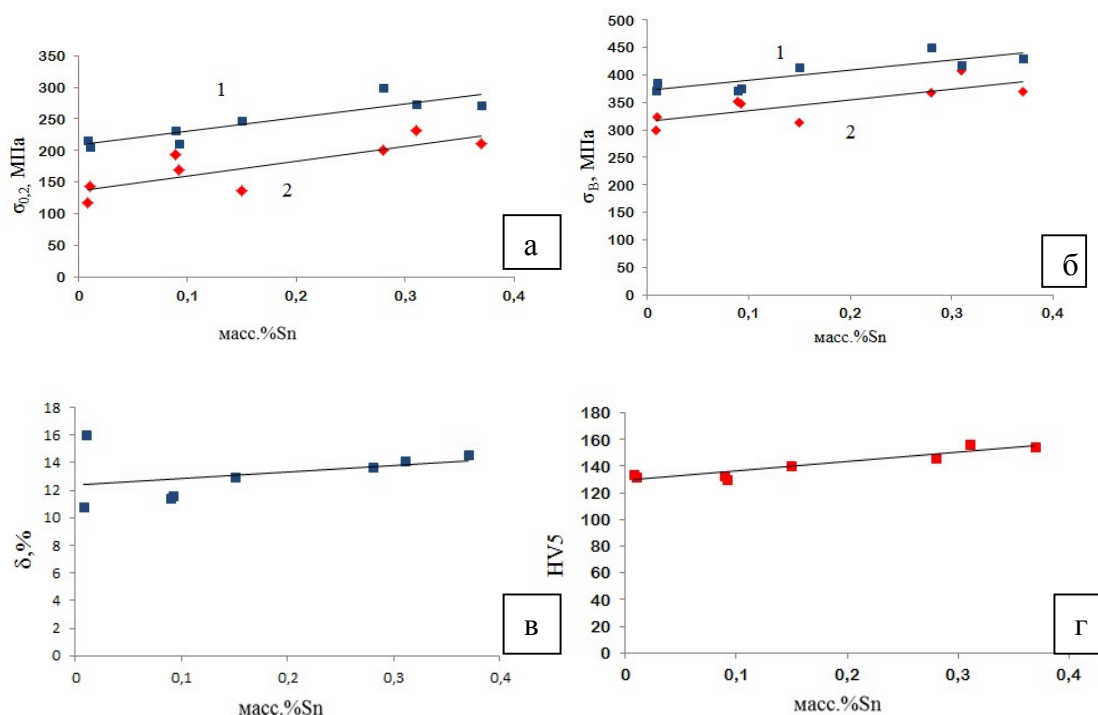


Рис. 2. Влияние олова на механические свойства суперферритов: а-условный предел текучести;б-временное сопротивление;в- относительное удлинение; г-твердость; кривые 1- испытания на воздухе, а кривые 2- в 3,5%NaCl

С использованием уравнений линии тренда были получены уравнения, учитывающие вклад атомов олова в упрочнение суперферритных нержавеющей сталей:

На воздухе:

$$\sigma_{0,2}=218*(\text{масс.}\%Sn)+209 \text{ МПа};$$

$$\sigma_b=186*(\text{масс.}\%Sn)+371 \text{ МПа};$$

$$\delta=4,9*(\text{масс.}\%Sn)+12,3 \text{ } \%;$$

$$\text{твердость}=70*(\text{масс.}\%Sn)+129 \text{ HV5}.$$

В коррозионной среде 3,5% NaCl:

$$\sigma_{0,2}=232*(\text{масс.}\%Sn)+209 \text{ МПа};$$

$$\sigma_b=197*(\text{масс.}\%Sn)+371 \text{ МПа};$$

Сравнение коэффициентов в уравнениях показывает, что олово в исследованном интервале концентраций существенно влияет на условный предел текучести.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА В ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Ашмарин А.А.<sup>1</sup>, Шокодько А.В.<sup>1</sup>, Ризаханов Р.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Россия, Москва 119991, ИМЕТ им. А. А. Байкова РАН

<sup>2</sup>Россия, Москва 125438, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

ashmarin\_artem@list.ru

Использование теплозащитных покрытий (ТЗП) на теплонагруженных элементах узлов авиационных и ракетных турбин является одним из перспективных методов сохранения их эксплуатационных характеристик при высокотемпературном воздействии.

Одним из немаловажных направлений при разработке теплозащитных покрытий на основе оксидов циркония, стабилизированных оксидом иттрия (ИСЦ) [1,2], является совершенствование технологии их получения, чему и посвящена данная работа.

В работе послойно исследовано изменение фазового состава и структуры в ТЗП из ИСЦ, нанесенного на сплав на основе никеля, легированного алюминием и хромом. Снятие слоев для исследования происходило механически, от керамического покрытия, вглубь с шагом порядка 10 мкм. При появлении сплава подложки образца, его подвергали шлифовке и полировке и дальнейшему протравливанию для снятия напряжений [3].

Поверхностные слои вплоть до удаления на 30 мкм включают в себя тетрагональную модификацию  $ZrO_2$  (t- $ZrO_2$ ) и следы моноклинной модификации  $ZrO_2$  (m- $ZrO_2$ ), далее до глубины 190 мкм только t- $ZrO_2$ . В пределах 200-260 мкм помимо t- $ZrO_2$  появляются  $\gamma$ -тв. p-p Ni. При удалении от 270 мкм остается только  $\gamma$ -тв. p-p Ni.

Наличие на удалении 200-260 мкм сателлитных линий к рефлексам (111) и (200)  $\gamma$  тв. p-ра Ni, являющимися соответствующими рефлексами Ni, что говорит о селективном окислении алюминия, извлекаемого из  $\gamma$  тв. p-ра, приводя к появлению подслоя никеля и оксида алюминия, негативно влияющих, по мнению авторов, на эксплуатационные свойства покрытия.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ceramics Science and Technology Volume 2: Properties. Edited by Ralf Riedel and I-Wei Chen Copyright\_2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
2. Савушкина С. В., Полянский М. Н. Продольное послойное наноструктурирование теплозащитных покрытий из диоксида циркония при плазменном напылении. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №2, 2014, стр. 53
3. Панченко Е.В., Скаков Ю.А., Кример Б.И. Лаборатория металлографии//Металлургия, 1965. С. 8-34.

## КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Баранов С.В., Лукин Е.С., Попова Н.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва, Россия

semoven@mail.ru

Керамика на основе карбида кремния является перспективным термостойким и износостойким конструкционным материалом[1], однако карбид кремния обладает достаточно низкими значениями модуля упругости и трещиностойкости, окисляется при температуре выше 1650 °С и спекается только под приложением давления в силу наличия ковалентных связей[2]. Одним из способов повышения термомеханических свойств и интенсификации процесса спекания является создание композитного материала на основе карбида кремния с добавками иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), а также других добавок.

В данной работе исследовалось влияние введения в керамическую матрицу иттрий-алюминиевого граната, а также многослойных углеродных нанотрубок совместно с карбидом бора в узком диапазоне концентрации на прочность при изгибе. В качестве матрицы использовался карбид кремния. Образцы композитов, содержащих МУНТ и карбид бора, были получены методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS) при температуре 1950 °С. Для улучшения спекания в исходную шихту вводилось от 1% до 2% аморфного бора. Концентрация карбида бора составила 5 и 7 масс.% при концентрации МУНТ 5 масс.%. Образцы композитов, содержащих иттрий-алюминиевый гранат были получены методом жидкофазного спекания при температурах 1900-1950 °С. Концентрация ИАГ составляла 10, 15 и 20 масс.%.

Определение предела прочности при трехточечном изгибе проводилось на разрывной машине FM – 500 при комнатной температуре. Высоким значением прочности обладали образцы с повышенным содержанием карбида бора. В отсутствие же карбида бора при увеличении содержания нанотрубок прочность композита падает. Максимальным значением

прочности обладали образцы, спечённые при температуре 1950 °С при высоком содержании иттрий-алюминиевого граната. В таблице 1 отражены результаты измерений прочности на изгиб композита на основе карбида кремния.

Таблица 1 – Прочность на изгиб композита на основе карбида кремния.

Состав	Режим спекания	Температура спекания, °С	Прочность на изгиб, МПа
SiC+1,5%B+5%B <sub>4</sub> C+5%МУНТ	SPS	1950	215
SiC+1,5%B+7%B <sub>4</sub> C+5%МУНТ	SPS	1950	280
SiC+10%ИАГ	в среде Ar	1950	165
SiC+15%ИАГ	в среде Ar	1950	205
SiC+20%ИАГ	в среде Ar	1950	340

Образцы, полученные спеканием с участием жидкой фазы при температуре 1950°С и 20% содержании ИАГ показывают лучшие значения плотности и прочности, чем образцы, полученные SPS-спеканием

## ЛИТЕРАТУРА

1. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С., Первислов С.Н. Ж. Вестник НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2013, 2(2), 102-106.
2. Кардашова Г. Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками : Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 : Махачкала, 2004, 159 с.

## РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Барышников И.Н.

Пермский научно-исследовательский политехнический университет, Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь, Россия  
ivanbin@mail.ru

Работа направлена на обоснование возможности применения ВПЯМ и других новых видов высокопористых структур в качестве материалов конструкционного назначения, обеспечивающих улучшение весовых и жесткостных характеристик, размеро- и термостабильности и других эксплуатационных показателей термонагруженных изделий, снижение материалоемкости и сокращение времени изготовления изделий, а также на обоснование новых областей применения ВПЯМ. Целью работы является моделирование и экспериментальное исследование формирования структуры и свойств однородных и композиционных сетчато-ячеистых структур и разработка процессов рационального технологического конструирования изделий на их основе с широкими функциональными возможностями.

В практике создания крупногабаритных зеркал для мощных лазерных систем имеют место тенденции к снижению веса при заданных размерах и точности, основанные на использовании новых материалов с улучшенными свойствами или на формировании в заготовке внутренних пустот различной формы и масштабности. Распределение мелкоячеистого пористого материала по сечению заготовки рассматривается как комплексное решение проблемы. Отмечается важность выполнения требования монолитности конструкции и однородности свойств, которое приводит к необходимости изготовления ее слоев из идентичного материала и строгого подхода к выбору способа соединения структурного и несущих слоев, исключая применение промежуточного материала с отличающимся химическим составом. Для изготовления крупногабаритных облегченных зеркал выделяются по совокупности свойств медь, инвар, карбид кремния и алюминий. Перспективным материалом для изготовления структурного слоя зеркал считается ВПЯМ, что позволяет создавать зеркала с высокой жесткостью и термостабильностью. ВПЯМ используются в охлаждаемых лазерных зеркалах. Каркас структуры пористого теплообменного элемента играет роль конструкционного материала, увеличивающего поверхность теплообмена и являющегося основой для формирования оптического слоя. ВПЯМ с варьируемыми в широких пределах и независимыми друг от друга гидравлическими и теплофизическими свойствами в значительной степени удовлетворяет комплексу требований к пористым теплообменным элементам (ПТЭ).

Также в Научном центре порошкового материаловедения существует способ получения крупногабаритных охлаждаемых инваровых зеркал для информационно-оптических систем. Вес зеркала с размером в плане 0,35x0,35 м был ниже веса зеркала сравнения в 3,5 раза. Структуро- и формообразующие элементы для получения облегченной основы и системы охлаждения зеркала выполнялись из пенополистироловых сфер, а дублирование макета осуществлялось литьем суспензии

и спеканием. По результатам испытания макета крупногабаритного зеркала на стенде электронно-лучевого нагрева при удельных тепловых нагрузках и  $40 \text{ Вт/см}^2$  рассчитан коэффициент термических деформаций зеркала, составивший  $2,5\text{-}10 \text{ мкм/Вт}$ . Деформации имели упругий характер, и после снятия лучевой нагрузки происходил возврат отражающей поверхности к исходной. Разработана технология изготовления размеростабильных инваровых рефлекторов с уравнением поверхности  $x^2 + y^2 = 4Fz$  состоящих из отражающего слоя и сетчато-ячеистой основы с размещенными в ней узлом разгрузки и ребрами жесткости. Установлены оптимальные соотношения между структурно-геометрическими характеристиками составляющих элементов рефлектора, минимизирующие его вес и величину микронеровностей рабочего слоя. Вес рефлекторов диаметром  $0,25 \text{ м}$  составлял  $0,18\text{...}0,20 \text{ кг}$ . Испытания рефлекторов при воздействии импульсных и циклических нагрузок различной интенсивности и широкого спектрального состава, а также криогенных и повышенных температур показали надежность разработанной конструкции и технологии. Разработана уникальная технология изготовления крупногабаритных медных зеркал с сетчато-ячеистым наполнителем для оптического телескопа, основанная на дублировании металлополимерного макета в виде трехслойного «сэндвича» из медных пластин и пластины ППУ и на его термообработке. Структурно-геометрические параметры наполнителя и внешних слоев и схема расположения узлов крепления, обеспечивающих заданную деформацию оптической поверхности и весовые характеристики зеркала, определялись с помощью методов математического моделирования. Созданные зеркала шестигранной и круглой формы с характерным размером  $0,42\text{-}0,84 \text{ м}$  имели вес в  $3\text{-}5$  раз ниже, чем монолитное зеркало с сопоставимым прогибом оптической поверхности; при этом за счет сообщающейся пористости наполнителя был решен вопрос термостабилизации зеркал. Разработанная технология в сочетании с пайкой фольгированным припоем применялась при изготовлении уникальных конструкций крупногабаритного облегченного охлаждаемого медного зеркала с корпусом и теплообменником из ВПЯМ-Си и сферического зеркала с управляемой формой оптической поверхности с наполнителем из ВПЯМ-Си, к которому присоединялись толкатели актюаторов. В активном зеркале исключается точечный характер силового воздействия актюаторов на отражающую пластину, а управление формой ее поверхности осуществляется путем контролируемого упругого деформирования пластины и ее сетчато-ячеистого основания из ВПЯМ. Разработана конструкция и изготовлены плоские медные лазерные зеркала с армированными теплообменниками из ВПЯМ-Си для оптической системы  $23 \text{ - кВт CO}_2$ -лазера. Испытания зеркал на стенде электронно-лучевого нагрева и в составе изделия показали их более высокую надежность при тепловых нагрузках и  $40 \text{ Вт/см}^2$  по сравнению со штатными зеркалами. Методом пайки изготовлено охлаждаемое инваровое зеркало с проточным каналом в сотовой основе для прокачки теплоносителя. Сетчато-ячеистые вставки повышали локальный коэффициент теплоотдачи среды, заполняющей ячейки сот, и обеспечивали кондуктивный перенос тепла по каркасу к проточному каналу.

Отдельно представлен новый способ конструирования облегченных карбидокремниевых зеркал с сетчато-ячеистым наполнителем. По точности рабочей поверхности и удельной массе, составляющей  $36\text{...}45 \text{ кг/м}^2$ , созданные зеркала из карбида кремния не уступают зеркалам из бериллия, превосходят их в несколько раз по температурной стабильности.

С использованием разработанных, не имеющих аналогов технологических процессов созданы уникальные крупногабаритные облегченные медные, инваровые, алюминиевые и карбидокремниевые зеркала с сетчато-ячеистой структурой облегчения, охлаждаемые элементы силовой оптики, размеростабильные легковесные инваровые рефлекторы, платформы и трехслойные панели, выпускаются теплообменные трубы и устройства из широкой гаммы материалов, освоено серийное производство двухслойных фильтров.

По технологии разработанной в НЦ ПМ изготовлены различные модификации трехслойных «сэндвичевых» инваровых зеркал с сетчато-ячеистым наполнителем диаметром до  $0,3 \text{ м}$ . Оптимизация структурно-геометрических параметров наполнителя и внешних пластин позволила снизить вес трехслойных зеркал по сравнению с монолитными в  $3,2$  раза при сопоставимых деформационных характеристиках. Основным направлением дальнейшего использования предполагаемых результатов, будет являться создание новых материалов для космической отрасли.

Работа проводилась при поддержке ведущими научными школами НШ – 3313.2014.3.



## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni<sub>3</sub>Al

Булахтина М.А., Дроздов А.А., Поварова К.Б.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

aadroz dov76@mail.ru

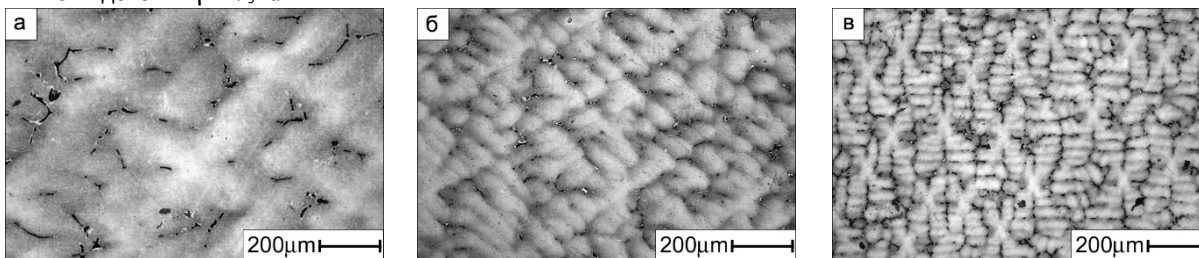
Ответственные детали авиационных и стационарных газовых турбин, работающих при высоких температурах, изготавливают из высоколегированных многокомпонентных жаропрочных никелевых сплавов. Высокие эксплуатационные характеристики как зарубежных, так и отечественных суперсплавов при температурах 950-1050°C, определяются их гетерофазной структурой, представляющей собой твердый раствор на основе  $\gamma$ -Ni, упрочненный 50-70 об. % дисперсных частиц  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Повышение рабочих температур этих сплавов идет по пути увеличения суммарного содержания (до 18-22 ат.%) тугоплавких и даже благородных металлов. Это приводит к росту стоимости сплавов и, что особенно плохо, росту их плотности до 8,6-9,2 г/см<sup>3</sup> [1]. Следует также отметить, что легирование тугоплавкими металлами не устраняет основную причину разупрочнения никелевых суперсплавов при высокотемпературной работе – уменьшение объемной доли вторичных выделений Ni<sub>3</sub>Al 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  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al являются перспективными легкими жаропрочными и жаростойкими материалами нового поколения, предназначенных для работы при температурах до 1200-1250°C длительно и до 1300°C 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 структур, фазового состава и дендритной ликвации легирующих элементов (ЛЭ) в монокристаллах сплава на основе интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al полученных высокоградиентной направленной кристаллизацией с различной скоростью кристаллизации.

Сплав выплавляли в вакуумной индукционной печи (ВИП) с основной футеровкой. Химический состав сплава, масс. %: Ni – осн.; Al 8,37; Ti 0,52; Cr 5,7; Co 4,5; Mo 5,14; W 3,0; Re 1,6; La 0,2. Слиток разрезали на мерные заготовки для последующей высокоградиентной направленной кристаллизации. Монокристаллические образцы сплава с кристаллографической ориентацией (КГО) [111] получали с температурным градиентом кристаллизации  $G = 150^\circ\text{C}/\text{см}$ . Скорость кристаллизации  $R$  составляла 2, 5 и 20 мм/мин. Полученные образцы сплава исследовали методами РФА, световой и растровой микроскопии. Для оценки содержания элементов в структурных составляющих проводили энергодисперсионный микроанализ в точках и с площадями размером 20x20 мкм.

По данным РФА все образцы сплава были двухфазными:  $\gamma'$ -фаза на основе Ni<sub>3</sub>Al и  $\gamma$ -фаза на основе Ni. Монокристаллы имеют ячеисто-дендритную структуру (рис. 1). Дендриты представляют собой  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al матрицу, участки которой разделены прерывистыми прослойками  $\gamma$ -твердого раствора на основе Ni. В междендритных пространствах расположены первичные выделения  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.



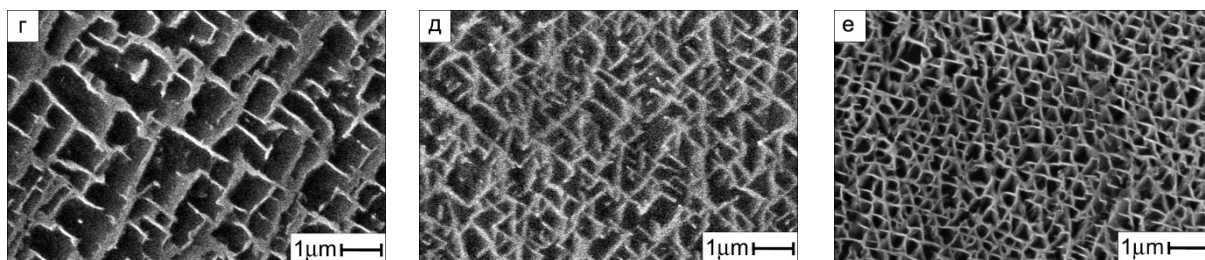


Рис. 1. Характерные микроструктуры монокристаллических образцов сплава на основе Ni<sub>3</sub>Al с КГО [111] полученные с различной скоростью кристаллизации: а, г – 2 мм/мин; б, д – 5 мм/мин; в, е – 20 мм/мин. а-в – оптическая микроскопия, г-е – РЭМ.

С увеличением скорости кристаллизации происходит уменьшение размера структурных составляющих сплава. Так, размер первичных выделений  $\gamma'$ -фазы составляет 14-16 мкм, 9-11 и 6,0-7,4 мкм при R=2, 5 и 20 мм/мин соответственно. Размер  $\gamma'$ -участков между  $\gamma$ -прослойками уменьшается в оси дендритов с 600-700 нм и в межосном пространстве с 1,3-1,5 мкм при скорости кристаллизации 2 мм/мин до ~250 нм и 500-600 нм соответственно при скорости кристаллизации 20 мм/мин. На морфологию и взаимное расположение структурных составляющих в сплаве скорость кристаллизации влияние не оказывает.

Для оценки распределения ЛЭ в сплаве в целом, и по дендритной ячейке в частности, в работе применяли коэффициент распределения ( $k_D$ ) и коэффициент ликвации ( $k_L$ ). Для определения их значений использовали следующие соотношения:  $k_D = c_D / c_0$  и  $k_L = c_{D1} / c_{D2}$ , где  $c_0$  – концентрация ЛЭ в жидкой фазе, которая соответствовала составу сплава;  $c_D$  и  $c_{D1}$  – состав сплава в осях дендрита и междендритном пространстве соответственно. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения ЛЭ ( $k_D$ ) и ликвации ( $k_L$ ) ЛЭ в монокристаллах [111] с ячеисто-дендритной структурой.

Коэффициент	R, мм/мин	Легирующий элемент						
		Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Re
$k_D$	2	0,88	0,63	0,98	1,1	0,96	1,32	1,23
	5	0,84	0,60	0,96	1,05	0,96	1,33	1,21
	20	0,78	0,59	0,98	1,06	0,94	1,32	1,24
$k_L$	2	0,70	0,48	0,92	1,12	0,96	1,68	1,96
	5	0,74	0,50	0,90	1,08	0,88	1,74	1,98
	20	0,70	0,49	0,92	1,03	0,83	2,00	1,97

Как видно из таблицы, распределение ЛЭ в сплаве практически не зависит от скорости кристаллизации и для него действует правило введенное для двух- и трехкомпонентных сплавов на основе Ni: если вводимый ЛЭ повышает температуру плавления металла-основы (Ni), то значения коэффициентов больше 1 (Co, W, Re), если понижает – меньше 1 (Al, Ti, Cr, Mo).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов, Е.Н. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы. / Е.Н. Каблов, Н.Е. Петрушин, И.Л. Светлов // Труды международной научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения С.Т. Кишкина. – М., ВИАМ., 2006. – С.39-55.
2. Поварова, К.Б. Особолегкие жаропрочные наноструктурированные сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al для авиационного двигателестроения и энергетического машиностроения. / К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, В.П. Бунтушкин и др. // Вопросы материаловедения. – 2008. – №2 (54). – С.85-93.

#### СИНТЕЗ LaB<sub>6</sub>

Быкова А.В., Данилович Д.П., Несмелов Д.Д., Орданьян С.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

bykova.aina@yandex.ru, ceramic-department@yandex.ru

Гексабориды редкоземельных элементов благодаря низкой работе выхода электронов активно используются для создания на их основе термокатодов для различных отраслей – от термокатодов для растровой и просвечивающей электронной микроскопии до катодов-компенсаторов для стационарных плазменных двигателей. В настоящий момент самым широко используемым гексаборидом является гексаборид лантана. Он привлекателен таким сочетанием свойств, как низкая работа выхода электронов (~2,5 эВ), высокая температура плавления (2710°C), высокая твердость ( $H_v \sim 27.7$  GPa) [1].

Во времена СССР синтез порошков гексаборида лантана был поставлен на Донецком заводе химических реактивов. Завод был ликвидирован несколько лет назад. В Российской Федерации на сегодняшний день нет предприятий, промышленно производящих гексаборид лантана.

Авторами [2] предложен механизм синтеза широкого спектра гексаборидов редкоземельных элементов методом сжигания, когда в качестве горючего используется легко окисляющееся вещество, разлагающееся с выделением большого количества энергии – карбогидразид, а в качестве окислителя, инициирующего разложение горючего – нитрат соответствующего редкоземельного элемента.

Данная работа посвящена получению порошков  $\text{LaB}_6$  из нитрата лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и элементарного бора (В) в присутствии активного поглотителя кислорода – гидразина-гидрата  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Большим преимуществом гидразина и подобных ему соединений является то, что в процессе разложения они образуют только летучие компоненты, что исключает загрязнение целевого продукта синтеза.

Подготовка реакционной шихты проводилась в следующей последовательности. Нитрат лантана растворялся в дистиллированной воде. В полученный раствор засыпалась навеска бора и полученная суспензия обрабатывалась ультразвуком для разбиения агломератов порошка бора. В подготовленную суспензию вводился гидразин. Полученная смесь упаривалась в сушильном шкафу при  $75^\circ\text{C}$  до полного удаления растворителя (дистиллированной воды).

Для определения температуры инициации синтеза фиксировалась температура навески при плавном нагреве со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$ . Начало термодеструкции с сильным экзотермическим эффектом начинается при температуре  $\sim 158^\circ\text{C}$  (рисунок 1).

Высушенная шихта загружалась в графитовый тигель, нагревалась в вакууме до температуры  $200^\circ\text{C}$  и после пятиминутной выдержки охлаждалась. Основной фазой продуктов синтеза является гексаборид лантана (рисунок 2). В продуктах синтеза возможно наличие бората лантана  $\text{LaBO}_3$ .

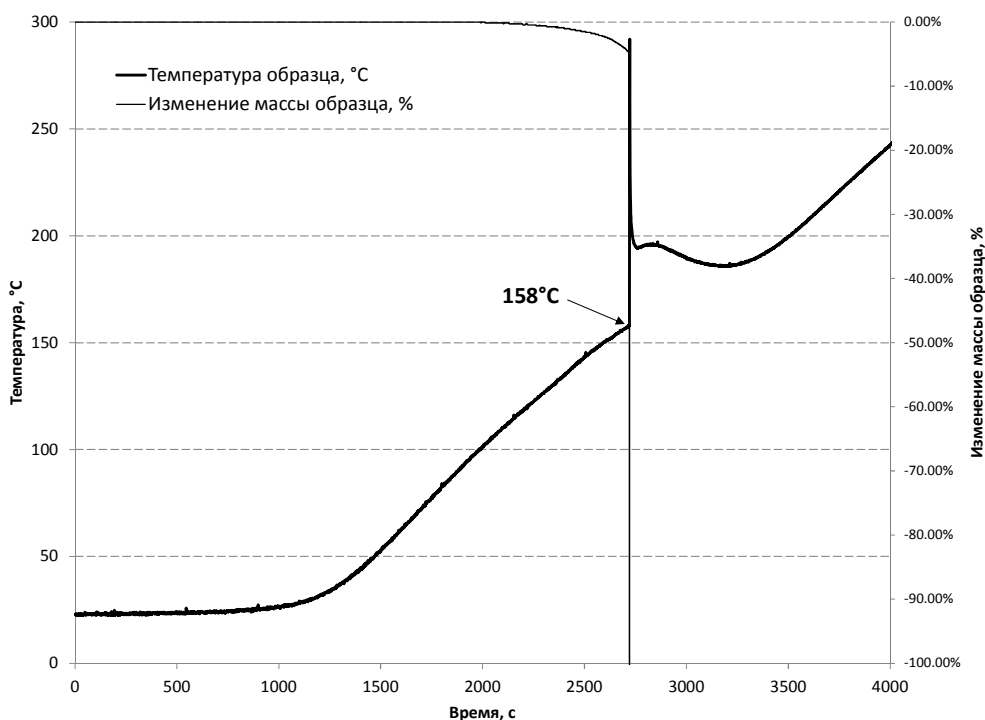


Рисунок 1 – Данные термогравиметрии шихты ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{B} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

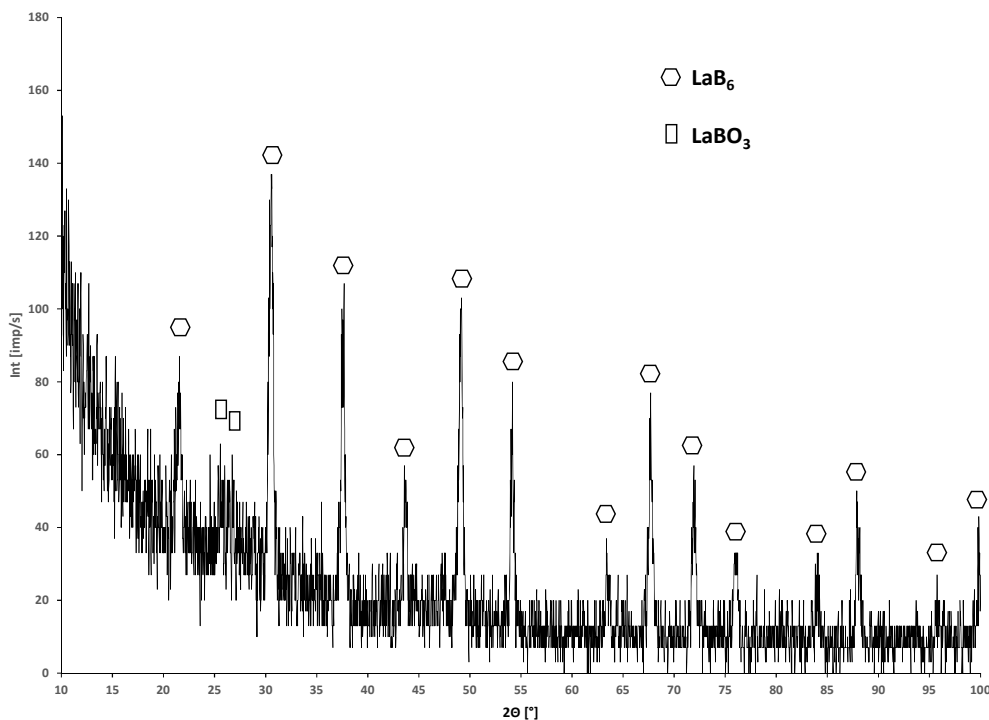


Рисунок 1 – Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Davis P. R., Mark A. Gesley, Gregory A. Schwind, Lynwood W. Swanson, Joseph J. Hutta, Comparison of thermionic cathode parameters of low index single crystal faces of LaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub> and PrB<sub>6</sub> / Davis P. R. [et al.] // Applied Surface Science. – 1989. – Vol. 37, Issue 4. – P. 381-394
2. Kanakala R. Mechanisms of Combustion Synthesis and Magnetic Response of High-Surface-Area Hexaboride Compounds / Kanakala R. [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – Vol. 3, Issue 4. – P. 1093-1100

### ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ХРОМИТА НИКЕЛЯ NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ПРИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

Васильков О.О.<sup>1</sup>, Барина О.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева г.Москва, Россия

<sup>1</sup>vasilkov.oleg@yandex.ru, <sup>2</sup>opbar@rambler.ru

Хромит никеля NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> представляет интерес в качестве материалов, обладающих полупроводниковыми, каталитическими, ферромагнитными, магнестрикционными и другими свойствами [1,2]. Особый интерес представляет полиморфная модификация NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, имеющая кристаллическую структуру шпинели (хромоникелевая шпинель) [3,4,5], благодаря своим уникальным оптическим свойствам. Хромоникелевая шпинель используется как пигмент черного цвета для керамических подглазурных красок [5]. Наибольший интерес хромоникелевая шпинель представляет как материал для покрытий радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, работающих в высоком вакууме [3]. Её использование обусловлено сочетанием высокой излучательной способности (не менее 0,87 в интервале температур 538-1150 °С), высокой термостойкости (температура плавления 1900 °С) и достаточно высокой микротвердости [3]. Нанесение покрытий хромоникелевой шпинели обеспечивается газотермическим методом напыления, для которого необходимы кристаллические порошки, определенного гранулометрического и морфологического состава. К настоящему времени исследованы способы синтеза и некоторые физико-химические свойства NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [1,6,7].

Целью настоящей работы является исследование особенностей гранулометрического состава, морфологии и некоторых физико-химических свойств кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий.

Для получения хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  в качестве исходных компонентов использовались оксид никеля  $\text{NiO}$  марки «ч» (ТУ 6-09-5095), оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  марки «чда» (ТУ 6-09-4272). Синтезированный кристаллический хромит никеля  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по данным рентгеноструктурного анализа принадлежит к структурному типу шпинели, пространственная группа  $\text{Fd}\bar{3}m$  и имеет характеристические рентгеновские рефлексы 2,50 Å, 2,94 Å, 1,60 Å (рис.1). Рассчитанный параметр элементарной ячейки хромита никеля составляет  $a=8,30$  Å, а рентгеновская плотность имеет величину  $\rho=5,26$  г/см<sup>3</sup>. Для синтезированного кристаллического порошка  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  определена пикнометрическая плотность (4,80 г/см<sup>3</sup>), истинная гелевая плотность (5,2659 г/см<sup>3</sup>).

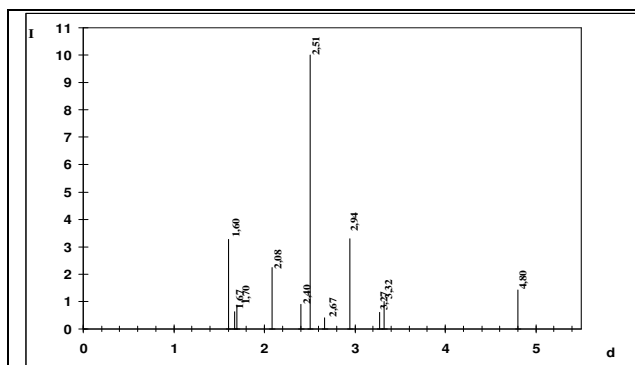


Рис.1. Штрихрентгенограмма  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$

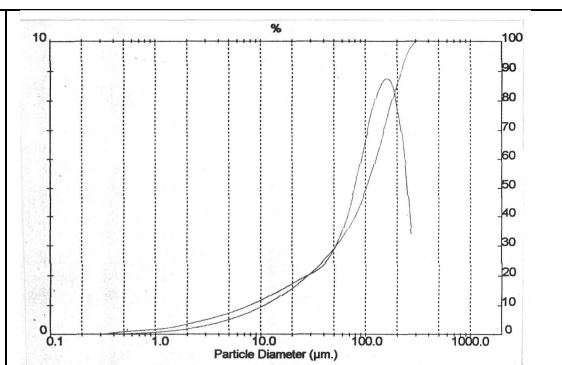


Рис.2. Распределение частиц  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  по размерам

Сопоставление рентгеновской ( $\rho=5,26$  г/см<sup>3</sup>) и истинной плотности (5,2659 г/см<sup>3</sup>) показывает хорошее совпадение. При исследовании гранулометрического состава порошка установлено, что размер агломератов составляет от 1 до 150 мкм, средний размер – 94 мкм (рис.2). Исследование морфологии  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  показало, что при кристаллизации для шпинели характерны гранные формы: куб, тетраэдр, октаэдр и их производные. Для определения внешнего облика кристаллов на основании данных рентгеновских рефлексов (рис. 1) межплоскостных расстояний  $d(400) = 2,064$  Å,  $d(111) = 4,804$  Å,  $d(220) = 2,946$  Å и  $d(311) = 2,494$  Å хромоникелевой шпинели проведено компьютерное моделирование гранных форм (рис. 3). Показано, что для шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  реализованы гранные формы со следующими индексами (hkl): куб (400), октаэдр (111), ромбододекаэдр (220) и тетрагонтриоктаэдр (311). Данные электронной микроскопии так же подтверждают образование кристаллов в виде октаэдров, тетрагонтриоктаэдра, куба и их комбинированных форм (рис. 4).

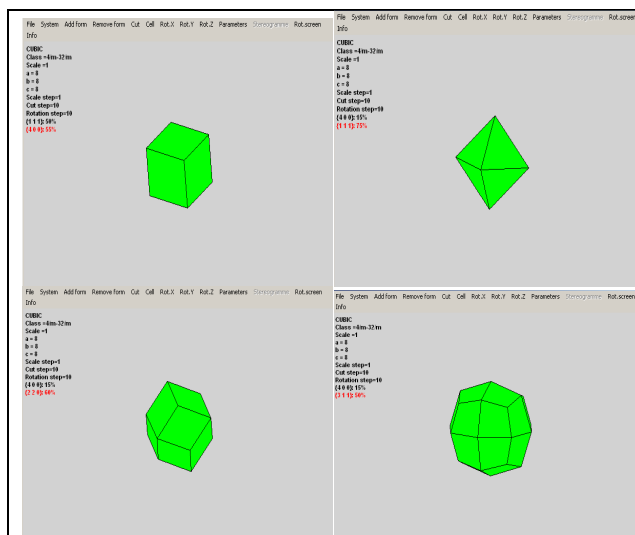


Рис.3. Компьютерное моделирование простых гранных форм  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ .

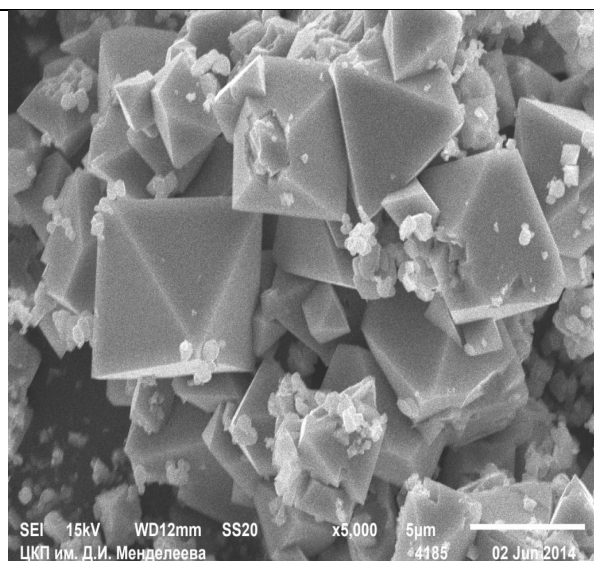


Рис.4. Морфология хромоникелевой шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (увеличение x5000)

1. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства / Москва: Изд.-во "Академия Естествознания", 2013. – 69 с.
2. R. K. Singh, A. Yadav, A. Narayan, A. K. Singh, L. Verma, R. K. Verma. Thermal, structural and magnetic studies on chromite spinel synthesized using citrate precursor method and annealed at 450 and 650°C // J. Therm. Anal. Calorim. - 2011. - V.107, № 1. - P. 197-204.
3. Абрамович Б.Г. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий – М.: Энергия, 1977. - 256с.
4. Мосиенко С.А. Материал покрытия с высокой излучательной способностью // Патент России № 2262552. 2005.
5. Тимохин Н.Н., Нерсесян М.Д., Боровинская И.П. Шихта для получения пигмента черного цвета // Патент России № 2029746. 2005.
6. S. N. Li, Y. Chen, Ch. Hu, C. Hsieh, S Lo. Stabilization of nickel-laden sludge by a high-temperature NiCr2O4 synthesis Process // J. Haz. Mat. - 2011. - V.198 – P. 356-361.
7. Mineralogy Database [Электронныйресурс] // URL: <http://минкрисст.com>.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ АКТИВАЦИИ И ГИБРИДИЗАЦИИ ВОЛОКОН НА СДВИГОВУЮ ПРОЧНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Гарифуллин А.Р.<sup>1</sup>, Абдуллин И.Ш.<sup>1</sup>, Галямова К.Н.<sup>1</sup>, Скидченко Е.А.<sup>1</sup>,  
Корнеева Н.В.<sup>2,3</sup>, Кудинов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, г. Москва, Россия  
darin-loko@yandex.ru

Для повышения ударной вязкости и других механических свойств углепластиков разрабатываются специальные гибридные волокна, состоящие из углеродного (УВ) и сверхвысокомолекулярного полиэтиленового (СВМПЭ) волокон. Включение в состав углепластиков СВМПЭ-волокна повышает их ударную прочность и влияет на сдвиговую прочность между волокном и матрицей.

Целью работы было исследование влияния активации низкотемпературной ВЧ-плазмой гибридных волокон на сдвиговые свойства углепластиков.

В качестве углепластиков использовали микропластики из скрученных вместе углеродных и СВМПЭ-волокон в различном соотношении. Армирующими волокнами были УВ марки Toho Tenax HTA40 (Япония) и СВМПЭ-волокно марки Dyneema® SK-75 (Royal DSM Co, Ltd., Голландия). Матрицу изготавливали смешением эпоксидной смолы ЭД-20 и полиэтиленполиамины (ПЭПА) в соотношении 10:1.

Для формирования образцов собрана оснастка, на которой изготавливали микрокомпозиты в форме стержней путем крутки волокон с соотношением УВ – СВМПЭ 1:3, 1:1, 3:1. Затем полимерной матрицей заливали концы стержней, тем самым заделывая микрокомпозит в объем матрицы на определенную глубину  $l$ . После отверждения матрицы, образец подвергали термообработке при температуре 80°C в течение 4 ч. Готовые образцы подвергали испытанию на растяжение на универсальной испытательной машине Shimadzu AGS-X, закрепив образцы в специальных приспособлениях. Скорость движения траверсы составляла 5 мм/мин. Фиксировалась максимальная нагрузка выдергивания образцов  $P$ . Диаметр отверстия  $D$ , образующийся при выдергивании волокна измеряли путем электронной микроскопии на РЭМ Olympus Lext 4000.

Расчет сдвиговой прочности  $\tau$  производился по следующей формуле [1]:

$$\tau = \frac{P}{\pi D l}$$

С целью повышения сдвиговой прочности волокно активировали в плазменной установке ВЧЕ разряда при пониженном давлении [2, 3]. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух. Модификацию проводили при следующих постоянных параметрах: напряжение на аноде  $U_a = 5$  кВ, давление  $P = 26,6$  Па, расход плазмообразующего газа  $G = 0,04$  г/с, сила тока на аноде  $I_a = 0,7$  А. Варьировали время обработки  $t = 10; 20; 40$  мин.

Углепластики с большим содержанием УВ (таблица) имеют большую сдвиговую прочность: при 75% УВ получаем, что  $\tau = 14,74$  МПа, а при 25% УВ величина  $\tau$  снижается до 9,28 Мпа. Однако, обработка плазмой повышает сдвиговую прочность, например, при 25% УВ в 1,4 раза. Плазменная обработка, таким образом, может компенсировать снижение  $\tau$  при гибридной активации углеродного волокна и его применении для создания углепластиков с повышенной ударной прочностью.

Повышение ударной прочности особенно важно для авиации, судостроения, вертолётостроения, автомобилестроения и др. отраслей промышленности.

Таблица. Влияние плазменной обработки и соотношения волокон в гибридных ВПКМ на сдвиговую прочность к полимерной матрице

Имя	Содержание УВ, %	Активация	$P$ , Н	$l$ , мм	$P/l$ , Н/мм	$P/l$ ср., Н/мм	$D$ , мм	$\tau$ , МПа	ср. $\tau$ , МПа
1.1	75	нет	1231,38	24	51,31	54,97	1,12	14,58	14,74
1.2			1391,56	24	57,98		1,24	14,88	
1.3			1390,70	25	55,63		1,20	14,76	
4.1	75	плазма	1482,49	25	59,30	57,33	1,11	17,01	17,28
4.2			1298,43	24	54,10		1,03	16,72	
4.3			1347,47	23	58,59		1,03	18,11	
2.1	50	нет	1205,09	24	50,21	51,70	1,32	12,11	12,40
2.2			1181,44	24	49,23		1,28	12,24	
2.3			1335,84	24	55,66		1,38	12,84	
5.1	50	плазма	1235,83	24	51,49	51,02	1,28	12,81	12,53
5.2			1215,52	24	50,65		1,34	12,03	
5.3			1221,91	24	50,91		1,27	12,76	
3.1	25	нет	1052,04	24	43,84	40,37	1,36	10,26	9,28
3.2			936,00	24	39,00		1,38	9,00	
3.3			880,54	23	38,28		1,42	8,58	
6.1	25	плазма	1227,37	24	51,14	50,70	1,22	13,34	13,11
6.2			1330,72	26	51,18		1,31	12,44	
6.3			1244,18	25	49,77		1,17	13,54	

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка динамических свойств армированных пластиков / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов // *Физика и химия обработки материалов*, 2014, №6, с.63-67
2. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления / И.Ш.Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов. – Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. – 356 с.
3. Гарифуллин А.Р. Плазменная гидрофилизация углеродной ленты для создания композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками/ А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. № 17. С. 101-102.

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-Al-Me

Желтякова И.С.<sup>1</sup>, Карпов М.И.<sup>1</sup>, Коржов В.П.<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия  
terekhova@issp.ac.ru

В качестве объекта исследования выступали образцы слоистого композита системы Ti-Al-Me. Алюминий и цирконий обеспечивает высокое сопротивление ползучести и высокую длительную прочность до 500-650°C. Небольшое количество кремния способствует тому, что титановый сплав нужного состава в горячем состоянии поддается прокатке, а также увеличивается сопротивление ползучести. Легирование титана молибденом и ниобием увеличивает жаропрочность и повышает жаростойкость с сохранением возможно высокой пластичности при нормальных и умеренных температурах. Выбор элементов обусловлен тем, что все эти металлы обладают достаточно высокой температурой плавления, образуют с титаном значительные области твердых растворов и являются наиболее эффективными его упрочнителями.

Исходный материал изготавливали методом диффузионной сварки многослойных пакетов под давлением, собранных из чередующихся фольг сплавов Ti-Me и Al-Si с различным соотношением толщин. Первую составляющую получали методами левитационной и электронно-лучевой плавок, далее методами горячей вакуумной прокатки, с последующей холодной прокаткой сплав докатывали до нужной толщины с промежуточными отжигами с целью устранения внутренних напряжений. В качестве второй составляющей композита выступал фольга сплава алюминия с 0,2 ат. % кремния, докатанная в холодную до 40 мкм. Образцы композита подвергали отжигу при температуре 800°C в течение 10 часов.

Исследование структуры полученных композитов проводилось с помощью методов растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа.

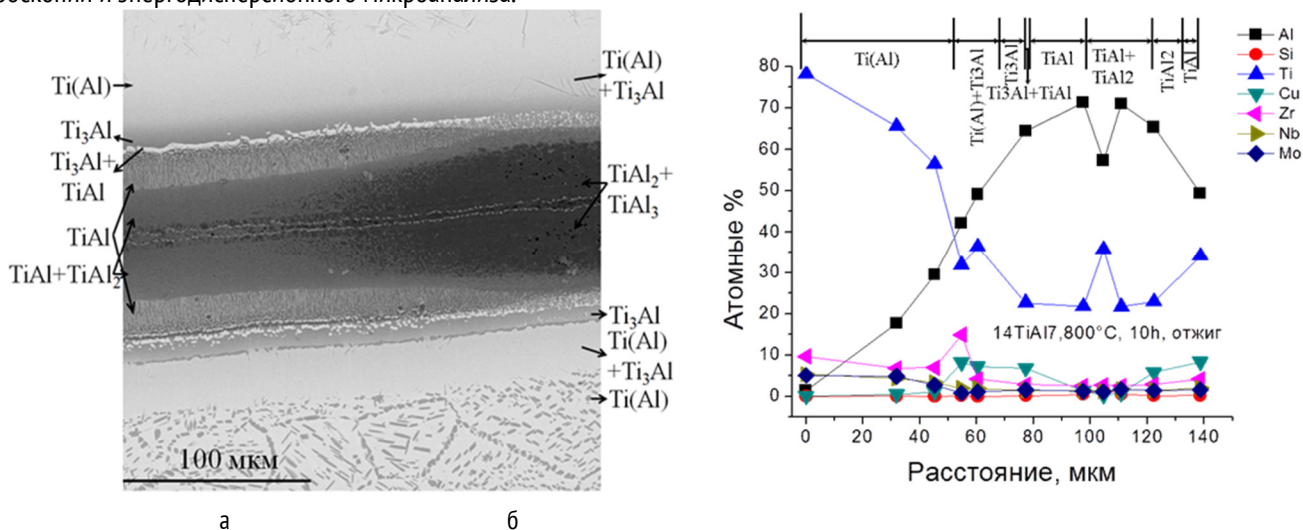


Рис.1 Фрагмент микроструктуры поперечного сечения слоистого композита системы Ti-Al-Me (а) и результаты рентгеноспектрального анализа образца композита после отжига при 800°C в течение 10 часов (б).

Как видно из рисунка 1 (а), микроструктура композита состоит из твердого раствора алюминия в титане Ti(Al) и нескольких интерметаллических слоев: Ti<sub>3</sub>Al (Al-24-32 ат. %, Ti - 67,87- 75,12 ат.%), TiAl и TiAl<sub>2</sub> (Al- 59,15-63,3, Ti- 36,59-40,46 ат.%), TiAl (Al-49,94-52,28 ат.%, Ti - 41,28-47,43 ат. %), TiAl<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub> (Al- 70,37-72,77 ат. %, Ti -26,26- 29,33 ат. %).

На рисунке 1 (б) представлены концентрационные кривые распределения элементов в композите после отжига при 800°C в течение 10 часов и его послойная расшифровка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-12220 офи\_м)

## МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ КОСМИЧЕСКОГО И НАЗЕМНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Лизункова Д.А., Анисимов В., Латухина Н.В.

Самарский государственный университет, г. Самара, Россия

daria.lizunkova@yandex.ru

На сегодняшний день основными источниками энергии для космической бортовой аппаратуры являются фотоэлектрические преобразователи (ФЭП). Наиболее широкое применение в наземной и космической фотоэнергетике имеют кремниевые ФЭП. Это связано с тем, что кремний нетоксичен, хорошо изучен, распространен в земной коре. Основная проблема кремниевых ФЭП – низкий КПД, обусловленный в том числе фундаментальными свойствами материала. Эффективный кремниевый ФЭП может быть создан на основе многослойных структур на монокристаллической подложке кремния, в которых присутствуют материалы с различной шириной запрещенной зоны E<sub>g</sub> и различные покрытия, благодаря чему удается значительно уменьшить потери в объеме и на поверхности кристалла.

В данной работе фоточувствительные структуры содержали слои нанокристаллического пористого кремния (ПК) как широкозонного материала и тонкие пленки фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Применение диэлектрических покрытий, содержащих ионы РЗЭ, позволяет увеличить спектральную чувствительность кремниевого ФЭП в длинноволновой части спектра благодаря наблюдаемому в этих материалах эффекту перепоглощения [1]. Кроме того, нанесение покрытий из пленок оксидов и фторидов РЗЭ позволяет значительно снизить рекомбинационные потери. Нанесение пленки фторида РЗЭ на рабочую поверхность кремниевого фотопреобразователя позволяет увеличить фототок более чем на 50% [2].

Технология изготовления образцов включала в себя создание пористого слоя электрохимическим травлением образцов, нанесение методом термического вакуумного напыления просветляющего диэлектрического покрытия из DyF<sub>3</sub>, изготовление контактов для электрических измерений термическим испарением алюминия в вакууме. Для фотоэлектрических измерений использовались образцы с заранее созданным р-п-переходом. Часть образцов была подвергнута облучению жестким рентгеновским излучением с целью исследования его влияние на параметры ФЭП.



Исследование морфологии поверхности и поперечных сколов образцов проводилось с помощью металлографического микроскопа Neophot и растрового электронного микроскопа Supra. В результате травления текстурированной поверхности пористый слой представляет собой систему параллельных столбиков с четырехгранными пирамидальными вершинами, отделенных друг от друга щелевидными порами (рис.1).

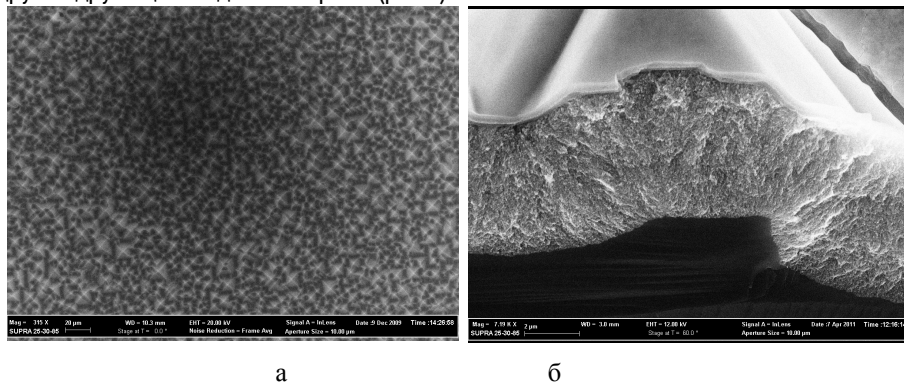
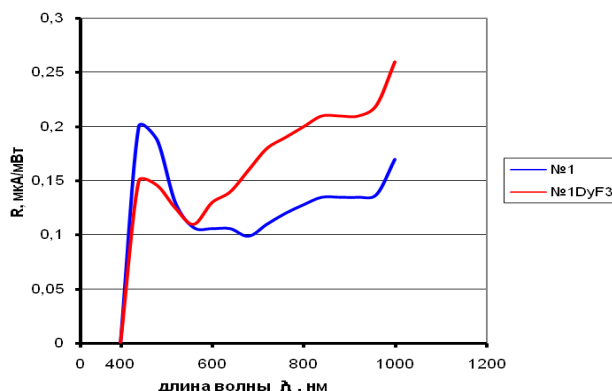


Рис.1. РЭМ- изображения пористого слоя на текстурированной поверхности: а – вид сверху, б – вид сбоку

Исследования спектральных зависимостей тока короткого замыкания проводились с использованием монохроматора МДР-3 с автоматической разверткой спектра. Фоточувствительность определялась нормировкой величины тока короткого замыкания к мощности падающего монохроматического излучения.

Исследование спектральных характеристик полученных образцов до и после нанесения покрытия из фторида диспрозия показывает заметное увеличение фоточувствительности в длинноволновой части спектра для образца с покрытием, что подтверждает явление перепоглощения: излучения ионами РЗЭ при поглощении квантов красного и ИК диапазона спектра квантов более высокой энергии, которые поглощаются в кремнии (рис.2).

Рис. 2. Спектральная характеристика образца до и после нанесения пленки DyF3.



Исследования образцов с ПК с целью изучения их радиационной стойкости показали, что облучение жестким рентгеновским излучением не ухудшает, а улучшает характеристики структур, что может быть связано с радиационным легированием верхнего чувствительного слоя (рис. 3).

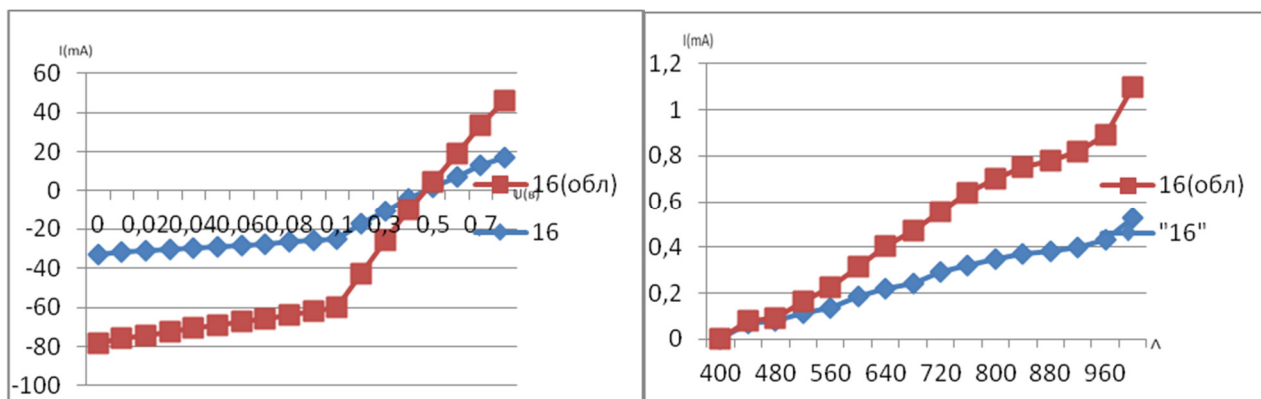


Рис. 3. ВАХ и спектральные характеристики образцов до и после облучения

Фторид диспрозия на пористом слое играет роль эффективного пассивирующего покрытия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что излучающие структуры из пористого кремния будут сохранять работоспособность в условиях повышенной радиации. Кроме того, при изготовлении их самих можно использовать радиационные технологии без риска большого повреждения излучающего слоя [3].

ЛИТЕРАТУРА.

1. Shalav, B. Richards, T. Trupke. // Appl. Phys. Let. – 2005. – V.86. – 013505
2. Ю.А. Аношин, А.И. Петров, В.А. Рожков, М.Б. Шалимова. // ЖТФ. – 1994. – Т. 64, № 10. – С. 118-123.
3. В.В. Ушаков, В.А. Дравин. // ФТП. – 1997. – Т.31, №9. – с.1126-1129.

**ВЛИЯНИЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ  
 МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 27Х15АНЗМД2**

Лукин Е.И.

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

Надежность и долговечность высоконагруженных деталей и конструкций, изготовленных из коррозионностойких сталей, работающих в условиях одновременного воздействия высоких нагрузок и коррозионной среды, существенно зависят от уровня прочности и технологичности этих сталей. Горячая прокатка может оказывать значительное влияние на формирование структуры и свойств мартенситно-аустенитных коррозионностойких сталей [1, 2].

Целью настоящей работы было изучение влияния температуры горячей прокатки на структуру, механические и технологические свойства азотосодержащей мартенситно-аустенитной стали 27Х15АНЗМД2.

Материалом для исследования служили образцы стали 27Х15АНЗМД2. Перед прокаткой образцы были нагреты при 1070°С в течение 1 часа, охлаждены в масле.

Результаты исследования клиновидных образцов показали, что прокатка стали с обжатием до 80% в интервале от 850 до 1100°С не приводит к разрушению. Образцы деформируются равномерно вдоль и поперек направления прокатки без образования трещин на поверхности и в объеме образцов.

С повышением температуры прокатки твердость образцов снижалась (таб. 1).

Таблица 1 - Твердость клиновых образцов стали 27Х15АНЗМД2 после прокатки при температурах от 850 до 1100°С со степенями обжатия от 10 до 80%.

Температура прокатки, °С	HRC
850	46-48
900	41-48
950	40-48
1000	34-40
1050	32-38
1100	30-35

Рентгеноструктурные исследования стали 27X15АН3МД2 после различных режимов горячей прокатки выявили закономерности влияния температуры на фазовый состав, плотность дефектов и параметр кристаллической решетки  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, а так же кристаллографическую текстуру, формирующиеся в этих фазах (таб. 2).

Таблица 2- Результаты рентгеноструктурных исследований горячекатаных ( $\epsilon = 30\%$ ) образцов стали 27X15АН3МД2.

Температура прокатки, °С	$V_{\alpha}, \%$	$a_{\alpha}, [\text{Å}]$	$V_{\gamma}, \%$	$a_{\gamma}, [\text{Å}]$	Ширина рефлексов $\alpha$ - и $\gamma$ -фаз		Полюсная плотность рефлексов $\gamma$ -фазы	
					$\alpha$ (211)	$\gamma$ (311)	(200)	(311)
950-850	24	2,868	76	3,591	1,6	1,2	1,3	0,9
1000-900	17	2,873	83	3,593	1,4	1,0	1,4	0,9
1050-950	4	2,875	96	3,597	0,8	0,9	1,3	1,2
1100-1000	2	2,879	98	3,599	0,6	0,7	1,3	1,1

Показано, что с увеличением температуры деформации в стали происходит увеличение содержания аустенита (таб. 2), обусловленное растворением карбонитридов хрома и переходом азота и углерода в твердый раствор, при этом минимальное количество аустенита (76%) соответствует прокатке в интервале температур 950-850°С, а максимальное (96%) – 1100-1000°С.

Исследования процессов накопления дефектов кристаллической решетки в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах стали 27X15АН3МД2 на основе измерения интегральной ширины дифракционных линий позволили выявить механизм формирования высокопрочного состояния в широком интервале условий горячей прокатки (таб. 2). С увеличением температуры начала и конца прокатки от 850-950°С до 950-1000°С, большее количество дефектов наблюдается в мартенсите, при дальнейшем увеличении температуры - от 950-1000°С до 1050-1100 большее количество дефектов наблюдается в аустените.

Исследование преимущественной ориентировки зерен  $\alpha$ - и  $\gamma$ - фаз показали (таб. 2), что при всех условиях деформации заметной текстуры не образуется, даже в аустените, который непосредственно участвует в деформации, что свидетельствует о протекании процесса динамической рекристаллизации при прокатке, которая сопровождается зарождением и ростом зерен, не имеющих предпочтительной ориентации.

Механические свойства образцов стали 27X15АН3МД2 после различных режимов прокатки представлены в таблице 3. С увеличением температуры прокатки снижается твердость и прочность стали 27X15АН3МД2, однако возрастает пластичность. Это связано с увеличением количества аустенита, снижением дефектности обеих фаз, увеличением среднего размера зерна с повышением температуры прокатки.

Таблица 3 - Механические свойства и средний размер зерна стали 27X15АН3МД2 после горячей прокатки с обжатием 30%.

Температура прокатки, °С	HRC	Дср, мкм	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
950-850	42	23	1802	686	14,0	26,0
1000-900	40	11	1733	657	24,0	28,0
1050-950	31	18	1557	633	25,0	29,0
1100-1000	26	38	1357	586	35,5	30,0

Выводы:

1. Сталь 27X15АН3МД2 обладает высокой технологической пластичностью при горячей прокатке - образцы деформируются равномерно вдоль и поперек направления прокатки без образования трещин на поверхности и в объеме образцов.

2. Выявлен механизм формирования высокопрочного состояния в широком интервале условий прокатки - с увеличением температуры начала и конца прокатки от 850-950°С до 950-1000°С, большее количество дефектов наблюдается в мартенсите, при дальнейшем увеличении температуры - от 950-1000°С до 1050-1100 большее количество дефектов наблюдается в аустените. С увеличением температуры деформации в стали происходит увеличение содержания аустенита, обусловленное растворением карбонитридов хрома, при этом минимальное количество аустенита (76%) соответствует прокатке в интервале температур 950-850°С, а максимальное (96%) – 1100-1000°С.

3. Механические испытания образцов стали 27X15АН3МД2 показали, что оптимальным режимом прокатки является прокатка в интервале температур 1000-900°С с суммарным обжатием 30%. Прокатка в при этих температурах обеспечивает получение высокой прочности ( $\sigma_B = 1733$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 657$  МПа) при сохранении, достаточной для практического использования, пластичности ( $\delta = 24,0$  %,  $\psi = 28$  %).

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. Братухин А.Г. Технологическое обеспечение высокого качества, надежности, ресурса авиационных техники. М. Машиностроение, Т.1,1996, 524 стр.
2. О.А. Банных, С.Я. Бецофен, Е.И. Лукин, В.М. Блинов, Н.М. Вознесенская, О.А. Тоньшева, Е.В. Блинов. Исследование влияния горячей прокатки на структуру и механические свойства азотсодержащей аустенитно-мартенситной стали 14X15АН4М // Деформация и разрушение материалов, 2015, №1, с. 32-36.

**ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СТАРЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНОГО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭИ828-ВД**

Мазуров С.А., Шаболдо О.П., Зорин С.А.

«Центральный научно-исследовательский институт материалов»,

г. Санкт-Петербург, Россия

samazurov@mail.ru

В современном машиностроении существует потребность в пружинах, работоспособных при высоких температурах. Для работы при температурах 700...800 °С разработан жаропрочный никелевый сплав ХН70МВЮ-ВД (ЭИ828-ВД) [1]. Основой сплава является многокомпонентный твёрдый раствор, упрочнённый дисперсными выделениями карбидных и интерметаллидной фаз. Интерметаллидная  $\gamma'$ -фаза типа  $Ni_3Al$  является основной в сплаве ЭИ828-ВД, она термодинамически устойчива до температуры 1000° С. Высокое суммарное содержание тугоплавких металлов (вольфрама и молибдена) в сплаве увеличивает силы межатомной связи твёрдого раствора и уменьшает скорость диффузии легирующих элементов и, соответственно, коагуляции  $\gamma'$ -фазы. Всё это обеспечивает высокую релаксационную стойкость пружин из сплава ЭИ828-ВД.

Целью данного исследования является изучение влияния продолжительности старения на структуру и механические свойства сплава ЭИ828-ВД.

Схема опытно-промышленного производства винтовых цилиндрических пружин включает многократное волочение проволоки с промежуточными (а также финишным) разупрочняющими термическими обработками, навивку пружин, их обработку на твердый раствор и их старение при температуре 900° С [2]. Операции разупрочняющих термических обработок проводят на установке электроконтактного нагрева, обработку на твердый раствор и старение – в вакуумных печах.

Кинетику старения оценивали на образцах, изготовленных из проволоки диаметром 6,5 мм. Испытания образцов на растяжение при комнатной температуре и анализ микроструктуры показали, что процесс старения протекает достаточно полно в течение первого часа. Увеличение продолжительности старения до пяти часов не приводит к увеличению прочностных характеристик материала. Принципиальных отличий микроструктуры образцов с разной продолжительностью старения не обнаружено. Средний размер зерна составляет 140 мкм, выделения второй фазы размером 16 – 90 мкм расположены преимущественно внутри зерен.

Испытания образцов на растяжение в диапазоне повышенных температур (600–800° С) также показали отсутствие необходимости повышения продолжительности старения сверх одного часа. Кривые зависимости механических характеристик от температуры испытания для образцов, состаренных в течение одного, двух и трех часов практически совпадают. Предел прочности при этом равномерно снижается с 1100 МПа (при 20° С) до 890 МПа (при 800° С).

ЛИТЕРАТУРА

1. Приданцев М.В. Жаропрочные стареющие сплавы. – М.: Металлургия,1973. – 183с.
2. Шаболдо О.П. Влияние холодной деформации на микроструктуру и механические свойства пружинного жаропрочного сплава на основе никеля ЭИ828-ВД// Материаловедение. – 2011. – № 8. – с. 16 – 22.

**БАРЬЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВАРКИ ВЗРЫВОМ ТИТАНОВЫХ И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Малютина Ю.Н.<sup>1</sup>, Мали В.И.<sup>2</sup>, Скороход К.А.<sup>1</sup>, Ложкин В.С.<sup>1</sup>, Есиков М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

iuliamaliutina@gmail.com

Известно, что свариваемость никелевых суперсплавов ограничена, поскольку в металле сварного шва и зоне термического влияния образуются горячие трещины. Дополнительная термическая обработка не только не позволяет устранить

сформировавшиеся дефекты, а наоборот, приводит к образованию дополнительных трещин при деформационном старении. Таким образом, свариваемость или восстановление изделий, в том числе лопаток, изготовленных из суперсплавов, является актуальной научной и практической задачей. Эффективным решением, позволяющим устранить описанные выше проблемы, является применение промежуточного слоя, который служит барьером на пути химического взаимодействия металлов с образованием нежелательных хрупких интерметаллидов. Анализ литературных данных показал, что применение комбинированных прослоек из двух и более материалов является оптимальным решением при изготовлении ответственных соединений на основе никелевых суперсплавов.

Цель настоящей работы заключалась в формировании сваркой взрывом композиционных материалов из титановых и никелевых сплавов с различными промежуточными вставками. В композите первого типа в качестве промежуточного слоя использовалась комбинация пластин меди и тантала, во втором – медь заменялась нержавеющей сталью, которая, по сравнению с медью, обладает более высокими прочностными характеристиками. В работе также проводилась оценка влияния типа промежуточного слоя на структуру материала сварных швов и прилегающих к ним зон, и на механические свойства всего композита в целом.

Титан и никелевый суперсплав сваривались взрывом с использованием пары промежуточных слоев из меди и тантала, а также из тантала и нержавеющей стали. Толщина каждой пластины составляла 100 мкм. Методами микроструктурного анализа была выявлена разница в геометрических параметрах волновых границ, формируемых между различными слоями композитов. Было установлено, что на указанные параметры сформированных волн влияют не только режимы сварки, но также плотность и прочность свариваемых материалов. Было показано, что структура, формируемая в зоне переплава, зависит от природы взаимодействия материалов. В паре материалов (медь - тантал), которые не имеют взаимной растворимости, соединение формируется за счет перемешивания соответствующих элементов. В таких парах образуется гетерофазная структура, представляющая собой смесь из глобулярных частиц тугоплавкого металла (тантал) и легкоплавкой матрицы (медь). В паре же материалов, которые склонны к образованию химических элементов (нержавеющая сталь - тантал), в результате интенсивной пластической деформации, нагрева до температур, превышающих температуры плавления соударяемых пластин, и последующей кристаллизации происходит образование метастабильных структур.

Результаты прочностных испытаний показали, что предел прочности и предел текучести слоистого материала с промежуточными слоями из меди и тантала выше по сравнению с прочностными свойствами композита со вставкой из нержавеющей стали и тантала. Низкие механические свойства последнего обусловлены трещинами, образовавшимися в процессе сварки на границе между танталом и никелевым суперсплавом. Устранить дефекты такого типа возможно путем оптимизации параметров сварки взрывом или увеличении толщины пластины из нержавеющей стали, с целью устранения потери ее сплошности при высокоскоростном динамическом взаимодействии, что позволит повысить прочность соединения жаропрочных титановых и никелевых сплавов.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИСТОВ НА ЗЕРЕННУЮ СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

### **СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg**

Мочуговский А.Г., Михайловская А.В., Левченко В.С., Портной В.К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»"

mochugovskiy@ru

Сплавы системы алюминий-магний (магналии) в настоящее время являются одними из наиболее перспективных конструкционных материалов, что обусловлено сочетанием в этих сплавах хороших механических свойств и высокой коррозионной стойкости. Кроме того, при определенной схеме технологической обработки и введении малых добавок переходных металлов, таких как: Zr, Sc, Mn, Cr и др. данные сплавы способны проявлять сверхпластичность при повышенных температурах.

Переходные металлы образуют с алюминием аномально пересыщенный твердый раствор, в процессе распада которого при последующей деформационной и термической обработках формируются дисперсоиды интерметаллидных фаз

алюминия с переходными металлами размером порядка 20 - 30 нм. Такие наночастицы препятствуют миграции межзеренных границ при рекристаллизации и уменьшают начальный размер зерен в момент их зарождения, что положительно сказывается на показателях сверхпластичности сплава.

Исследованы несколько режимов термической и деформационной обработки сплава на основе системы Al – Mg с малыми добавками циркония и титана. По результатам исследований установлено влияние температуры гомогенизационного отжига и горячей прокатки на параметры частиц алюминидов циркония. В случае применения относительно низкотемпературной гомогенизации, типичной для сплавов с цирконием (режим 1), после отжига холоднодеформированных листов наблюдается полностью рекристаллизованная структура (рисунок 1, а).

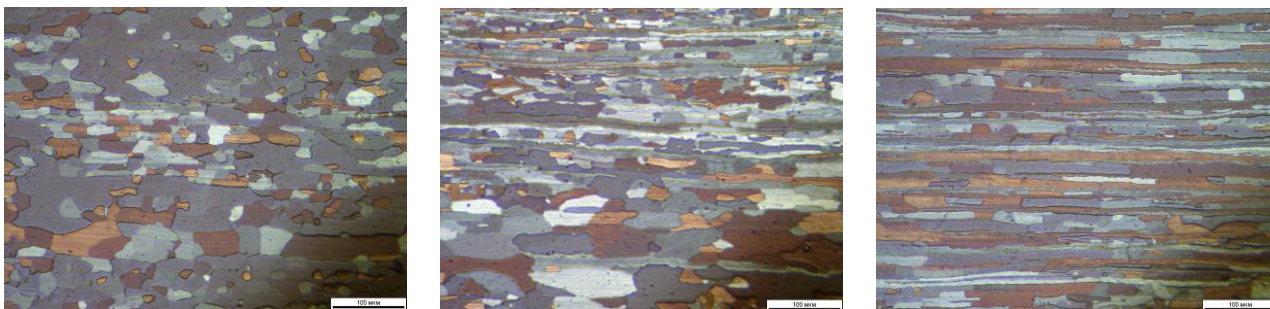


Рисунок 1 – Структура сплава обработанного по различным режимам (а - режим 1; б – режим 2; в – режим 3) после рекристаллизационного отжига (460 °С, 20 мин).

Повышение температуры гомогенизации (режим 2) обеспечивает частично рекристаллизованную структуру с некоторым количеством нерекристаллизованных волокон (рисунок 1, б), вероятно благодаря повышению числа дисперсоидов в объеме металла, что подтверждается увеличением твердости и прочностных характеристик (таблица 1), а так же результатами просвечивающей электронной микроскопии.

Использование низкотемпературной гомогенизации в совокупности с последующей двухступенчатой горячей прокаткой с промежуточным отжигом (режим 3) обеспечивает однородную, практически нерекристаллизованную структуру (рисунок 1, в), и несколько большие значения прочностных характеристик, что делает данную технологию наиболее привлекательной с точки зрения механических свойств конечных полуфабрикатов, при незначительном увеличении энергозатрат.

Таблица 1 - Механические свойства сплава Al - Mg - Zr - Ti

Технология	HV	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
1	52 ± 1	90	205	31
2	58 ± 2	100	215	27
3	61 ± 2	110	220	27

Сплав так же был испытан на растяжение с постоянной скоростью деформации при повышенных температурах с целью оценки показателей сверхпластичности. Как видно из графиков, (рисунок 2) при температуре 460 °С и скорости деформации  $5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  в сплаве наблюдается удлинение около 200 % и напряжение течения 22-27 МПа. При этом, технология обработки мало сказывается на значениях относительного удлинения при некотором росте напряжения течения в случае исходной нерекристаллизованной структуры. Повышение температуры с 460 до 510 °С приводит к снижению напряжения течения приблизительно в 2 раза без изменения значений относительного удлинения. Отметим, что в случае технологии 3 структура и после деформации остается частично нерекристаллизованной.

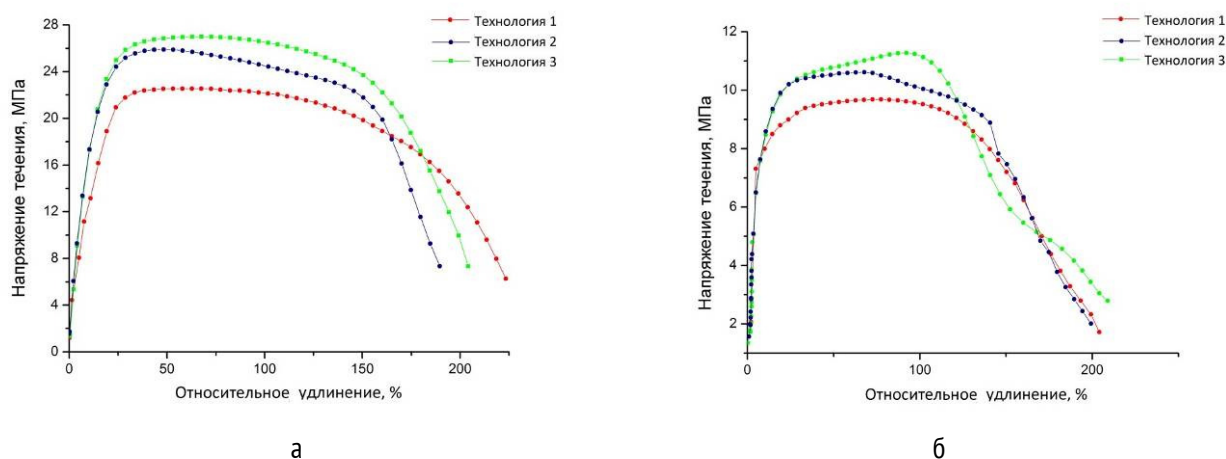


Рисунок 2 - Кривые растяжения сплава Al-Mg-Zr-Ti при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  и температурах 460 °C (а) и 510 °C (б).

Полученные результаты говорят о возможности изготовления методом сверхпластической формовки деталей не-сложной геометрии. При этом, предлагаемая технология не предполагает трудоемких и дорогостоящих методик, обеспечивая при этом повышенные прочностные характеристики при сохранении высоких значений относительного удлинения при комнатной температуре и хорошей коррозионной стойкости.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения Государственного задания ВУЗам на 2014-2016 гг.

### ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ

Прохоров Д.В., Карпов М.И., Коржов В.П.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

prohorov@issp.ac.ru

В современном мире все большую роль занимают различные энергетические установки. Одной из наиболее значимых областей энергетики принадлежит созданию газовых турбин. Они используются в качестве авиационных двигателей, газоперекачивающих агрегатов, а также турбинных агрегатов в нефте-газодобывающей промышленности на буровых вышках морских шельфов, где особое значение придаётся жаростойкости турбинных лопаток. Эффективность работы турбин определяется температурой газа перед её входом. Чем выше температура, тем выше тяга двигателя, выше КПД генераторов электрической энергии, меньше загрязнение окружающей среды оксидами углерода, азота и продуктами неполного сгорания топлива, меньше расход топлива на единицу получаемой мощности. Так в период с 1960 по 2010 годы температура газа на входе в турбину авиационных двигателей повысилась с 850-900 до 1650-1750 °C. При этом удельный расход топлива уменьшился в 2 раза, тяга увеличилась в 5 раз, выбросы вредных примесей уменьшились в 2 раза.

Требование, предъявляемое двигателю нового поколения – это повышение температуры газа перед входом в турбину до 1850-1950 °C. Энергетическая целесообразность этого очевидна. Однако технически решить эту задачу трудно. Основной проблемой является материал турбинной лопатки – самая нагруженная деталь турбины. В настоящее время лопатки изготавливают методом направленной кристаллизации из сложнолегированных никель-алюминиевых сплавов на основе эвтектики Ni-Ni<sub>3</sub>Al. Температура плавления этих сплавов находится вблизи 1400 °C, что приблизительно на 200 °C ниже, чем температура газа на входе в турбину. Чтобы лопатка выдерживала такую рабочую температуру, лопатку охлаждают, продувая через специально сделанные в ней каналы сжатым воздухом. Отбирая тем самым часть мощности двигателя. Проблема заключается в том, что для дальнейшего повышения температуры газа потребуется снова отбирать у двигателя мощность для более интенсивного охлаждения лопаток. В результате, общий прирост мощности двигателя, то есть то, к чему стремились, окажется незначительным. Следует отметить, что в настоящее время такой ресурс практически исчерпан.

Единственным решением проблемы может быть создание новых жаропрочных материалов с более высокими температурами плавления и, поэтому, способных работать при более высоких температурах и менее интенсивном охлаждении, а лучше и вовсе без охлаждения.

Повышение рабочих температур в камере сгорания двигателя требует применения более жаростойких и жаропрочных материалов для изготовления турбинных лопаток и других элементов газового тракта.

Одними из главных претендентов являются сплавы на основе тугоплавких металлов и, в частности, ниобия.

Данная работа посвящена получению и исследованию структуры и высокотемпературных механических свойств интерметаллидных композитов, на основе системы Nb-Al, с высокой удельной прочностью. Высокая удельная прочность композитов, на основе данной системы, обеспечивается низкой плотностью интерметаллидной ( $Nb_3Al$  и  $Nb_2Al$ ) основы композитов. Которая обеспечивает высокотемпературную прочность композитов, благодаря высокой температуре плавления 2060 и 1940°C и твердости 980 и 790 Нв [1], соответственно для интерметаллидов  $Nb_3Al$  и  $Nb_2Al$ . Плотность алюминидов ниобия равняется 7,26 и  $6,9 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, тогда как плотность используемых в настоящее время суперсплавов превышает  $8 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Выше приведенные данные позволяют надеяться на возможность разработки композитов, на основе системы Nb-Al. Которые будут обладать более высокой рабочей температурой и низкой или сравнимой плотностью с используемыми в настоящее время жаропрочными сплавами на основе Ni.

Для выполнения данной работы в качестве исходных материалов использовали порошки заранее выпаленного прекурсора  $Nb_3Al$  и чистого Nb. Из порошков готовили смеси с различным содержанием интерметаллида, которые размешивали на планетарной шаровой мельнице в атмосфере Ag в течение 20 ч. Консолидацию и спекание приготовленных смесей проводили методом спекания под давлением в графитовой пресс-форме, на модернизированной установке УДС-10.

Структура, приготовленных выше описанным методом образцов, состоит из твердого раствора на основе ниобия, интерметаллида  $Nb_3Al$  и дисперсных выделений частиц  $Al_2O_3$  и  $Nb_2C$ . Комплекс механических испытаний образцов показал хорошую корреляцию роста микротвердости, кратковременной прочности и зависимости скорости ползучести (рис. 1) от увеличения содержания интерметаллида  $Nb_3Al$  в шихтуемой смеси. Отсутствие трещин на вершинах отпечатков измерения микротвердости свидетельствует об удовлетворительной трещиностойкости композитов.

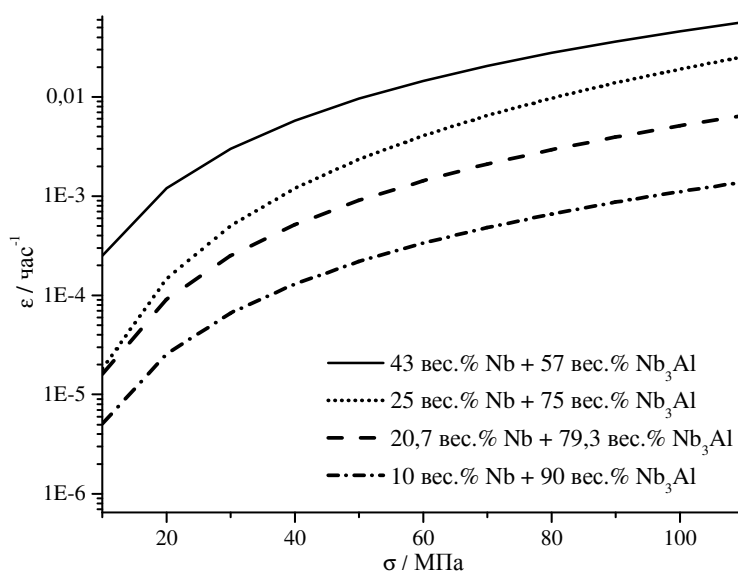


Рис. 1 Зависимости скорости ползучести  $\dot{\epsilon}$  от напряжения  $\sigma$  для различных материалов при  $T = 1300^\circ\text{C}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dong-Seok Chung, Manabu Enoki, Teruo Kishi "Microstructural analysis and mechanical properties of *in situ* Nb/Nb-aluminide layered materials", Science and Technology of Advanced Materials, 2002, v.3, № 2, p. 129-135



## СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Пташкина Т.В., Козенков О.Д., Косилов А.Т., Сычев И.В.

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

tatptashkina@yandex.ru

Одними из перспективных материалов для авиационной и космической техники являются наноструктурированные композиты, в том числе композиционные электролитические покрытия (КЭП). Исследование их физико-химических свойств в дальнейшем позволит решать ряд конструктивно-технологических задач в теплообменных процессах авиа- и ракетостроения и создавать материалы с заданными свойствами [1].

В работе исследована плотность медных КЭП, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ), и объемная концентрация частиц в медной матрице при различных концентрации частиц в суспензии и плотности тока осаждения.

Медные КЭП осаждались на медные подложки в термостатированной стеклянной ячейке при 20 °С и вертикальном расположении электродов из сернокислого электролита – суспензии с УНТ концентрацией от 0 до 5 г/л при плотностях тока от 0,5 до 4 А/дм<sup>2</sup>, толщиной не менее 100 мкм. Установлены оптимальные технологические режимы для получения равномерного распределения дисперсных частиц в металлической матрице покрытия [2].

Методом гидростатического взвешивания, а именно взвешиванием в двух средах – на воздухе и в спирте, определена плотность покрытия Cu-УНТ. Установлено уменьшение плотности КЭП с увеличением концентрации УНТ в суспензии и повышением плотности тока осаждения, что так же связано с возрастанием скорости роста и степени дефектности покрытия (рис. 1 а).

Далее определена объемная концентрация дисперсных частиц в медной матрице, которая возрастает с увеличением концентрации УНТ в суспензии-электролите и повышением плотности тока (рис. 1 б).

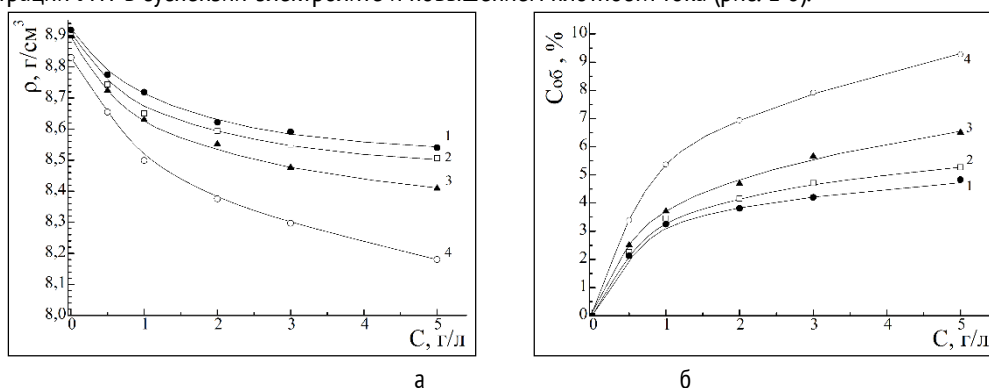


Рисунок 1 - Зависимость плотности КЭП Cu-УНТ (а) и объемной концентрации УНТ в медном КЭП (б) в от концентрации частиц в суспензии и плотности тока осаждения (1 – 0,5 А/дм<sup>2</sup>, 2 – 1 А/дм<sup>2</sup>, 3 – 2 А/дм<sup>2</sup>, 4 – 4 А/дм<sup>2</sup>)

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы при разработке КЭП с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках госзадания на НИР университету на 2014-2015 гг.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983, 304 с.
2. Козенков О.Д., Юрьев В.А., Пташкина Т.В. Разработка водных суспензий углеродных наноматериалов для электролитов. Вестник ВГТУ, 2011, Т. 7, № 10, с. 21-24.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ФЕНОКСИМИННЫХ КОМПЛЕКСАХ ХЛОРИДА ТИТАНА

Руппель Е.И., Иванчев С.С.

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
lvanchev@SM2270.spb.edu

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – это материал, который существенно отличается по реологическому поведению, методам переработки, прочностным и модульным характеристикам от простых полиэтиленов [1-3]. Такой набор свойств обусловил применение СВМПЭ в самых различных областях техники, в том числе в военно-промышленном комплексе (бронезилеты, каски и т.д.), машиностроении, ортопедии и хирургии, электронике, химическом машиностроении, создании спортивного оборудования.

Разработка в конце 80-х годов прошлого столетия фирмой DSM (Голландия) метода гель-технологии переработки СВМПЭ в особо прочные и особо модульные волокна привлек внимание к производству СВМПЭ, увеличению потребности его для новой техники. Однако сложная технология реализации, низкая производительность и низкая экономичность способствовала сохранению актуальности проблемы совершенствования и технологии получения СВМПЭ и переработки его в изделия.

В течение двух последних десятилетий группой Голландских исследователей (Джейл, Смит, Лемстра, Шанци, Рас-тоги [4-6, 12-14]), а также наших исследователей (Бакеев, Озерин, Чвалун, Иванчев [7-9]) было сформулировано научное направление исследований по разработке технологии твердофазной переработки СВМПЭ в высокопрочные и высокомолекулярные изделия. Физическая основа такого подхода базировалась на совершенствовании технологии получения реакторного порошка (РП) СВМПЭ с получением особой морфологии полимера, способного к твердофазной переработке в пленочные или волоконные изделия со сверхвысокой прочностью и модулем.

В предлагаемом нами сообщении мы хотим представить один из разработанных нами приемов совершенствования полимеризации этилена с образованием РП СВМПЭ с особой морфологией и способного к твердофазной переработке.

Вместо применяемых в промышленности катализаторов Циглера-Натта нами были выбраны моноцентровые каталитические системы на основе модифицированных оксиаллильными группами бис (феноксиминных) комплексов хлорида титана различного строения, которые способны самоимобилизоваться в ходе полимеризации. Нами были изучены 19 структур таких катализаторов различного строения (по положению заместителей, длине оксиаллильного фрагмента) [10-11]. Из них была выбрана оптимальная структура, способная к самоимобилизации и сохраняющая «живой» механизм полимеризации. Посредством метода ИК - спектроскопии было установлено, что в образующихся макромолекулах СВМПЭ практически отсутствуют разветвления (не более 1-2 разветвлений на одну макромолекулу). Это приводит к тому, что скорость кристаллизации хотя и снижается, но морфология полимера сохраняется на уровне, что обеспечивает хорошие прочностные и модульные свойства СВМПЭ. Это позволяет нам оптимизировать условия полимеризации, делая их более удобными для технологического использования, чем условия, предложенные группой Rastogi [12-14]. В итоге нами были достигнуты прочностные и модульные характеристики по данной технологии 2,5 ГПа и 130-140 ГПа соответственно.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Polyolefins (2nd Ed.) Ed. Cornelia Vasile, Marcel Dekker, New York, Basel, 2000, 41.
2. Kurtz S.M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in total Joint Replacement, El series Acad. Press, 2004, 379.
3. Stein H.L. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Engineered Materials Handbook, ASM Int, 1999, 167-171.
4. Smith P., Lemstra P.J. Brit. Polym. J., 1980, №4 12, 212.
5. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, 26.
6. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.R. Polymer Commun., 1985, 26,258.
7. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин А.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. Высокомолекулярные соединения. 1985, №7 27Б, 538.
8. Селихова И.В., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. Высокомолекулярные соединения, 1992, № 2 34А, 92.
9. Синевич Е.А., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. Высокомолекулярные соединения, 2008, № 8 50А, 1515.
10. Иванчева Н. И., Малинская М. Ю., Олейник И. И., Хайкин С. Я., Иванчев С. С., Толстиков Г. А., Докл. АН, 2007, 417, 213
11. Иванчева Н. И., Бадаев В. К., Свиридова Е. В., Журн.прикл. химии, 2011, 84, 118

12. Talebi S., Duchateau R., S. Rastogi, Kaschta J., Peters G.W.M., Lemstra P.J., *Macromolecules*, 2010, 43, 2780.

13. Yao Y., Jiang S., Rastogi S., *Macromolecules*, 2014, 47, 1371.

14. Romano D., Tops N., Andablo-Reyes E., Ronca S., Rastogi S., *Macromolecules*, 2014, 47, 4750.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕПЛАВА НА СТРУКТУРУ СПЛАВА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ.

Санин В.В.<sup>1</sup>, Аникин Ю.А.<sup>1</sup>, Юхвид В.И.<sup>2</sup>, Филонов М.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.

\*sanin-vitaliy@mail.ru

Для повышения комплекса характеристик современных промышленных сплавов непрерывно ведутся поисковые работы по анализу новых систем легирования и совершенствованию технологии литья. В высоколегированных сплавах легирующие и модифицирующие элементы могут локализоваться и при переплавах оказывать влияние на качество литья.

Поэтому изучение эффектов наследственности, параметров обработки (таких как переплав, перегрев расплава, скорость охлаждения при кристаллизации), наличие нерастворимых примесей (оксиды, интерметаллиды и др.) на формирование структуры и уровень механических свойств промышленных и особенно вновь разрабатываемых сплавов является актуальным в современном литейном производстве

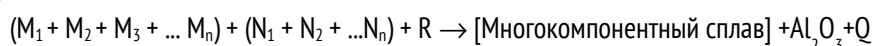
Современное производство литых изделий из высоколегированных сплавов обычно включает стадию получения (формирования) шихтовой заготовки с регламентированным химическим составом и микроструктурой и непосредственно стадию отливки изделий заданной формы. Качество и технология выплавки шихтовых материалов (сплавов для последующей разливки) может оказывать существенное влияние на параметры технологии литья изделий и свойства конечных продуктов. Одним из эффективных направлений в решении проблемы повышения потребительских свойств таких материалов при одновременном снижении энергетических и материальных затрат на их изготовление является разработка комплексной технологии получения литых материалов включающей:

*I* – Синтез литых сплавов с регламентированным химическим составом методом центробежной СВС-металлургии. Использование химической энергии выделяемая в процессе взаимодействия высоко-экзотермических составов термитного типа (режиме горения), делает СВС-металлургию одним из самых энергоэффективных методов получения литых материалов [1].

*II* – Metallургическую обработку (индукционный переплав в вакууме или инертной среде) синтезированных СВС-материалов с последующей заливкой в форму с заданной геометрией. Очевидно, что температурный режим переплава может оказывать существенное влияние на структуру, состав и свойства исходного СВС-сплава. В литературе отсутствуют подобные исследования.

В настоящей работе впервые проведены исследования направленные на изучение взаимосвязи параметров металлургического передела сплава полученного методом СВС-металлургии (без использования печных технологий) на формирование микроструктуры и фазового состава отливок.

В общем виде химическую схему синтеза высоколегированных сплав методом СВС-металлургии можно представить как:



где :  $M_n$  – оксиды Cr, Ni, Co, Nb, W, Mo, Mn и др.;  $N_n$  – неметаллы C, B и др.;

R – металл восстановитель (Al).

Температура горения таких смесей превышает 3000 – 3500 К, что дает возможность получать композиционные материалы и сплавы в литом виде. Короткие времена синтеза (десятки секунд) и защита верхней поверхности слитка оксидным расплавом ( $Al_2O_3$ ) от окисления позволяют проводить синтез в условиях атмосферы, что невозможно осуществить в рамках современных промышленных методов (методы электрометаллургии) получения таких сплавов.

Для исследований был выбран модельный состав на основе Ni высоколегированный Al, Mo, Cr и B (Ni–14,5Mo–4,1Cr–13,6Al–3,1B–1Hf–0,4Mn, вес.%). Для изучения взаимосвязи параметров металлургического передела

СВС-сплава (перегрев расплава) на формирование фазового состава и микроструктуры в работе был использован высоко-температурный измерительный комплекс вязкости металлических расплавов (ВИК-ВМР) методом крутильных колебаний [2].

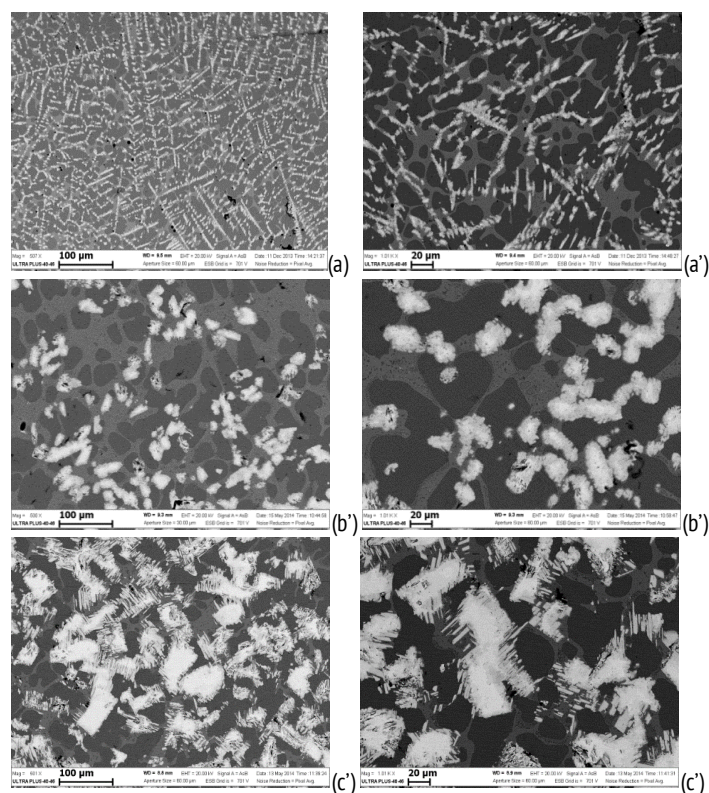


Рис. 1. Микрофотографии структур образцов СВС сплава (а, а') и после его перегрева с перегревом до 1700 (b,b') и 1800 (с, с').

Анализ микроструктуры образцов СВС-сплава (рис. 1а,а') и после его перегрева с перегревом до 1700 (b,b') и 1800 (с, с') свидетельствует, что увеличение температуры "перегрева" расплава приводит к заметному увеличению размера структурных составляющих и изменению их морфологии. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) для всех образцов показал наличие трех фаз NiAl, Ni<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>V<sub>6</sub> и (Mo,Cr)В.

Выделения комплексного борида (Ni<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>V<sub>6</sub>), агрегатированы в виде линейных пластинчатых выделений. По мере повышения температуры плавления из размер меняется с ~10мкм. до ~100мкм а морфология меняется от пластинчатой к облачным скоплениям с равноосной структурой. Очевидно, что такие замены изменения структуры будут оказывать влияние на свойства отлитых изделий. Исходя из полученных значений по изменению вязкости расплава и влиянию температуры расплава на последующее формирование микроструктуры

можно сделать заключение что наиболее рекомендуемым интервалом температур перегрева для исследуемого сплава является 50-100 С, где наблюдается наименьшая деградация исходной мелкозернистой структуры СВС-сплава. Полученные результаты указывают на необходимость проведения системных исследований по созданию базы данных исходных структур для каждой группы сплавов синтезированных методом СВС и исследования их структурной чувствительности на стадии металлургического передела.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yuhvid V.I. High Temperature Liquid-Phase SHS Process: New Directions and Challenges. *J. Non-Ferrous Metallurgy*, 2006, no. 5, pp. 62–78.
2. Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. - М. «МИСиС», 2006. - 328 с

#### СИНТЕЗ БОРИДА АЛЮМИНИЯ AlB<sub>12</sub> В РАСПЛАВЕ KBF<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Свердлов Ю.В.<sup>1</sup>, Суздальцев А.В.<sup>1</sup>, Зайков Ю.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

suzdaltsev\_av@mail.ru

Бориды алюминия являются перспективными функциональными материалами, которые могут применяться в различных отраслях промышленности. Механическая прочность, термическая и химическая стабильность обуславливают перспективы их применения в составе высокотемпературных керамических и композитных материалов. Большое значение сечения поглощения тепловых нейтронов позволяет использовать бориды алюминия в качестве защитных материалов для АЭС. Кроме того, α-AlB<sub>12</sub> является квазиаморфным полупроводником, обладающим эффектом электрической памяти, что может представлять интерес как для дальнейшего развития теории этого класса соединений, так и для использования α-AlB<sub>12</sub> в микроэлектронике [1].

Используемые в настоящее время технологии синтеза боридов алюминия [2] не позволяют обеспечить получение материала высокой степени очистки в больших объемах. В связи с этим, интерес представляет поиск альтернативных методов синтеза боридов, обеспечивающих достаточную производительность и высокое качество продуктов. Одним из возможных методов может являться синтез боридов алюминия с использованием расплавленных солей. Преимуществами данного метода являются низкая температура синтеза, использование дешевого и доступного сырья, а также возможность регулирования параметров процесса для получения того или иного целевого продукта.

В данной работе методами вольтамперометрии, потенциостатического и гальваностатического электролиза исследована возможность получения  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> в расплавленной системе KBF<sub>4</sub>-(5 мас.%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 650-700 °С.

Эксперименты проводились в открытой трехэлектродной ячейке из плотного графита. Анодом служил графитовый тигель, катодом – стержень из спектрально-чистого углерода. В качестве электрода сравнения использовался газовый углеродный электрод [3]. Электрохимические измерения были выполнены при помощи потенциостата-гальваностата AutoLAB 302N и ПО Nova 1.10 (Eco Chemie, Netherlands). Режимы электролиза (ток, потенциал) были выбраны на основании кинетических параметров вольтамперограмм. Полученные катодные осадки были проанализированы методом РФА.

После электролиза расплава в гальваностатическом режиме ( $I = -1$  А,  $t = 2$  часа) на катоде образовался толстый (около 3 мм) слой коричнево-черного плотного осадка, содержащего  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub> по данным РФА.

Толщина осадка на катоде после электролиза расплава в потенциостатическом режиме ( $E = -1.07$  В,  $t = 24$  часа) составила 0.3–0.6 мм. Идентификация была затруднена в связи с малым количеством продукта и присутствием остатков застывшего электролита.

Полученные экспериментальные данные будут использованы для дальнейших исследований в данной области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голикова О.А. Успехи физических наук, 1989, 158, 581–604.
2. Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.Н., Неронов В.А. Методы получения боридов алюминия и магния // Интерэкспо ГЕО-Сибирь, 2007, № 1, с.109 – 112.
3. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Электрохимия, 2012, 48, 1251–1263.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ МЕТОДОМ ГИБРИДНОГО SPS/FAST

Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Осин И.В.

Всероссийский институт авиационных материалов, г. Москва, Россия

os1981@list.ru

Для изготовления изделий авиационной техники нового поколения, работающих в экстремальных условиях, наиболее перспективными являются системы на основе тугоплавких порошков ZrB<sub>2</sub> и HfB<sub>2</sub>. Для получения материалов с повышенными физико-механическими характеристиками и плотностями близкими к теоретическим необходимо применение новых методов спекания тугоплавких порошков.

Успешно введенная в эксплуатацию в ВИАМ установка искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS), известное также как спекание в электрическом поле (Field-Assisted Sintering Technology, FAST) позволяет проводить консолидацию тугоплавких порошков в следующих режимах:

Искровое плазменное спекание (SPS/FAST);

Спекание в режиме индукционного нагрева;

Спекание в режиме гибридного спекания (одновременно индукционный нагрев и SPS/FAST).

Было установлено, что спекание образцов системы HfB<sub>2</sub>-SiC только в режиме SPS/FAST или индукционного нагрева при  $u_{нагр}=100$ ОС/мин не позволяет получать образцы требуемого качества. Показано, что относительный перепад плотности образцов с диаметром  $\varnothing=100$ мм при спекании в режиме гибридного спекания не превышает 2,4%.

Визуальный осмотр полученных образцов показал, что в режиме гибридного спекания на их поверхности прослеживается четкая граница раздела, являющаяся, по всей видимости, результатом различия температурных режимов спекания периферийной и центральной частей образцов. Данное обстоятельство требует проведения дополнительных экспериментов, направленных на определение температурных полей по объему прессформы при спекании тугоплавких порошков с различным значением электросопротивления, и будет являться целью будущих исследований.

Испытания керамического композиционного материала на окислительную стойкость проводили в атмосфере «спокойного воздуха» при температуре  $T=1800^{\circ}\text{C}$  в камерной высокотемпературной печи Nabertherm HT 16/18 с нагревателями из дисилицида молибдена, а также в струе кислород-пропановой горелки при температурах до  $2400^{\circ}\text{C}$ .

Установлено, что полученные образцы системы  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  при температуре  $T \geq 1800^{\circ}\text{C}$  обладают высокой окислительной стойкостью и являются перспективными для дальнейших исследований применительно к изделиям авиационной техники.

### СРАВНЕНИЕ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ КЛАССА «ИСТИННЫЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ»

В.Н. Страполова<sup>1,2</sup>, Е.В. Юртов<sup>2</sup>, А.Г. Мурадова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО «Композит», РФ, 141070, Московская область, г. Королев,  
otdel0654@gmail.com

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, nanomaterial@mail.ru

Терморегулирующие покрытия (ТРП) на внешней поверхности космического аппарата предназначаются для поддержания определенного теплового режима объекта за счет установления баланса между энергией, поглощаемой из окружающей среды, а также выделяемой внутренними источниками теплоты, и энергией, излучаемой его поверхностью в окружающую среду. ТРП принято характеризовать двумя основными оптическими параметрами: коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_s$  и коэффициент теплового излучения (черноты)  $\epsilon$ .

Оптические свойства материалов, в том числе лакокрасочных, характеризуются параметрами, которые можно получить непосредственным измерением [1]. К таким параметрам относятся коэффициенты отражения  $\rho$ , пропускания  $\tau$ , поглощения  $\alpha$ . Эти коэффициенты связаны между собой следующим выражением:

$$\alpha + \tau + \rho = 1$$

ТРП относятся к высоконаполненным лакокрасочным покрытиям (ЛКП), толщина покрытия составляет не ниже 60 – 80 мкм, поэтому коэффициентом пропускания  $\tau$  можно пренебречь и выражение будет иметь вид:

$$\alpha + \rho = 1$$

Изменение коэффициента  $\alpha_s$  ТРП приводит к нарушению теплового режима КА, росту температуры элементов конструкции с пассивным терморегулированием, что приводит к снижению технико-экономических характеристик изделия. Это вынуждает разработчиков системы обеспечения теплового режима изделий ужесточать требования к разрабатываемым ТРП.

Наноматериалы, тальк, слюда, асбест, бентонит, с давних пор применяют в составе лакокрасочных покрытий (ЛКП) в качестве наполнителей. Главная идея использования наноматериалов состоит в том, чтобы применять их в качестве добавок, способных значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики ЛКП [2]. Разработка ТРП нового поколения с применением наночастиц является только малой частью возможного применения нанотехнологий в космической отрасли. Лакокрасочные ТРП, являются наиболее технологичными и ремонтпригодными покрытиями.

Проведена оценка оптических коэффициентов трех черных лакокрасочных покрытий класса «истинный поглотитель», разработанных в ОАО «Композит»: покрытие №1 - ТРП на основе амидосодержащей акриловой смолы и черного термостойкого пигмента с наночастицами оксида железа [3], покрытие №2 - ТРП на основе жидкого стекла и магнетита [4], покрытие №3 - ТРП на основе фторопаластового полимера и сажи. На рисунке 1 представлена зависимость коэффициент отражения -  $\rho(\lambda)$ , полученная с помощью спектрофотометра Cary 500 в диапазоне  $200 \div 2500$  нм. На рисунке 2 представлена зависимость коэффициент отражения -  $\rho(\lambda)$  полученная с помощью ИК-спектрофотометрической установки ДП-803 в диапазоне  $2,5 \div 24$  мкм.

Коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий: ПК №1 -  $\alpha_s = 0,978$ , ПК №2 -  $\alpha_s = 0,960$ , ПК №3 -  $\alpha_s = 0,920$ .

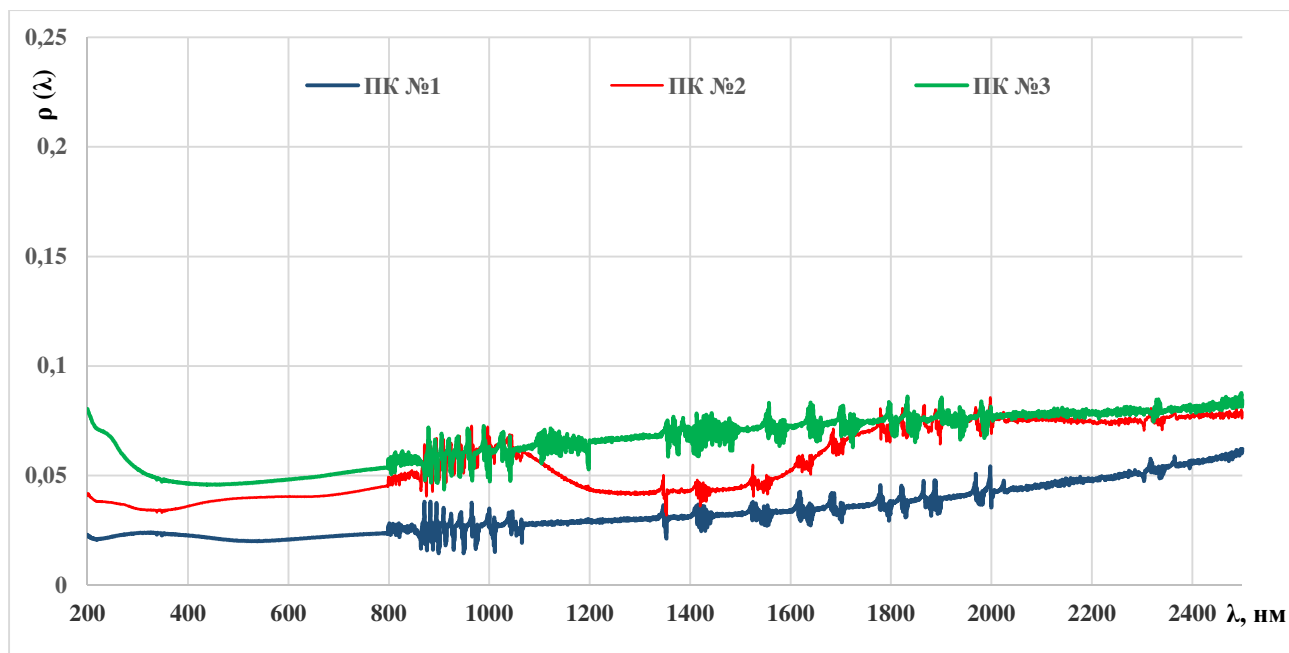


Рис. 1 Значения коэффициента отражения  $\rho(\lambda)$  черных покрытий в зависимости от длины волны в интервале 200 – 2500 нм.

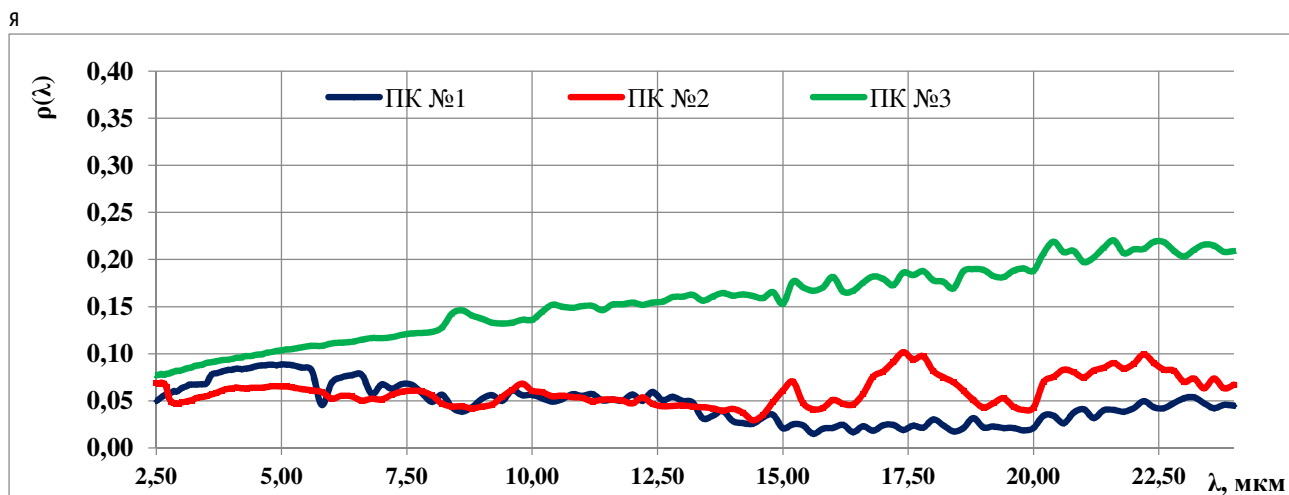


Рис. 2 Значения коэффициента отражения  $\rho(\lambda)$  черных покрытий в зависимости от длины волны в интервале 2,5 – 24 мкм

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ицко, М.М. Середенко; под общей редакцией Э.Ф. Ицко. – С-Пб.: Профессия, 2010.
2. Калининская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2011
3. Страполова В.Н., Киселева Л.В., Токарь С.В., Юртов Е.В., Мурадова А.Г. «Терморегулирующее покрытие» // Патент на изобретение № RU 2524384.
4. Страполова В.Н., Пучков Г.В., Киселева Л.В. «Терморегулирующее покрытие на основе неорганического связующего класса «истинный поглотитель» // Заявка на патент № 2014117601 от 29.04.2014.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПЛАВ Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>: ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Строганова Т.С., Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И.

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

В настоящее время ведется активная работа по созданию новых высокожаропрочных сплавов, способных работать длительное время при температурах 1700-1900°C. Одним из возможных путей достижения этого является разработка, совершенствование структуры, оптимизация состава нового поколения жаропрочных сплавов с направленной столбчатой структурой. Как известно, механические свойства сплава определяются, прежде всего, химическим составом, структурой и стабильностью фаз. Следовательно, исследование структурно-фазового состояния и его эволюции под воздействием внешних условий является одним из ключевых этапов создания новых сплавов.

Работа посвящена исследованию влияния легирующих элементов, скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и механические характеристики литых сплавов на основе системы Nb-Si.

Образцы сплава на основе системы Nb-Nb<sub>5</sub>Si, близкого по составу к эвтектическому, сложно легированного элементами IV- VI в групп и редкоземельными, получали методом направленной кристаллизации. В качестве метода получения исходного материала, а именно, сплавление компонентов, использовали индукционную плавку во взвешенном состоянии в атмосфере аргона. Диапазон скоростей кристаллизации составил 1,25 – 10 мм/мин.

На основании рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов можно сделать заключение, что структура Nb-Si сплавов состоит из двух основных составляющих – твердого раствора на основе ниобия (белая область) – вязкой составляющей и твердого раствора на основе интерметаллида Nb<sub>5</sub>Si и Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (серая область) – прочной составляющей. При сравнении диффрактограмм не обнаружено различий в фазовом составе образцов, полученных с разными скоростями кристаллизации. Направленная микроструктура представляет собой конгломерат эвтектических ячеек, вытянутых вдоль направления роста. Как следует из рисунка 1 с повышением скорости кристаллизации с 1,25 до 10 мм/мин была обнаружена общая закономерность, а именно, микроструктура становится более дисперсной: уменьшается толщина и расстояние между пластинами силицида Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Кроме того, эвтектические колонии становятся более узкими, и их средний диаметр уменьшается в 2 раза с 122 до 56 мкм.

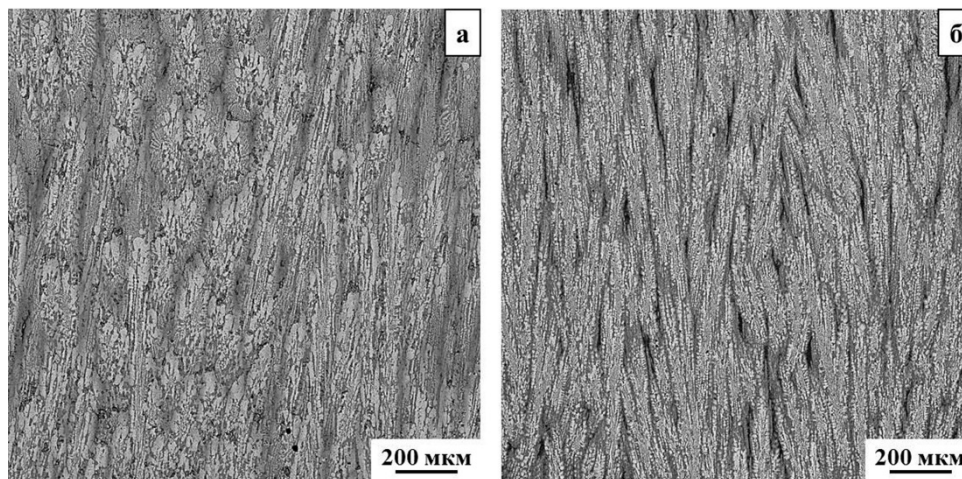


Рисунок 1 – Ячеистая микроструктура сечения образца сплава вдоль направления роста при скоростях кристаллизации: а – 1,25 мм/мин; б – 10 мм/мин.

В ниобиевом твердом растворе в основном растворяются молибден, титан, хром и алюминий, тогда как в интерметаллиде Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в порядке уменьшения растворимости располагаются титан, цирконий, гафний, а в интерметаллиде Nb<sub>5</sub>Si растворяются титан, молибден, цирконий, гафний и хром также в порядке уменьшения растворимости. Установлено, что распределение легирующих элементов между фазами не зависит от скорости кристаллизации. Испытания на кратковременную прочность на изгиб были проведены при 1300°C в атмосфере высокочистого аргона. Средние значения предела прочности возрастают с 925 до 1224 МПа по мере увеличения скорости кристаллизации с 1,25 до 10,00 мм/мин. На рисунке 2 приведена продольная микроструктура разрушенного образца после испытания на изгиб.



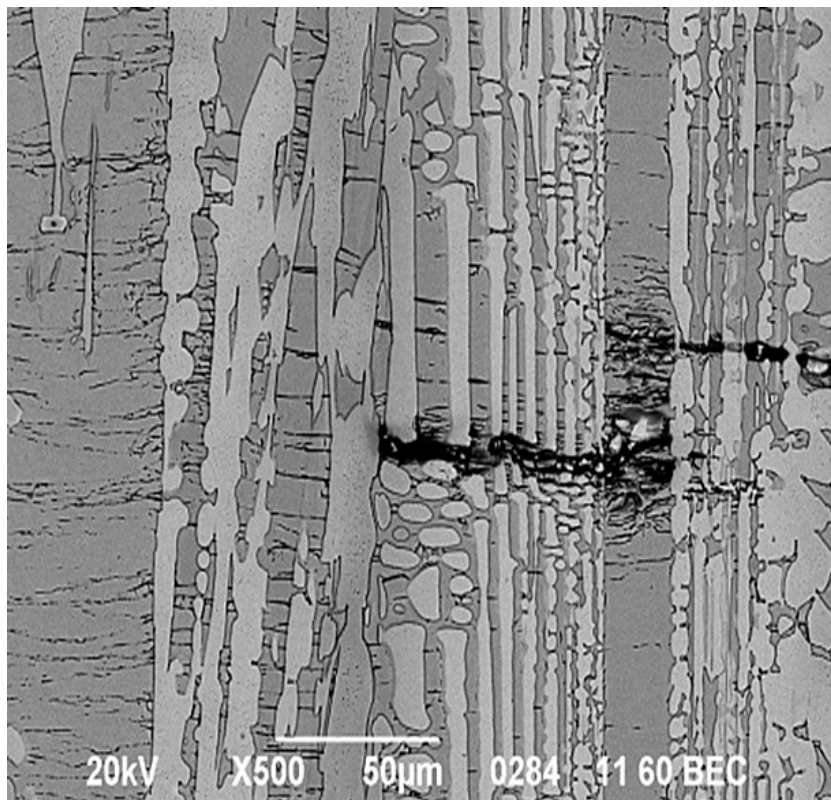


Рисунок 2 – Продольная микроструктура разрушенного образца при 1300°C

Типичным является многочисленное растрескивание хрупких пластин интерметаллидов, поскольку они воспринимают основную нагрузку при нагружении. Даже при большом количестве возникших трещин образец сплава разрушается не так легко, поскольку армирующие элементы затрудняют рост трещин, а вязкая матрица останавливает их распространение.

### ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКОЛИСТОВОЙ ТРИП – СТАЛИ ВНС 9-Ш ПРИ СТАТИЧЕСКОМ РАСТЯЖЕНИИ

В.Ф.Терентьев<sup>1</sup>, А.К. Слизов<sup>2</sup>, Д.В. Просвирнин<sup>1</sup>, В.П.Сиротинкин<sup>1</sup>, А.А. Ашмарин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Камов», Люберцы Московской обл., 140007, Россия

imetran@yandex.ru

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по изменению механических свойств стали ВНС 9-Ш в зависимости от скорости деформирования, а на рис. 2 результаты рентгеноструктурного анализа фазового состава этой стали также от скорости деформирования.

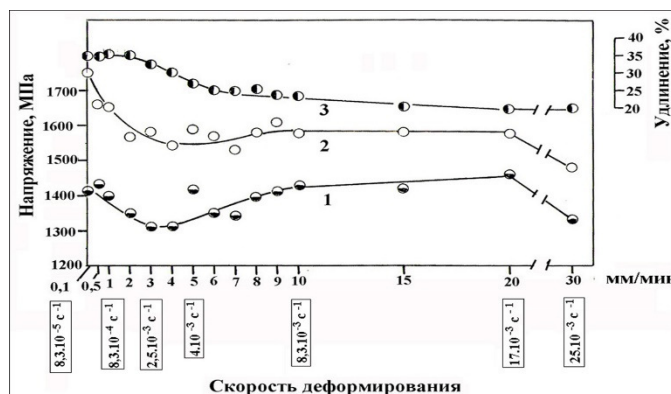


Рис. 1. Изменение механических свойств трип – стали ВНС 9 – Ш в зависимости от скорости деформации: 1 -  $\sigma_t$ ; 2 -  $\sigma_b$ ; 3 -  $\delta$ .

Из рис. 1 видно, что максимальные прочностные и пластические свойства ( $\sigma_t$ ,  $\sigma_b$  и  $\delta$ ) наблюдаются при минимальной скорости деформации 0,1 мм/мин, что, безусловно, связано с проявлением трип – эффекта. Затем, вплоть до интервала скоростей деформации 3 мм/мин – 5 мм/мин наблюдается снижение прочностных механических характеристики менее значительное снижение пластичности. Это происходит за счет снижения влияния трип – эффекта в этом интервале скоростей деформирования. При дальнейшем увеличении скоростей деформирования от 5 мм/мин до 20 мм/мин прочностные характеристики ( $\sigma_t$  и  $\sigma_b$ ) начинают возрастать, хотя и не достигают значений, полученных при деформировании со скоростью 0,1 мм / мин. При этом относительное удлинение непрерывно снижается. По – видимому, основной механизм деформационного упрочнения при этих скоростях деформации связан не с трип – эффектом, а определяется повышением плотности дислокаций в аустените, хотя образование некоторого количество мартенсита деформации еще происходит. В интервале скоростей 20 - 30 мм / мин вновь происходит снижение прочностных характеристик при незначительном снижении пластичности.

На рис. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа влияния скорости деформирования на содержание аустенита в структуре стали ВНС 9-Ш после разрушения. Видно, что во всем исследованном диапазоне скоростей деформирования после статического растяжения образцов из стали ВНС 9-Ш количество аустенита по сравнению с исходным состоянием (50%) возрастает. Минимальный процент аустенита в структуре трип – стали ВНС 9-Ш в интервале до скоростей от 0, 1 до 3 мм / мин можно объяснить интенсивным проявлением трип – эффекта. Затем происходит постепенное увеличение количества аустенита в интервале скоростей 5 – 30 мм / мин, при некотором увеличении прочностных характеристик и снижении пластичности. Повышение прочностных свойств при предварительной деформации с одновременным понижением пластичности характерно для метастабильных аустенитно - мартенситных сталей, у которых трип – эффект не наблюдается, а образование мартенсита деформации происходит менее интенсивно, чем в трип - сталях. В нашем случае происходит незначительное понижение пластичности с ростом скорости деформирования, что свидетельствует о деформационном упрочнении за счет повышения плотности дислокаций в аустените и меньшем трип - эффекте при высоких скоростях деформирования. Для более глубокого анализа влияния скорости деформирования на структурные изменения в трип – стали требуется постановка специальных исследований по изучению дислокационных структур.

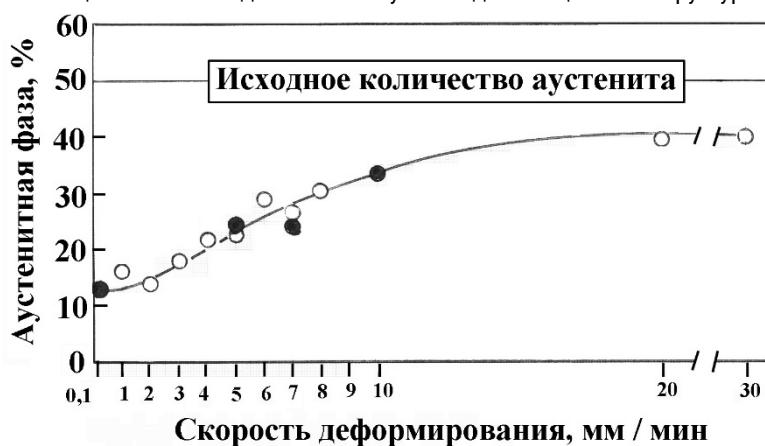


Рис. 2. Влияние скорости деформирования при статическом растяжении на количество аустенита в трип – стали ВНС 9 – Ш: светлые кружочки, результаты, полученные на аппарате «SIMADZU» XRD-6000, а черные – Rigaku.

Получена нелинейная зависимость изменения механических свойств при статическом растяжении от скорости деформирования тонколистовой трип – стали ВНС 9 – Ш в интервале от 0,1 до 30 мм /мин. Максимальное проявление трип – эффекта и получение повышенных прочностных и пластических характеристик наблюдается при скоростях деформирования 0, 1 – 2 мм / мин, при которых рентгеноструктурными исследованиями обнаружено минимальное количество аустенита в образцах после разрушения (от исходного содержания 50% до 13%), в основном за счет образования дополнительного мартенсита деформации. Затем при больших скоростях деформирования наблюдается снижение трип - эффекта.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 12-08-00221

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева Л.Е., Баев А.С., Буржанов А.А. и др. Механизм усталостного разрушения трип – стали при воздействии циклических нагрузок // Деформация и разрушение материалов, 2009, №12, с. 25 – 26.
2. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталостная прочность высоколегированных коррозионно – стойких трип – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 5, с. 2 – 11.
3. Терентьев В.Ф., Петухов А.Н. Усталость высокопрочных металлических материалов. – М.:ИМЕТ РАН – ЦИАМ, 2013. – 515 с.
4. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В., Кораблева С.А., Ашмарин А.А. Исследование усталостных свойств материала торсионов несущих винтов вертолетов до и после эксплуатации // Деформация и разрушение материалов, 2013, № 5, с. 18-24
5. Терентьев В.Ф., Бецофен С.Я., Кораблева С.А. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Ашмарин А.А. Анализ структурных изменений трип трип – стали ВНС 9 – Ш при циклическом деформировании // Деформация и разрушение материалов, 2013, № 6, с. 16 – 20.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ТРИП – СТАЛИ ВНС 9-Ш В ПРОЦЕССЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

В.Ф.Терентьев<sup>1</sup>, А.К. Слизов<sup>2</sup>, Д.В. Просвирнин<sup>1</sup>, В.П.Сиротинкин<sup>1</sup>, А.А. Ашмарин<sup>1</sup>, Ковалева Е.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Камов», Люберцы Московской обл., 140007, Россия

imetran@yandex.ru

Для исследования структурных изменений в стали ВНС 9-Ш при циклическом деформировании использовалась партия материал, у которой в исходном состоянии было 60% аустенита и 40% мартенсита. Материал имел следующие механические свойства:  $\sigma_b = 1537$  МПа;  $\sigma_T = 1305$  МПа ( $\sigma_{0,2} = 784$  МПа);  $\delta = 53\%$ . Важной особенностью стали ВНС 9-Ш является наличие на кривой статического растяжения сравнительно большой микропластической деформация  $\epsilon_m$  до появления зуба текучести, достигающей ~ 1% и поэтому значения условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  значительно меньше значений физического предела текучести  $\sigma_T$ .

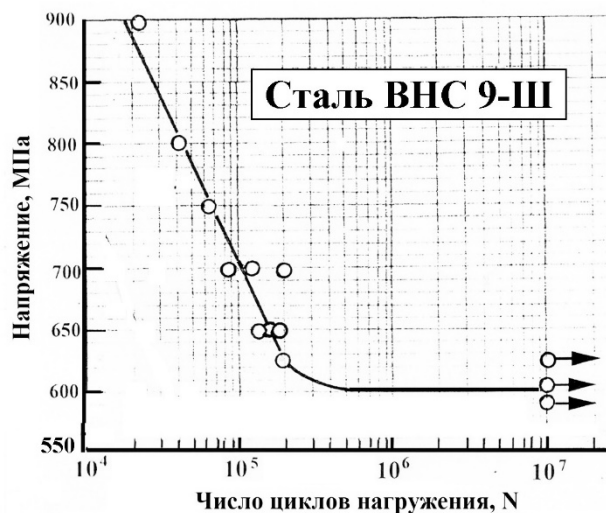


Рис. 3. Кривая усталости образцов из трип – стали ВНС 9-Ш.

На рис. 3 представлена кривая усталости образцов из трип – стали ВНС 9-Ш.

Следует отметить, что вся кривая усталости построена с использованием интервала максимальных циклических напряжений, меньших физического предела текучести, и дополнительного прироста мартенсита деформации при циклической деформации может быть осуществлен только за счет накопления микропластической деформации. Также, чтобы понять закономерности образования дополнительного количества мартенсита деформации в трип – стали при различном уровне циклических нагрузок необходимо принять во внимание то, что долговечность до разрушения металла определяется временем до зарождения усталостной трещины и временем ее распространения. В нашем случае, максимальное увеличение содержания мартенсита в структуре стали ВНС – 9Ш наблюдается при циклических напряжениях 750 – 800 МПа.

Меньший прирост мартенсита деформации при напряжении 900 МПа связан с тем, что при этом высоком напряжении быстро зарождается усталостная трещина. В этом случае в объеме материала не успевает образоваться достаточного количества дополнительного мартенсита деформации, так как микропластическая деформация в основном наблюдается у вершины распространяющейся трещины. Минимум содержания мартенсита при  $\sigma=700$  МПа связан с тем, что в этом случае

с одной стороны напряжение не столь высоко, чтобы обеспечить достаточно высокий уровень микропластической деформации, а с другой стороны число циклов до разрушения невелико, чтобы обеспечить накопление количества микропластической деформации и значительного увеличения дополнительного количества мартенсита деформации в структуре металла. Увеличение количества циклов до зарождения усталостной трещины при напряжениях 600 – 625 МПа, близких к пределу усталости, способствует дополнительному увеличению содержания мартенсита деформации в структуре трип – стали за счет длительного циклического деформирования (до  $10^7$  циклов нагружения при  $\sigma_{\max} = 600$  МПа.). Однако, при напряжениях меньших предела усталости следует ожидать постепенного снижения уровня содержания мартенсита в трип – стали до исходного значения за счет незначительной микропластической деформации.

Установлено, что в области малоциклового усталости (до  $\sim 10^5$  циклов) количество мартенсита деформации в трип – стали ВНС 9-Ш уменьшается со снижением уровня приложенных циклических напряжений. В переходной области напряжений от малоциклового к многоциклового усталости (при  $N \approx 10^5$  циклов) заметного дополнительного фазового превращения метастабильного аустенита в мартенсит не происходит из – за недостаточности приложенного напряжения и числа циклов до разрушения. 3. При циклическом деформировании на уровне предела выносливости на базе  $10^7$  циклов количество мартенсита деформации вновь возрастает, что связано с наличием микропластической деформации и длительностью приложения циклической нагрузки. При деформировании ниже предела выносливости количество мартенсита деформации в структуре стали ВНС 9-Ш снижается за счет незначительной микропластической деформации.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 12-08-00221

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева Л.Е., Баев А.С., Буржанов А.А. и др. Механизм усталостного разрушения трип – стали при воздействии циклических нагрузок // Деформация и разрушение материалов, 2009, №12, с. 25 – 26.
2. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталостная прочность высоколегированных коррозионно – стойких трип – сталей (обзор) // Деформация и разрушение материалов, 2012, № 5, с. 2 – 11.
3. Терентьев В.Ф., Петухов А.Н. Усталость высокопрочных металлических материалов. – М.:ИМЕТ РАН – ЦИАМ, 2013. – 515 с.
4. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В., Кораблева С.А., Ашмарин А.А. Исследование усталостных свойств материала торсионов несущих винтов вертолетов до и после эксплуатации // Деформация и разрушение материалов, 2013, № 5, С. 18-24
5. Терентьев В.Ф., Бецофен С.Я., Кораблева С.А.Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Ашмарин А.А. Анализ структурных изменений трип трип – стали ВНС 9 – Ш при циклическом деформировании // Деформация и разрушение материалов, 2013, № 6, С. 16 – 20.

### СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ ХОЛОДНОКАТАНЫХ ЛИСТОВ ИЗ В-ТИТАНОВОГО СПЛАВА МАРКИ ТС6.

Тихонова А.М., Шаболдо О.П.

ОАО «Центральный научно-исследовательский институт материалов»,

г. Санкт-Петербург, Россия

lab\_123@mail.ru

Важнейшими преимуществами  $\beta$ -сплавов титана перед другими конструкционными материалами являются их высокие прочностные свойства в сочетании с высокой коррозионной стойкостью и хорошая деформируемость при комнатной температуре. Эти характеристики имеют большое значение в таких отраслях техники, как авиастроение, ракетостроение, судостроение и транспортное машиностроение.

Данное исследование направлено на совершенствование термической обработки холоднокатаных листов из сплава ТС6 толщиной 4,6 мм, прокатанных со степенью суммарной деформации 50%, с целью получения максимальной прочности и удовлетворительной пластичности.

Стандартная технология термомеханического упрочнения сплава ТС6 предусматривает вакуумный отжиг холоднокатаных листов при температуре 800°C и последующее старение. Наши исследования показали, что в результате такого отжига в сплаве формируется достаточно равномерная рекристаллизованная структура с размером зерна  $d_{cp} \approx 60$  мкм и следующим комплексом свойств  $\sigma_b^{изг} \leq 1600$  МПа и  $dL \geq 6$  мм, что соответствует  $\sigma_b \leq 900$  МПа и  $\delta \geq 10\%$  (при испытаниях использовалась более мягкая схема нагружения из-за ожидаемой низкой пластичности материала). При последующем старении такого листа при температуре 480°C упрочнение идет очень вяло и предел прочности материала повышается только после 30-50 часов старения до  $\sigma_b^{изг} \approx 1900$  МПа,  $dL \approx 1,5$  мм. При такой схеме упрочнения распад  $\beta$ -фазы идет равномерно,

но около границ зерен образуются белые оторочки, в которых не происходит распад  $\beta$ -фазы. Именно эти зоны являются причиной низкого уровня прочности металла.

Понижение температуры вакуумного отжига листов до  $750^{\circ}\text{C}$  приводит к получению неоднородной структуры, включающей зерна с  $d_{\text{cp}} \approx 40$  мкм и области, в которых рекристаллизация не произошла. После старения при температуре  $480^{\circ}\text{C}$  продолжительностью 20 ч достигается уровень прочности  $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} \geq 2200$  МПа и пластичности  $dL \geq 2$  мм. Структура имеет участки рекристаллизованных зерен и участки деформированных полос, что приводит к нестабильности механических свойств. Только после старения в течение 50-ти часов распад проходит во всём объеме образца.

При вакуумном отжиге листов при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  сохраняется деформированная полигонизованная структура с вытянутыми зёрнами. В результате старения при температуре  $480^{\circ}\text{C}$  продолжительностью 20 ч. уровень прочности достигает  $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} \geq 2600$  МПа и пластичности  $dL \geq 3$  мм, процесс распад  $\beta$ -фазы идет равномерно по всему объёму металла.

Было также исследовано старение холоднодеформированных листов при температуре  $450^{\circ}\text{C}$  продолжительностью до 15 часов без предварительного отжига. Выделение  $\alpha$ -фазы происходит внутри зерен по линиям скольжения и по границам вытянутых деформированных зёрен. Состаренный материал обладает высокой прочностью  $\sigma_{\text{в}}^{\text{изг}} \geq 2500$  МПа, но очень низкой пластичностью, поэтому во избежание высокой хрупкости перед старением необходим вакуумный отжиг.

Исходя из полученных результатов, сделан вывод, что при термоупрочнении  $\beta$ -титанового сплава ТС6 целесообразно использовать следующую схему термомеханического упрочнения листов: холодная прокатка со степенью суммарной деформации 50% на последней стадии производства, полигонизационный отжиг при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  и старение при температуре  $480^{\circ}\text{C}$ .

#### **ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ КЛАССА «СОЛНЕЧНЫЙ ОТРАЖАТЕЛЬ»**

Токарь С.В., Григорьевский А.В., Киселева Л.В., Крашениников А.И.

ОАО «Композит»

Московский Государственный Университет Приборостроения и Информатики

Sergey.V.Tokar@gmail.com

Условия эксплуатации РКТ отличаются большой широтой в части воздействия факторов космического пространства (ФКП). Это определяется орбитами, на которых эксплуатируются КА: околоземная орбита, высокоэллиптическая орбита с захватом радиационных поясов Земли, геостационарная орбита, орбита межпланетного перелета и др. Однако общим является воздействие ионизирующего излучения, которое создает поглощенные дозы от  $10^2$  до  $10^9$  рад в год на поверхности КА, воздействие электромагнитного излучения Солнца, влияние вакуума и температуры, изменяющейся в пределах от  $-150$  до  $+150^{\circ}\text{C}$ . При эксплуатации КА из-за их конструктивных особенностей возникают нежелательные побочные явления, связанные с воздействием ФКП, как, например, электризация и образование собственной внешней атмосферы вокруг изделия.

ТРП КА являются элементами пассивной или активной системы терморегулирования аппаратов и наносятся на внешние поверхности и элементы его конструкции.

К терморегулирующим покрытиям КА с длительным сроком активного существования предъявляются следующие требования (кроме технологических типа хорошая укрывистость, адгезия и др.):

- стабильность коэффициента  $\alpha_s$  в условиях эксплуатации при воздействии повреждающих ФКП и термоциклирования;

- низкий уровень газовыделения (по ГОСТ Р 50109)  $\Delta m/m \leq 1,0\%$ , ЛКВ  $\leq 0,1\%$ ;

- низкое удельное объёмное электрическое сопротивление ( $\rho_v \leq 10^6$  Ом\*м) для покрытий КА с орбитами в радиационных поясах земли (РПЗ).

В настоящее время для КА, функционирующих на ГСО и ВЭО, применяются ТРП, обеспечивающие стабильные оптические характеристики в течении 5-7 лет и обладающие большим газовыделением и высоким удельным объёмным электрическим сопротивлением.

Вновь разработанное ТРП лишено вышеуказанных недостатков, и обладает высокой радиационной стойкостью при длительных сроках эксплуатации КА 15 и более лет. В результате проведенных исследований и испытаний было разработано радиационно-стойкое ТРП ЭКОМ-ЖС-2 класса «солнечный отражатель» со следующими характеристиками:

- толщина покрытия - 120-210 мкм;

- адгезия к подложке из сплава АМгб: по ГОСТ15140 – 2 балла, по методу отрыва, не менее 12 МПа;
- начальный коэффициент поглощения солнечного излучения  $\alpha_{s0} \leq 0,10$ ;
- начальный коэффициент излучения  $\epsilon_0 > 0,93$ ;
- исходное удельное объёмное сопротивление  $\rho_v \leq 5 \cdot 10^5$  Ом·жм;
- газовыделение РПМ (реальная потеря массы) - 0,08 ЛКВ - 0,02;
- температурный диапазон эксплуатации от -150 до +150 Т, °С
- изменение коэффициента поглощения при эксплуатации в течение 15 лет на ГСО  $\Delta\alpha_s \leq 0,22$  (оценка);
- изменение коэффициента поглощения при эксплуатации в течение 15 лет на НОО  $\Delta\alpha_s \leq 0,02$  (оценка).

Выводы.

Разработанное терморегулирующее покрытие класса «солнечные отражатели», обладает антистатическими, стабильными оптическими характеристиками и газовыделением.

Радиационно-стойкое ТРП на основе эмалевой композиции ЭКОМ-ЖС-2 может быть рекомендовано к применению на внешних поверхностях узлов из алюминиевых сплавов типа АМгб систем пассивного и активного терморегулирования КА с длительными сроками функционирования на радиационно-опасных орбитах.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКИ И УПРОЧНЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ЛЕНТ ИЗ БЕТА-ТИТАНОВОГО СПЛАВА МАРКИ ТС6**

Филиппова Н.А., Шаболдо О.П.

ОАО «Центральный научно-исследовательский институт материалов»,

г. Санкт-Петербург, Россия

lab\_123@mail.ru

Разработанный ОАО «ЦНИИМ» высокопрочный бета-титановый сплав марки ТС6 обладает хорошей деформируемостью при волочении и холодной прокатке, эффективно упрочняется методами термомеханической обработки, что позволяет обеспечить высокую прочность ( $\sigma_v \geq 1500$  МПа) и удовлетворительную пластичность ( $\delta = 4 - 5\%$ ) [1].

Тонкая лента из высокопрочного  $\beta$ -сплава титана необходима для изготовления высокоэффективных демпфирующих систем гашения вибрационных и ударных нагрузок в различных оптико – электронных и других приборах аэрокосмической и авиационной техники. В настоящее время способ изготовления листов толщиной до 1 мм на последних этапах производства включает в себя холодную прокатку с фиксированной степенью суммарной деформации (~50%) с промежуточными отжигами при температуре 800°С. Отжиги обеспечивают снятие наклепа за счет прохождения процесса рекристаллизации и формирование однофазной структуры.

Однако при промежуточном отжиге листов тонких сечений ( $h \leq 1,5$  мм) в вакуумной печи при температурах выше  $T_{пп} = 780^\circ\text{C}$  наблюдается рост зерен до 85 мкм. Известно [2], что высокая технологичность  $\beta$ -титановых сплавов в деформированном состоянии и благоприятное сочетание прочностных и пластических характеристик в упрочнённом состоянии обеспечиваются формированием мелкозернистой рекристаллизованной структуры. Целью данной работы является определение температуры промежуточных отжигов для получения тонких лент с однородной мелкозернистой структурой и отработка режимов их термомеханического упрочнения.

Исследованы структура и свойства нагартованных тонких лент толщиной 0,15-0,23 мм в деформированном, рекристаллизованном и термомеханически упрочненном состояниях. По результатам микроструктурных исследований определены режимы промежуточных отжигов, обеспечивающие протекание первичной рекристаллизации без перехода в собирательную. Установлено, что проведение промежуточных отжигов в интервале температур (650-700°С) позволяет получить однородную мелкозернистую рекристаллизованную структуру ( $d = 20-25$  мкм) и обеспечивает достаточный для последующей деформации уровень пластичности. Снижение температуры отжига ниже указанных температур приводит к растрескиванию кромок металла во время прокатки.

Исследованы свойства лент со степенями деформации  $\epsilon = 25-50\%$ , прокатанных из листа толщиной 1,5 мм с промежуточными рекристаллизационными отжигами в интервале температур 650-700°С со степенями деформации до 50% и исследовано влияние режимов старения на эффективность термомеханического упрочнения тонких лент из сплава марки

ТС6. Показана возможность повышения прочностных характеристик сплава до  $\sigma_b \geq 1500-1600$  МПа. На основании проведенных исследований отработаны режимы производства холоднокатаной тонкой ленты с мелкозернистой структурой ( $d = 20-25$  мкм) и обеспечением комплекса свойств: в отожженном состоянии  $\sigma_b \leq 1000$  МПа,  $\delta \geq 10\%$ , в термомеханически упрочненном состоянии  $\sigma_b = 1400-1600$  МПа,  $\delta = 3-4\%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаболдо, О.П. Термомеханическое упрочнение титанового  $\beta$ - сплава ТС6 / О.П. Шаболдо, Я.М. Виторский // Вопросы материаловедения.- 2012.- №2(70).-С.45-53.
2. Гордиенко, А.И. Связь параметров зёрненной структуры с механическими свойствами термически упрочненных титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 / А.И. Гордиенко, А.С.Дымовский, И.Ю.Козина // Металловедение и термическая обработка металлов.- 1991. № 2.- С.32-35.

### **ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА И КОЛИЧЕСТВА ПЕРВИЧНОГО КРЕМНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СИЛУМИНОВ**

Цуй Цунлян

Научно-исследовательский институт металлических материалов

Внутренней Монголии, г. Нинбо, Китай

cui-chongliang@ya.ru

Алюминиево-кремниевые сплавы (силумины) – чрезвычайно легкие материалы, обладающие высокой прочностью, хорошей износостойкостью, устойчивостью к коррозии во влажных средах и низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Силумины широко используются в таких отраслях промышленности как машиностроение, авиастроение и электроника.

Технология распылительной формовки позволяет получать силумины с высоким содержанием кремния, которые характеризуются равномерно распределенными кристаллами первичного кремния в получаемом сплаве. Однако износостойкость силумина зависит не только размера зерна, но и от содержания первичного кремния. Поэтому целью данной работы является выявление закономерностей влияния размера зерна и содержания первичного кремния на износостойкость силуминов.

Образцы силуминов с содержанием кремния от 17 до 23 % масс. получали методом распылительной формовки на оборудовании Osprey. Для проведения анализов подготавливали образцы в виде брусков размером 70×14×10 мм. Исследования микроструктуры шлифов и измерение объемного содержания первичного кремния в сплаве проводили методом металлографического анализа на микроскопе Carl Zeiss Imager A2M при увеличениях до 500х. Оценку износостойкости образцов проводили при температуре 180°C и усилии 300Н на стенде SRV-III.

Установлено, что с повышением содержания кремния в шихте с 17 до 23 % масс. увеличивается содержание первичного кремния в сплаве с 43 до 57% об, при этом размер кристаллов возрастает с 4 до 7 мкм. По результатам испытаний образцов на стенде выявлено, что при увеличении содержания первичного кремния в сплаве увеличивается их износостойкость.

### **ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

#### **В СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Al-Mg**

Яковцева О.А., Михайловская А.В., Портной В.К.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», кафедра материаловедения цветных металлов, г. Москва, Россия

yakovtseva@mail.ru

В настоящее время проведено много исследований по изучению сверхпластичности сплавов, однако нет единой теории об основном механизме сверхпластичности, отвечающем за высокую скоростную чувствительность. Нет единого мнения и достоверных данных о том, как зависит вклад разных механизмов от структурных параметров сплавов. При сверхпластической деформации (СПД) действуют те же механизмы деформации, которые наблюдают при ползучести: зернограничное скольжение (ЗГС), диффузионная и дислокационная ползучесть. СПД отличается лишь особым количественным сочетанием и ролью этих известных механизмов деформации, что связано в первую очередь с весьма малым размером зерен. Цель данной работы – исследование динамики изменения зеренной структуры образцов в процессе сверхпластической деформации и определение вклада зернограничного скольжения в общее удлинение при сверхпластической деформации в сплаве типа АМг6 состава Al–6.8%Mg–0,6%Mn–0,25%Cr.

Для исследования использовали листы толщиной 1 мм, полученные в лабораторных условиях. Испытания со ступенчатым изменением скорости деформации проводили при температурах 480 °С – 540 °С с шагом 20 °С. Напряжение течения в сплаве не превышает 25 МПа и уменьшается при увеличении температуры. Оптимальные скорости для испытаний на сверхпластичность в пределах  $1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Были проведены испытания при температуре 520 °С с постоянной скоростью деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (скорость отвечающая максимальной скоростной чувствительности) до разрыва образцов. Напряжение течения при этом 12 МПа, относительное удлинение до разрыва 350 %.

Размер исходного зерна в сплаве равен  $(6,5 \pm 0,3)$  мкм, после деформации размер зерна растёт и достигает  $(11,6 \pm 0,7)$  мкм (рисунок 1). При этом, во время отжига без деформации размер зерна практически не меняется.

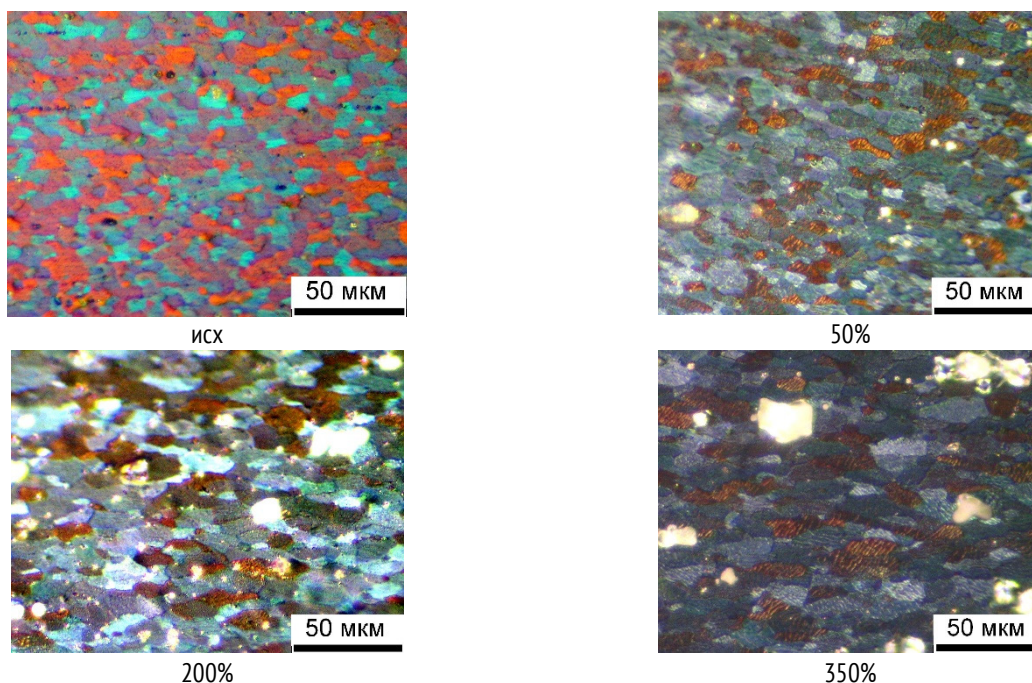
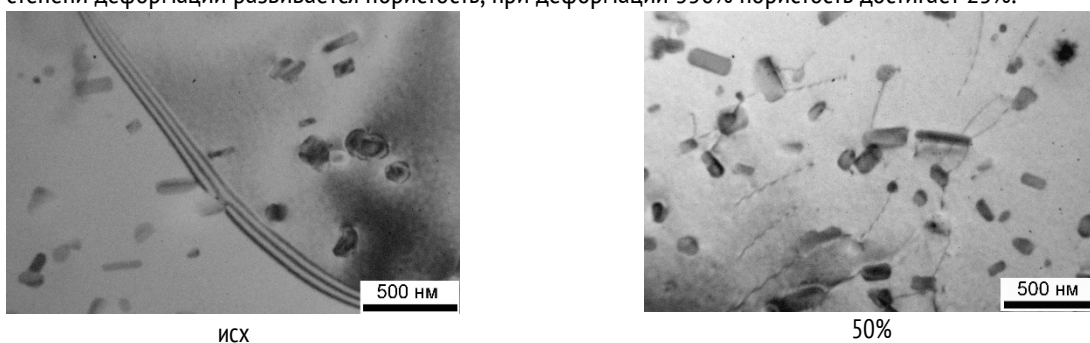


Рисунок 1 – Динамика изменения размера зерна в процессе сверхпластической деформации при температуре 520 °С и скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

При достаточно больших удлинениях начинается деление зерен с образованием поперечных границ, идет динамическая рекристаллизация, что подтверждается анализом дислокационной структуры (рисунок 2). В исходных образцах дислокаций в теле зерен практически не обнаружено, после 50% деформации появляется дислокационная активность, но дислокации расположены хаотично или скапливаются вокруг частиц (рисунок 2). После 100 % деформации количество дислокаций увеличивается, идет интенсивное выстраивание в дислокационные стенки, что говорит о протекании полигонизации и возможности появления субзерен (рисунок 2). После 200 % СПД значительно увеличивается плотность дислокаций. С увеличением степени деформации развивается пористость, при деформации 350% пористость достигает 25%.





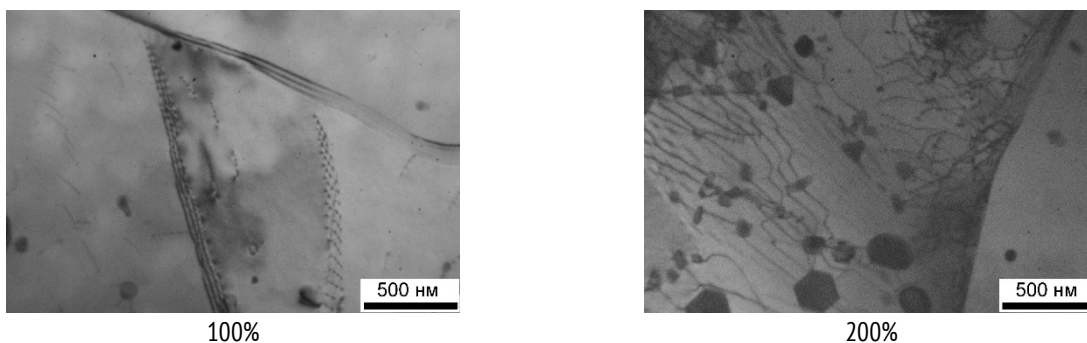


Рисунок 2 – Динамика изменения дислокационной структуры в процессе сверхпластической деформации при температуре 520 °С и скорости деформации  $5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$

Образцы с поверхностными маркерами в виде царапин подвергали последовательной деформации на 0.45, затем увеличивали степень деформации до 0.7. После СПД поверхность образцов исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Оценивали вклад ЗГС в общую деформацию по смещениям поперечных царапин. Смещения царапин и развороты зерен заметны уже на первых ступенях деформации. При увеличении степени деформации количество смещений увеличивается, царапины смещаются на большую величину. Вклад ЗГС составил 0.02 после деформации 0.45, и 0.01 после 0.7.

Работа выполнена при финансовой поддержке МИНОБРНАУКИ РФ в рамках Государственного задания ВУЗам на 2014-2016 гг.

**СЕКЦИЯ 2. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИКИ.**

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НОВЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ

Артимонова Е.В.<sup>1</sup>, Савинская О.А.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск, Россия

artimonovalena@yandex.ru

Твердоокисные топливные элементы привлекают большое внимание за счет высокой эффективности прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. В последнее время значительное внимание уделяется разработке материалов для создания портативных энергетических установок военного и гражданского назначения. Известно, что нестехиометрические перовскиты на основе кобальтита стронция и бария (BSCF) являются перспективными электродными материалами за счет довольно высоких транспортных характеристик и стабильности структуры в широком диапазоне температур [1]. Однако данные соединения неустойчивы в восстановительной атмосфере и в атмосфере CO<sub>2</sub>, что в свою очередь может негативно влиять на стабильность работы электрода. Для решения данной проблемы необходимым условием является допирование нестехиометрических оксидов высокозарядными катионами в целях увеличения транспортных свойств и стабильности структуры катодных материалов.

Целью работы является синтез, изучение структуры, кислородной проницаемости и лимитирующих стадий кислородного транспорта через керамические мембраны на основе SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> (0<x<0.2) и Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> (BSCFM) (0<x<0.15) перовскитов.

Согласно полученным данным, синтез оксидов состава SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> (0.03<x<0.2) и Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> (0.05<x<0.15) керамическим методом приводит к эндотаксиальному росту наноразмерных доменов упорядоченного двойного перовскита. В работе была исследована стабильность структуры образцов BSCFM в атмосфере кислорода. Полученные данные свидетельствуют, что структура нестехиометрических BSCFM оксидов является более стабильной в сравнении с недопированным образцом, где происходит образование гексагональной фазы.

Исследование кислородной проницаемости керамических мембран состава SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, толщины мембран были проведены в модельном реакторе. В работе было показано, что процесс кислородного транспорта через мембраны состава SrCo<sub>0.8-x</sub>Fe<sub>0.2</sub>W<sub>x</sub>O<sub>3-z</sub> проходит в смешанном режиме, который обусловлен взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода. Исследована стабильность мембранных материалов в атмосфере CO<sub>2</sub>. Показано, что допирование W<sup>+6</sup> приводит к увеличению стабильности кислородных потоков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВПЯМ

Барышников И.Н.

Пермский научно-исследовательский политехнический университет, Научный центр порошкового материаловедения, г. Пермь, Россия  
ivanbin@mail.ru

В основе получения ВПЯМ лежит принцип нанесения слоя вещества металлов на поверхность органической структурообразующей матрицы с последующим спеканием этого слоя и удалением матрицы путем термодеструкции пенополиуретана. В качестве структурообразующей матрицы в ВПЯМ используется открыто-ячеистый ППУ.

Для оптимизации диспергирования металлических порошковых композиций изучены и выделены пять стадий диспергирования при перемешивании порошков из элементов.

Процессы диспергирования, протекающие в вибрационной мельнице «МВ-0,005», при получении порошковых композиций Fe-Cr-Co, на уровне взаимодействия частиц, являются существенно неравновесными и сопровождаются диссипацией подводимой механической энергии на трех уровнях: 1) макроскопическом – за счет сложного вихревого движе-

ния трущихся измельчающих шаров, 2) мезоскопическом – за счет повторяющихся процессов слипания (сварки) и разрушения частиц порошка, 3) микроскопическом – за счет процессов диффузии и изменения дефектной структуры в отдельных частицах порошка.

Для разработки новой технологии применяется порошок высокочистого технического железа.

Состав порошка технического железа: Fe – 81,68; Cr – 16,95; C – 0,004; P – 0,01; Si – 1,1; O – 0,25.

Средний размер исходного технического железа равен 130 мкм. Было произведено измельчение высокочистого технического порошка железа в вибрационной мельнице MB 0,005.

В результате исследований определены следующие показатели: оптимальное время размолла лигатуры- 23 часа, с минимальным размером частиц : 2,39 мкм.

### **ЗАПАСЁННАЯ ЭНЕРГИЯ В ГРАФИТЕ, ОБЛУЧЁННОМ ДО ВЫСОКИХ ФЛЮЕНСОВ НЕЙТРОНОВ**

Е.П. Белан, А.С. Покровский, Д.В. Харьков

АО «ГНЦ НИИАР», Димитровград, Россия (433510, Димитровград – 10)

harkov@niiar.ru

В работе приводятся результаты исследования спектра запасённой энергии образцов графита ГР-280, облучённого до флюенса нейтронов  $5 \div 32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$  при температурах 450 °С и 650 °С. Измерения выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии с постоянной скоростью нагрева 20 °С/мин. в потоке аргона со скоростью 70 мл/мин. Каждый эксперимент включал в себя два ДСК измерения образца до максимальной температуры отжига (1300 °С), выдержку в течении 15 мин. при максимальной температуре между двумя измерениями, а также предварительный нагрев печи (без образца).

В работе установлено, что скорость выхода запасённой энергии, независимо от флюенса нейтронов и температуры облучения, достигает максимума приблизительно при 1100 °С, значение скорости выхода запасённой энергии при данной температуре зависит от параметров облучения и лежит в пределах  $0,35 \div 0,5 \text{ Дж/г}\cdot\text{К}$ .

Величина общей запасённой энергии в образцах, облучённых при температурах 450 °С и 650 °С, выходит на постоянный уровень при флюенсе нейтронов около  $7 \div 15 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ . Предельная величина общей запасённой энергии при температуре облучения 450 °С составляет около 190 Дж/г, а при температуре облучения 650 °С – около 170 Дж/г.

На спектре запасённой энергии образца, облучённого при температуре 450 °С до флюенса нейтронов  $32 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-2}$ , в результате кинетического анализа было выявлено 7 пиков с энергиями активации от 1,95 до 4,03 эВ/атом. Пики могут быть вызваны миграцией моно и дивакансий и эволюцией кластерной структуры облучённого графита.

Результаты работы могут быть использованы при прогнозировании последствий нарушения условий эксплуатации и аварийных ситуаций в современных реакторах с высокой температурой эксплуатации графитовой кладки.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ БРОНЗОВОГО СПЛАВА БРHXK ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВИНТОВЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПРУЖИН СЖАТИЯ**

Беспалов Д.А.<sup>1</sup>, Ремшев Е.Ю.<sup>1</sup>, Кулеш А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>БГТУ «Военмех» им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ОАО «НПП «Пружинный Центр», г. Санкт-Петербург, Россия

danila\_bespalov@mail.ru

Применение сплавов цветных металлов в качестве материала для изготовления упругих элементов нашло широкое распространение в области военной и специальной техники. Применение бронзовых сплавов обусловлено высокой коррозионной стойкостью, а так же рабочей температурой до +120° С. Из бронзовых сплав, наиболее часто применяемыми являются: кремнемарганцевая (БрКМц 3-1) и бериллиевая бронзы (БрБ2). В свою очередь кремнемарганцевая бронза применяется для упругих элементов общего назначения, а бериллиевая бронза БрБ2 в качестве материала для ответственных упругих элементов, применяемых в военной и специальной технике. Применение БрБ2 обусловлено ее оптимальными механическими свойствами по отношению к БрКМц 3-1 и высокими эксплуатационными свойствами. Но из-за высокой стоимости бронзовый сплав БрБ2 применяют реже. Исследование бронзового сплава БрHXK в качестве материала для изготовления упругих элементов применяемых в специальной и военной технике является актуальной задачей. Использование этого сплава позволит снизить стоимость изготовления упругих элементов по сравнению с БрБ2. В таблице 1 представлен

химический состав бронзовых сплавов (данные представлены из сертификатов на материал), а в таблице 2 механические свойства.

Таблица 1. Химический состав в % бронзовых сплавов

Материал	Fe	Si	Mn	Ni	Cu	Sn	Cr	Be
БрКМц3-1	0,005	3,11	1,18	0,080	основа	0,014	0,0	0,0
БрБ2	0,15	0,15	0,0	0,45	основа	0,0	0,0	1,9
БрНХК	0,0	0,63	0,0	2,65	основа	0,0	0,85	0,0

Таблица 2. Механические свойства бронзовых сплавов

Материал	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_5$ , %
ДКРНТ 3,5 БТ БрКМц 3-1	840	1,0
БрБ2	915	2,0
БрНХК-3,5	820	2,0

На первом этапе необходимо было убедиться в том что, экспериментальные образцы (пружины), изготовленные из бронзового сплава БрНХК, работоспособны и отсутствуют большие остаточные напряжения, приводящие к осадке пружины при превышении допустимых напряжений. Для оценки материала БрНХК, на ОАО «НПП «Пружинный Центр» были изготовлены три группы пружин, отличающиеся максимально допустимыми напряжениями  $\tau_3$  МПа. 1 –я группа 393 МПа, 2-я группа 490 МПа и 3-я группа 600 МПа. Режим термообработки был предложен заводом изготовителем материала. На этапе технологического обжаривания осадка пружин не превысила 20 %, минимальная зафиксирована у пружин 1-ой и 2-ой группы, максимальная у пружин 3 –й группы, так как пружины 3-й группы имеют максимальные касательные напряжения, превышающие для бронзовых сплавов (БрКМц 3 -1 максимально допустимые напряжения 0,5 $\sigma_B$ ). Дополнительно было проведено сжатие пружин до соприкосновения витков с выдержкой в сжатом состоянии в течение 6 ч., 12 ч. и 24 ч. (заневоливание) для определения максимальной осадки пружин, а так же для определения необходимого времени для стабилизации напряжений в материале пружин (Рис.1). В результате испытания заметно, что пружины 1-ой и 2-ой группы после 6 ч. выдержки стабилизируются по напряжению. У пружин 3-ей группы, при дальнейшем «заневоливании», осадка пружины увеличивается.

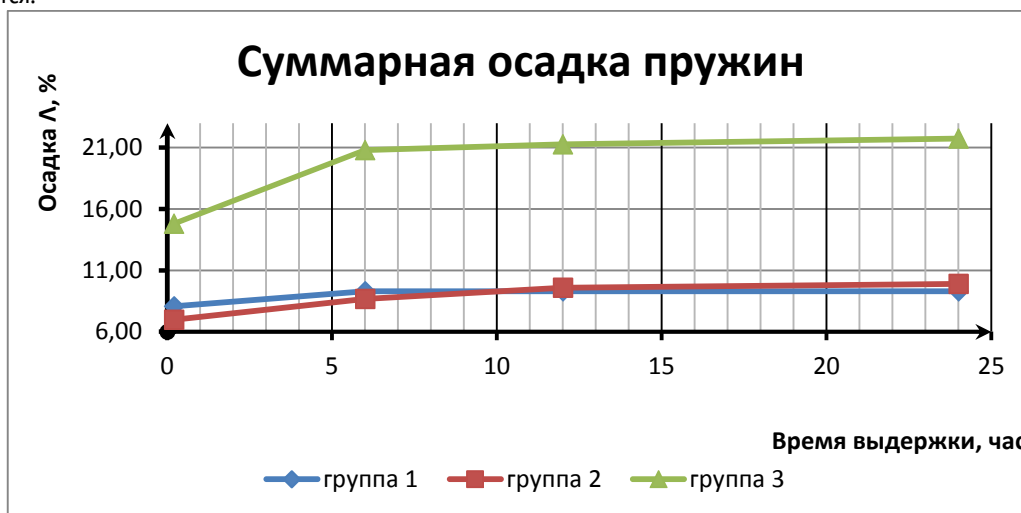


Рисунок 1 – Суммарная осадка пружин из бронзового сплава БрНХК

Далее пружины подверглись испытанию на выносливость: циклические испытания в количестве  $N = 5 \cdot 10^3$  циклов. Наблюдается что, напряжения не влияют на стабильность силовой характеристики на всем протяжении испытания. По результатам визуального осмотра, на поверхности витков, а так же на торцах пружин не обнаружены дефекты.

На втором этапе запланировано провести дополнительные испытания материала, как в состоянии поставки, так и апробирование различных режимов термообработки. Необходимо подобрать наиболее оптимальный режим термообработки, для получения оптимальных механических и эксплуатационных свойств. Так же необходимо проверить эксплуатационные свойства материала, такие как сопротивление релаксации напряжений материала, а так же сопротивление ползучести материала при низких и повышенных температурах, выносливость материала, коррозионную стойкость в различных химических и агрессивных средах. Определить упругие свойства материала, такие как: модуль упругости, модуль сдвига (при различных температурах), предел текучести, предел пропорциональности. Провести испытание на кручение

материала для определения максимально допустимых касательных напряжений, проверить число скручиваний и определить предел прочности при кручении [1].

В процессе исследования возможности применения сплава БрНХК в пружинном производстве на втором этапе, планируется:

1. оценить эффективность комплекса испытаний материала необходимых для оценки эксплуатационных свойств готовых пружин;
2. применить комбинированные способы повышения характеристик пластичности и прочности цветных сплавов пружинного производства (бронзовые и титановые сплавы) с целью увеличения объема их применения, такие как интенсивная пластическая деформация и азротермоакустическая обработка [2],
3. оценить возможность применения метода акустической эмиссии для оценки физико-механических характеристик материала.

Разработка новых способов получения требуемых механических характеристик и неразрушающий контроль на любом этапе технологического процесса является актуальной задачей пружинного производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пастухова Ж. П., Рахштадт А. Г. Пружинные сплавы меди. М.: Металлургия. 1979г. 336 с.,
2. Патент на изобретение №2536125 «Способ термической обработки изделий из титанового сплава ВТ16»

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА В УЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

boytsova@gmail.com

Коммерческий успех современных материалов в значительной степени зависит от метода их получения, который должен обеспечивать возможность контроля морфологии и размера частиц. На сегодняшний день известно большое количество методов и синтетических подходов к получению материалов на основе диоксида марганца, которые благодаря наличию многочисленных полиморфных модификаций  $MnO_2$  и ещё более разнообразным морфологическим формам могут быть успешно использованы в составе катализаторов, биосенсоров, адсорбентов и, особенно, источниках тока. В настоящей работе основное внимание было уделено изучению влияния состава реакционной среды и дополнительной примеси катионов переходных металлов на фазовый состав и морфологию получаемых твердофазных продуктов.

Наноконпозиты на основе диоксида марганца были синтезированы с помощью гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки при  $170^\circ C$  из смеси  $KMnO_4$  и  $NaNO_3$ , где кислотность среды контролировалась добавлением различного количества  $0.5M H_2SO_4$  [1]. Ионы металлов (Ni, Co и Fe) вводились единовременным добавлением соответствующих нитратов в исходную смесь. Исследовались системы с содержанием примеси 2, 4 и 8%. Полученные наночастицы исследовались методами РФА, РЭМ, РЛМА, ВЕТ, ПЭМ.

В сильноокислой среде формировались частицы  $\beta-MnO_2$  (пирролюзит), в форме стержней диаметром от 20 нм и длиной 1-2 мкм. Формирование пирролюзита (наиболее химически чистой и термодинамически устойчивой модификации диоксида марганца) является следствием смещения равновесия в результате увеличения кислотности среды и протекания соответствующих химических превращений по механизму, предложенному Shen [2]. Допирование  $Ni^{2+}$  или  $Co^{2+}$  не вызывает изменение морфологии кристаллов пирролюзита, в отличие от катионов  $Fe^{3+}$ . Введение железа в наноконпозит на основе диоксида марганца приводит к резкому изменению кристаллической формы продукта,  $\beta-MnO_2$  (пирролюзит) переходит в  $\gamma-MnO_2$  (рамсделит). Изменение кристаллической структуры сопровождается изменением морфологии наночастиц, вместо наностержней, как в случае  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ , образуются мелкие плоские частицы в диаметре около 20 нм.

В ходе работы показано, что введение катионов железа в систему приводит к изменению фазового состава и морфологии наночастиц диоксида марганца в гидротермальной реакции с участием микроволнового воздействия, в отличие от идентичного количества введения ионов никеля или кобальта. Такие отличия могут отражаться, например, на каталитических свойствах композитов на основе диоксида марганца.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-29-04100).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойцова О.В., Шекунова Т.О. Баранчиков А.Е., Ж. неорг. химии, 2015, 60, 612-617.
2. Shen X.-F., Ding Y.-S., Liu J., Cai J., Laubernds K., Zerger R.P., Vasiliev A., Aindow M., Suib S. L., Adv. Mater., 2005, 17, 805-809

**ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ  
СКАНДИЯ И ИТТРИЯ**

Борик М.А.<sup>1</sup>, Бублик В.Т.<sup>2</sup>, Бредихин С.И.<sup>3</sup>, Кулебякин А.В.<sup>1</sup>, Курицына И.Е.<sup>3</sup>, Ломонова Е.Е.<sup>1</sup>, Милович Ф.О.<sup>2</sup>, Мызина В.А.<sup>1</sup>,  
Серяков С.В.<sup>2</sup>, Табачкова Н.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

kulebyakin@lst.gpi.ru

Кристаллы диоксида циркония является перспективным материалом для использования в качестве кислородо-обменных мембран в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). В настоящее время в качестве твердых электролитов используют, главным образом, керамические материалы на основе диоксида циркония. На их электрофизические характеристики и стабильность в условиях эксплуатации оказывают влияние множество факторов, связанных с особенностями микроструктуры (размеры зерен, состав границ зерен, неоднородность распределения компонентов по границам зерен и в их объеме), которая в свою очередь зависит от технологии их получения. При получении материалов в виде монокристаллов, влияние данных факторов на их свойства можно исключить.

В настоящей работе проведены исследования структуры, фазового состава, механических и электрофизических свойств монокристаллов  $ZrO_2$  стабилизированных  $Y_2O_3$  и  $Sc_2O_3$  в широком диапазоне составов. Кристаллы были выращены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного плавления. Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Механические свойства, такие как микротвердость и трещиностойкость, измеряли методом микроиндентирования. Проводимость измеряли контактным методом.

Показано, что ионная проводимость в кристаллах  $ZrO_2$  стабилизированных  $Sc_2O_3$  выше, чем в кристаллах стабилизированных  $Y_2O_3$ , но из-за возможных фазовых переходов проводимость не всегда стабильна при высоких рабочих температурах. А поскольку важной задачей является создание электролита на основе твердых растворов  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  с высоким уровнем ионной проводимости и высокими термомеханическими свойствами, стабильными в течение длительного времени эксплуатации, то необходимо исключить фазовые переходы при изменении температуры. Это возможно при частичном замещении Sc на Y или другие редкоземельные элементы. Кроме того, дополнительное легирование может положительно сказаться и на механических свойствах кристаллов.

В работе определены оптимальные, из выбранного диапазона составов, концентрации стабилизирующих примесей. Показано изменение фазового состава твердых растворов  $ZrO_2 - Sc_2O_3$  при дополнительном легировании  $Y_2O_3$  и влияние фазового состава на проводимость и механические свойства кристаллов. По разности теоретических и экспериментальных значений плотности проведена оценка концентрации вакансий в кристаллах. Установлена связь между фазовым составом, структурой и механическими свойствами исследуемых кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-29-04081 офи\_м

**ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5,10,15,20(4-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

Бортник А.Н.<sup>1</sup>, Чуловская А.Л.<sup>2</sup>, Кузьмин С.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Для развития техники и технологии с каждым годом все большее значение приобретает разработка новых перспективных материалов. Интерес к материалам на основе порфиринов и их аналогов обусловлен: наличием макрогетероциклического реакционного центра, реакционную способность которого можно варьировать при изменении центрального

атома и периферийных заместителей; исключительными хромофорными свойствами сопряженной π-электронной системы макрогетероцикла; полупроводниковыми свойствами, которые, проявляют материалы на основе порфиринов и их аналогов в кристаллическом и полимерном состоянии; высокой стабильностью макрогетероциклического остова, которая позволяет реализовать разнообразные подходы в химии порфиринов и их аналогов, а так же прогнозировать достаточно длительный срок эксплуатации материалов, полученных на основе этих веществ. Электрохимический метод получения полимеров является одним из наиболее перспективных. Он, в отличие от термического и химического методов полимеризации, обеспечивает контролируемый транспорт мономерного фрагмента в зону протекания активирующей электрохимической стадии, что позволяет получать хорошо воспроизводимые пленки контролируемой толщины.

В данной работе получены полипорфириновые пленки на основе тетраакс5,10,15,20(4-аминофенил)порфина (ТАРР). Для электрохимического осаждения пленки готовили растворы исследуемого порфирина в диметилсульфоксиде (ДМСО), содержащим 0.02М перхлората тетрабутиламмония в качестве фонового электролита. Осаждение пленки проводили при циклировании потенциала Pt рабочего электрода в диапазоне -1.6÷+0.8 В относительно насыщенного каломельного электрода. Показано, что наличие растворенного кислорода оказывает существенное влияние на процесс формирования пленки. Полученные пленки исследованы спектральными и электрохимическими методами. На основании анализа колебательных спектров определен характер связывания мономерных фрагментов в полипорфириновую структуру. Обоснован

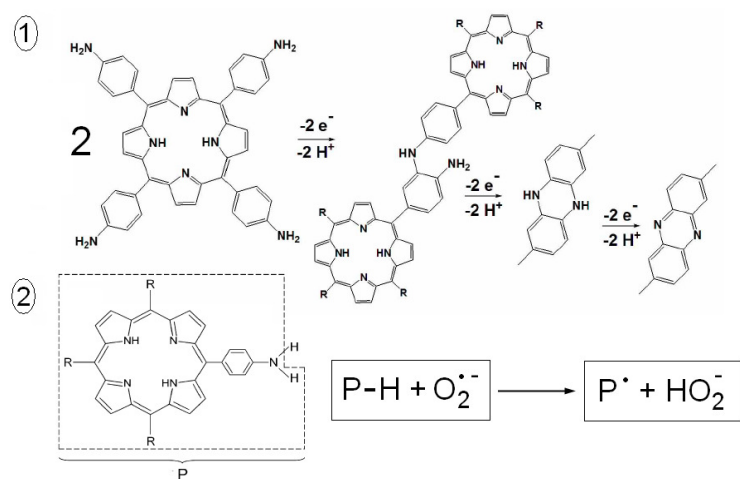


Рис 1. Схема процесса электрополимеризации тетраакс5,10,15,20(4-аминофенил)порфина.

наиболее вероятный механизм электрополимеризации в условиях эксперимента. Электроокисление ТАРР сопровождается переносом протона. В результате образуются радикалы, которые, рекомбинируя, приводят к связыванию мономерных фрагментов (цепочка реакций 1 на рис. 1). Возрастание скорости роста пленки в присутствии кислорода связано с образованием радикалов порфирина при взаимодействии с супероксид анион-радикалом (реакция 2 на рис.1), который образуется в ДМСО при электровосстановлении кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта 15-43-03006 р-центр\_a

### СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Li-Mn-O

Бузанов Г.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, Россия  
 gbuzanov@yandex.ru

Стабильные и метастабильные фазы, образующиеся в тройной системе Li-Mn-O, - перспективные катодные материалы литиевых аккумуляторов. Ионная проводимость, обусловленная высокой подвижностью Li<sup>+</sup> в шпинельных структурах, наряду с электронной проводимостью, делают возможным создание катодов для компактных аккумуляторов большой емкости. В настоящее время, ЭДС вторичных источников тока с участием этих материалов достигает 3-4 В [1,2].

В тройной системе Li-Mn-O образуются соединения со степенями окисления марганца от Mn<sup>+2</sup> до Mn<sup>+7</sup>. Нестехиометрия кристаллических фаз на их основе зависит от способа синтеза, температуры и парциального давления кислорода при отжиге, а также скорости охлаждения. Синтез гомогенного материала заданного состава осложняется заметной летучестью соединений лития в области высоких температур, а также его способностью взаимодействовать с материалом реактора. Для получения фаз из системы Li-Mn-O, в зависимости от степени окисления марганца, при синтезе используются различные газовые среды: кислород, воздух, инертный газ и водород, а также различные литиевые прекурсоры, включая металлический литий и его органические соединения [1,3].

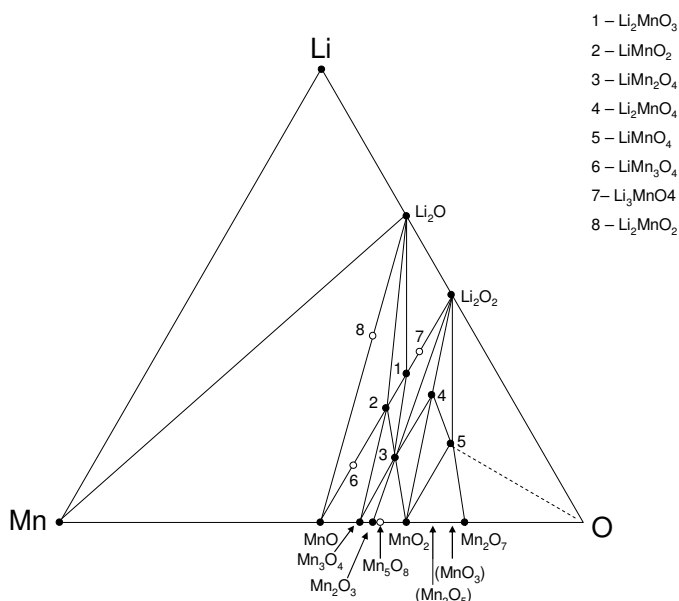


В настоящей работе в качестве исходных веществ были использованы оксид марганца (III) марки ос.ч. «11-2», карбонат лития «ос.ч. 10-2», аргон высокой чистоты ( $\geq 99,9995$  об.% Ar,  $\leq 0,0001$  об.% O<sub>2</sub>), моногидрат гидроксида лития «х.ч.». Оксид марганца (II) получали термолизом тетрагидрата ацетата марганца (II) марки «х.ч.» в атмосфере ос.ч. аргона.

Гомогенизацию смесей исходных веществ проводили с помощью вибрационной шаровой мельницы Retsch MM 400. Вещества-прекурсоры помещали в размольный стакан из нержавеющей стали объемом 25 мл вместе со стальными шарами диаметром 2-6 мм. Соотношение масса шаров : масса смеси составляло 20:1. Механохимическую обработку проводили в течении 20 минут при частоте 30 Гц. Полученные таким образом смесь реагентов переносили в кварцевую пробирку. Синтез в токе аргона проводили в проточной кварцевой трубке-реакторе диаметром 20 мм, обогреваемой горизонтальной трубчатой печью сопротивления, а если синтез проходил на воздухе, то использовали алундовый тигель и муфельную печь Nabertherm L5/11. РФА полученных препаратов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu<sub>Kα</sub>-излучение, никелевый фильтр, низкофоновые кюветы с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния).

Нами было показано, что при отжиге смеси Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мольным соотношением 1:1 в токе высокочистого аргона ( $p(O_2) \sim 10$  Па) при температурах 873 К и выше образуется фаза LiMnO<sub>2</sub> (орторомб.), а при соотношении 2:1, температуре 973 и синтезе в атмосфере воздуха ( $p(O_2) \sim 21$  кПа) - фаза Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (куб.). По данным ТГ-ДСК, разложение чистого карбоната лития в токе аргона, после механической обработки в шаровой мельнице, начинается при 998 К. В литературе [3] имеются сведения об образовании фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> при низких температурах при использовании металлоорганических соединений лития. Взаимодействие оксида марганца (II) с карбонатом лития в интервале температур 873-1223 К с образованием каких-либо соединений не происходит. Однако образуется твердый раствор на основе MnO (куб.). По нашим оценкам, замещение Mn на Li в кубическом MnO может достигать 15%. Интересно отметить, что при попытке получения соединений из квазибинарной системы Li<sub>2</sub>O-MnO с помощью отжига смеси MnO с LiOH·H<sub>2</sub>O при в атмосфере аргона, наблюдается образование фазы LiMnO<sub>2</sub>. Таким образом наблюдается окисление MnO водой, выделяющейся при термолизе LiOH·H<sub>2</sub>O. Попытка восстановления Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (Li:Mn = 2:1) в токе смеси Ar с 5% H<sub>2</sub> (873 К, 2 ч) не приводит к образованию Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>. Кроме твердого раствора Li<sub>2</sub>O в MnO, на дифрактограмме наблюдаются рефлексы исходной фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и LiMnO<sub>2</sub>. При температуре отжига 423 К фазовый состав не изменяется и сохраняется Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Используя наш экспериментальный материал и литературные данные, можно заключить, что фаза на основе Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> является метастабильной, а фаза «Li<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>», о получении которой сообщалось в работе [2], представляет собой многофазную смесь.

Изготовление материалов с воспроизводимыми свойствами невозможно без информации о фазовом составе и кристаллической структуре соединений, образующихся в системе при различных температурах и давлениях пара, т.е. без построения диаграмм фазовых состояния в координатах температура-давление-состав. Построенная нами диаграмма стабильных фазовых состояний системы Li-Mn-O (субсолидусная область) представлена на рисунке.



ЛИТЕРАТУРА

1. Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, Y.-I. Jang, B. Huang, and H. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 107, 1999.
2. S. Narukawa et al., *Solid State Ionics*, **122** (1999), 59 –64.
3. J. Cho, T.-J. Kim, B. Parkb. *J. of The Electrochem. Soc.*, 149, 3, A288-A292, 2002.

**РАЗРАБОТКА НИЗКОКОБАЛЬТОВОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА ДЛЯ РОТОРОВ  
ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕЙ**

Вомпе Т.А., Миляев И.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, г. Москва, Россия  
tvompe@imetran.ru

Современные магнитотвёрдые материалы на основе системы Fe-Cr-Co с содержанием 21-16 % Cr и 15 % Co зарекомендовали себя в качестве материалов для монолитных роторов синхронных гистерезисных электродвигателей (СГД) [1], они обладают уникальным сочетанием магнитных и механических свойств, коррозионной стойкости, обрабатываются металлорежущим инструментом. Было показано, что достижение требуемых магнитных свойств зависит от режима термической обработки. Самый дорогой компонент в данных сплавах – кобальт, снижение его содержания без потери требуемых свойств, является важной задачей.

Цель данной работы – исследовать низкокобальтовый магнитотвёрдый сплав Fe-30%Cr-8%Co для изготовления роторов гистерезисных электродвигателей.

Образцы были изготовлены методами порошковой металлургии [2]. Химический состав образцов контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре с волновой дисперсией ARL OPTIM'X фирмы Thermo Fisher Scientific. Температуры фазовых превращений определяли на высокотемпературном dilatометре DIL 402 C7G. Термомеханическую обработку проводили в лабораторной печи с панцирным электромагнитом в магнитном поле более 3000 Э, а термическую обработку – в лабораторных печах муфельного типа. Магнитные гистерезисные свойства ( $B_r$ ,  $H_c$ ,  $(BH)_{max}$ ) измеряли на гистерезисографе «Permagraph L», а намагничённость насыщения  $4\pi I_s$  на УИ.ФИ-400\5-003. В работе применяли метод планирования эксперимента. Обработку результатов оптимизации осуществляли с помощью программ Statgraphics Plus 5.1 и Statistica 5.0. Исследование механических свойств образцов проводили на испытательной машине Instron 3382 и на твердомере Instron DIGI-TESTOR 930 методом Виккерса (ГОСТ 2999-75).

В результате проведенной работы были получены аналитические зависимости магнитных свойств ( $B_r$ ,  $H_c$ ,  $(BH)_{max}$ ) от параметров термической обработки (температуры начала и скорости обработки) на высококоэрцитивное состояние сплава. На образце Fe-30%Cr-8%Co-1%Mo-0,5%Si были получены свойства:  $H_{cb} = 44,41$  кА/м,  $B_r = 1,183$  Тл, и  $(BH)_{max} = 31,8$  кДж/м<sup>3</sup>,  $\sigma_T = 750$  МПа, а на Fe-30%Cr-8%Co-1%Mo-0,5%Si –  $H_{cb} = 48,04$  кА/м,  $B_r = 1,134$  Тл, и  $(BH)_{max} = 34,1$  кДж/м<sup>3</sup>,  $\sigma_T = 783$  МПа.

Полученные результаты подтвердили возможность полученные требуемых магнитных характеристик для применения данных сплавов в СГД за счет корректировки режимов термической обработки. На сплаве Fe-30%Cr-8%Co были получены свойства сравнимы со сплавом 15 % Co.

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонов Е.В., Либман М.А., Рудановский Н.Н. Современные магнитно-твердые материалы для роторов синхронных гистерезисных электродвигателей // *Сталь*. – № 6. – 2007. – С. 65 – 68.
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.

## **КОРРОЗИЯ ОБРАЗЦОВ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ В СРЕДЕ ЖИДКОГО ТЕЛЛУРА**

Гильмутдинов И.Ф., Крюков Ф.Н., Никитин О.Н., Кузьмин С.В.

ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград, Россия

ilnurka88@inbox.ru

Коррозия стальных оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах в результате физико-химического взаимодействия с продуктами деления ядерного топлива является важным фактором, влияющим на работоспособность твэлов. Коррозия снижает конструктивную прочность оболочки твэла, что повышает вероятность разгерметизации твэла во время его облучения. В частности, образование в топливе быстрых реакторов при облучении такого продукта деления как теллур, который при рабочих температурах на внутренней поверхности оболочки более 450 °С становится жидким, может привести к разрушению внутренней поверхности оболочки твэла в результате взаимодействия с материалом оболочки.

Взаимодействие оболочек с теллуrom зависит от режима эксплуатации твэлов. Выход теллура из топлива с конденсацией его на внутренней поверхности оболочки и взаимодействием с ней может происходить при повышении мощности твэлов после длительной эксплуатации их на пониженных режимах либо в аварийной ситуации с повышением мощности твэла.

В данной работе представлены первоначальные сравнительные результаты по физико-химическому взаимодействию жидкого теллура со сталями феррито-мартенситного (ЭК-181, ЭП-450 ДУО) и аустенитного (ЧС-68) классов. Экспериментально не предполагалось точно воспроизвести реакторные условия и поэтому в работе не учитывалось количество теллура, которое может накопиться в реальных условиях.

Для проведения испытаний использовалась кварцевая ампула, в которую перед герметизацией загружались химические реагенты и образцы сталей. Поскольку модельные коррозионные испытания проводились применительно к стойкости сталей к продуктам деления нитридного топлива, то для поддержания низкого кислородного потенциала использовался геттер, представляющий собой порошок циркония в виде спрессованной пористой таблетки. Учитывая высокую скорость коррозии сталей в жидком теллуре [1], ампулы выдерживались в печи в течение 1 часа при температурах 550 °С и 700 °С.

После эксперимента были проведены металлографические исследования испытанных образцов сталей и исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа.

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы: 1) сравнительные коррозионные испытания в среде жидкого теллура определили сталь аустенитного класса ЧС-68 как наиболее стойкую в данной среде; 2) продукты взаимодействия аустенитной стали ЧС-68 с жидким теллуrom характеризуются наличием зон, по элементному составу близких к фазе МТе, где М – железо, хром и другие компоненты стали; 3) отличительной чертой феррито-мартенситной стали ЭК-181 при взаимодействии с жидким теллуrom было образование зеренной структуры с обеднением границ зерен по хрому в основном материале; 4) при взаимодействии жидкого теллура со сталью ЭП-450 ДУО происходило равномерное растворение компонентов данной стали на значительную глубину, на поверхности образовался слой, насыщенный компонентами стали, основным из которых является хром.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Крюков Ф.Н., Шамардин В.К., Гончаренко Ю.Д. Физико-химическое взаимодействие нержавеющей сталей с теллуrom: Препринт НиИАР, 3(786). М.: ЦНИАТОМИНФОРМ, 1990

## **СОСТОЯНИЕ ОПЫТНЫХ ТВЭЛОВ С ДИСПЕРСИОННОЙ ТОПЛИВНОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА УРАНА В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ В РЕАКТОРЕ СМ**

Гильмутдинов И.Ф., Шишин В.Ю.

ОАО "ГНЦ НИИАР", г. Димитровград, Россия

gilif@yandex.ru

В АО "ГНЦ НИИАР" в течение ряда лет проводится работа по программе модернизации активной зоны реактора СМ в целях расширения его экспериментальных возможностей и улучшения топливного цикла [1]. В соответствии с принятой концепцией модернизация проводится в несколько этапов.

Основная цель настоящего этапа модернизации активной зоны - увеличение плотности потока нейтронов в экспериментальных каналах реактора. В основе работ этого этапа лежит разработка и применение дисперсионного твэла со слабопоглощающим матричным материалом; это позволит увеличить запас реактивности, уменьшить концентрацию топлива в активной зоне, увеличить плотность потока нейтронов и уменьшить потребление топлива.

В АО "ВНИИНМ" совместно с АО "ГНЦ НИИАР" были разработаны конструкции опытных твэлов с тремя вариантами исполнения сердечников дисперсионного типа на основе диоксида и интерметаллида урана в качестве делящегося материала и матрицы на основе алюминия (твэлы "с малым вредным поглощением" - МВП-твэл).

В ГНЦ НИИАР проведены реакторные испытания и послереакторные материаловедческие исследования экспериментальных МВП твэлов первого варианта конструктивного исполнения с сердечником из топливной композиции «гранулы  $UO_2 + Al +$  силумин» в оболочке крестообразного профиля из нержавеющей стали. Облучение твэлов проводилось в широком спектре нейтронно-физических и теплофизических параметров в течение 75 эфф. сут. до среднего выгорания 50,8 % урана-235.

Исследования опытных твэлов показали удовлетворительную радиационную стойкость при плотности теплового потока до  $5,6 \text{ МВт/м}^2$ , при нагрузках выше примерно  $6,0 \text{ МВт/м}^2$  выявлен значительный перегрев сердечника, что привело к расплавлению матрицы, газовыделению под оболочку и к аномальному увеличению объема твэлов.

В ходе исследований показана значительная неравномерность распределения топливных частиц в твэлах, особенно в их поперечном сечении. Проведенные с учетом выявленной неравномерности теплофизические расчеты позволили установить, что в ходе облучения температура топливной композиции, при указанных тепловых нагрузках, может достигать температуры плавления матрицы.

Предложены пути улучшения конструкции твэла, структуры и состава топливной композиции для уменьшения неравномерности распределения топливных частиц в твэле, предотвращения перегрева топливной композиции, повышения работоспособности твэла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цыканов В.А., Святкин М.Н., Клинов А.В., Старков В.А. Модернизация активной зоны реактора СМ. – Сб. докладов Междунар. научно-техн. конф. «Исследовательские реакторы: наука и высокие технологии», Димитровград, 25-29 июня 2001 г. – Димитровград: ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 2002. Т. 2, ч. 1. С. 3–16.

### **ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2}$ : РОСТ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

Е.В. Дмитричева, И.П. Макарова, В.В. Гребенев

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия  
MsDmitrichEva@yandex.ru

Поиск новых материалов для протонообменных мембран, работающих при умеренных температурах - одно из наиболее перспективных направлений в области разработки топливных элементов. При этих температурах достигается наибольшая эффективность и экономичность топливных элементов. Из известных материалов таким требованиям удовлетворяют кристаллы семейства  $M_m H_n (XO_4)_{(m+n)/2}$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $X = S, Se, P$ ). Практическое применение этих кристаллов-суперпротононов выводит на первый план необходимость установления закономерных связей между их составом, атомной структурой и физическими свойствами.

В ИК РАН впервые проведено изучение системы  $K_3H(SO_4)_2 - (NH_4)_3H(SO_4)_2 - H_2O$ , и выращены новые монокристаллы  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot nH_2O$ . В результате исследований обнаружено, что в зависимости от состава исходного раствора кристаллы имеют различные структурные типы [1]. Использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  с соотношением 9:1 привело к росту кристаллов со структурным типом  $K_3H(SO_4)_2$  - химическая формула соединения  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  [2]. На основании структурных исследований установлено, что в состав монокристаллов вошло  $\approx 3\%$  аммония, что оказалось достаточно для существенного изменения кинетики структурного фазового перехода в сравнении с кристаллами  $K_3H(SO_4)_2$  в результате появления дополнительных водородных связей и изменения анизотропии координационного окружения, как катионов, так и тетраэдров  $SO_4$ .

Использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  с соотношением близким к 1:1 приводит к росту монокристаллов со структурным типом, отличающимся от исходных соединений:  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [1, 3]. Появление высокой проводимости в кристаллах  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [4] при повышении температуры связано с диффузией кристаллизационной воды,

перестройкой системы водородных связей в частично динамически разупорядоченную и формированием каналов для движения ионов К. В результате структурных исследований образцов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  установлено, что в их состав вошло не менее 4% аммония. Сравнение данных для кристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  [3] показало, что замещение атомов К аммонием приводит к снижению температуры структурного перехода на 8 К. Одновременно появление дополнительных водородных связей групп  $NH_4$ , блокирующих каналы проводимости ионов К, приводит к уменьшению проводимости на 4 порядка.

Использование растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  с соотношением 3:7 приводит к росту кристаллов  $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$  с  $\approx 57\%$  аммония и пр. гр.  $R\bar{3}$  [5]. При этом величина проводимости кристаллов уже при комнатной температуре соответствует проводимости исходных соединений при повышенных температурах.

Работа выполнена в рамках НИР 1.1 «Развитие и применение методов диагностики неорганических, органических материалов с использованием рентгеновского и синхротронного излучений электронов и нейтронов» при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований ОФН РАН II.5 с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ИК РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2014), 59(3), с.387 – 395.
2. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2014), 59(6), с.966 – 972.
3. E.V. Dmitricheva et al. // Solid State Ionics (2014), v.268, p.68 – 75.
4. I. Makarova et al. // Acta Cryst. B (2014), v.70(2), p.218.
5. Е.В. Дмитричева и др. // Кристаллография (2015), в печати.

### ВЫДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ ЛАВЕСА В СТАЛИ 10Х9В2МФБР ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ

Дудко В. А., Тихонова М. С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, Российская Федерация  
dudko@bsu.edu.ru

Стали мартенситного класса с 9% хрома являются широко используемыми конструкционными материалами для компонентов энергоблоков угольных электростанций, работающих при суперсверхкритических параметрах пара. Они используются для изготовления труб паропроводов, коллекторов, работающих при температурах до 620°C. Высокое сопротивление ползучести этих сталей достигается комплексным легированием, обеспечивающим как твердорастворное, так и дисперсионное упрочнение. Дислокационная структура мартенсита тоже вносит существенный вклад в жаропрочность. Твердорастворное упрочнение этих сталей достигается легированием вольфрамом и молибденом, которые замедляют диффузионные процессы. Дисперсионное упрочнение достигается из-за выделения при отпуске карбидов  $Me_{23}C_6$  и карбонитридов  $Me(C,N)$ . Стабильность микроструктуры играет ключевую роль в жаропрочности сталей мартенситного класса с 9% хрома. Однако, в процессе длительной эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и напряжений происходит постепенное изменение фазового состава стали и деградация исходной микроструктуры. Так, в условиях ползучести и длительного старения происходит выделение по границам исходных аустенитных зерен, блоков, пакетов, реек частиц фазы Лавеса  $Fe_2(W,Mo)$ . С одной стороны, это приводит к уменьшению твердорастворного упрочнения стали из-за обеднения твердого раствора вольфрамом и молибденом. С другой стороны, выделение дополнительного количества частиц в виде фазы Лавеса приводит к дополнительному дисперсионному упрочнению. Также происходит рост частиц карбидов  $Me_{23}C_6$ , которые расположены преимущественно по границам, с увеличением степени деформации при ползучести. Закономерности выделения и роста частиц фазы Лавеса к настоящему моменту не достаточно подробно исследованы. Целью данной работы является исследовать закономерности выделения и роста частиц фазы Лавеса с увеличением степени деформации при ползучести стали 10Х9В2МФБР и сравнить скорости роста частиц карбидов и фазы Лавеса.

Материалом исследования являлась сталь 10Х9В2МФБР (Fe-0.1C-0.17Si-0.54Mn-8.75Cr-0.21Ni-0.51Mo-1.60W-0.23V-0.07Nb (масс. %). Термическая обработка стали состояла из нормализации с 1050°C и последующего отпуска при 720°C в течение 3 часов. Объемная доля частиц фазы Лавеса и карбидов  $Me_{23}C_6$  была вычислена с помощью программы ThermoCalc с использованием базы данных TCFE6. Испытания на ползучесть проведены при 650°C, 118 МПа до степеней деформации 1, 4, 8% и до разрушения, которое произошло при 18 %. Для анализа химического состава и определения

размеров частиц карбидов  $Me_{23}C_6$  и фазы Лавеса был использован метод углеродных реплик. Исследование углеродных реплик с экстрагированными частицами вторых фаз проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц.

Согласно расчетам в программе ThermoCalc, объемные доли частиц карбидов и фазы Лавеса при 650°C составляют 1,79% и 1,17%, соответственно. После термической обработки в стали были обнаружены карбиды  $Me_{23}C_6$  со средним размером 110 нм. Частиц фазы Лавеса не было обнаружено. Ползучесть до степени деформации 1% привела к выделению частиц фазы Лавеса со средним размером 215 нм. Распределение по размерам частиц фазы Лавеса и карбидов  $Me_{23}C_6$  в рабочих частях образцов после различных степеней деформации показано на рисунке 1. Видно, что уже после степени деформации 1% большая часть частиц фазы Лавеса имеет размер крупнее, чем карбидов  $Me_{23}C_6$ . Последние также демонстрируют заметный рост при ползучести. Их средний размер достигает 170 нм при степени деформации 4%. В шейке образца после разрушения размер карбидов достигает 200 нм. Размер частиц фазы Лавеса увеличивается от 215 нм после 1% до 300 нм в шейке образца после разрушения. Укрупнение карбидов характеризуется постепенным размытием распределения по размерам (рис. 1). Сравнительно узкий максимум распределения по размерам карбидов после степени деформации 1% постепенно уменьшается и расширяется в сторону больших размеров при увеличении степени деформации. Интервал размеров частиц фазы Лавеса шире, чем карбидов (рис 1). Распределение по размерам фазы Лавеса не имеет острого пика и частицы равномерно распределены по размерам в широком диапазоне от 100 до 500 нм в интервале степеней деформации 1-4% и при дальнейшем увеличении степени деформации оно расширяется до 800 нм. Таким образом, скорость роста фазы Лавеса значительно больше, чем частиц карбидов  $Me_{23}C_6$  и, соответственно, размер частиц фазы Лавеса значительно крупнее при всех степенях деформации. Поэтому, при практически одинаковых объемных долях, эффективность в дисперсионном упрочнении фазы Лавеса значительно ниже, чем карбидов  $Me_{23}C_6$ .

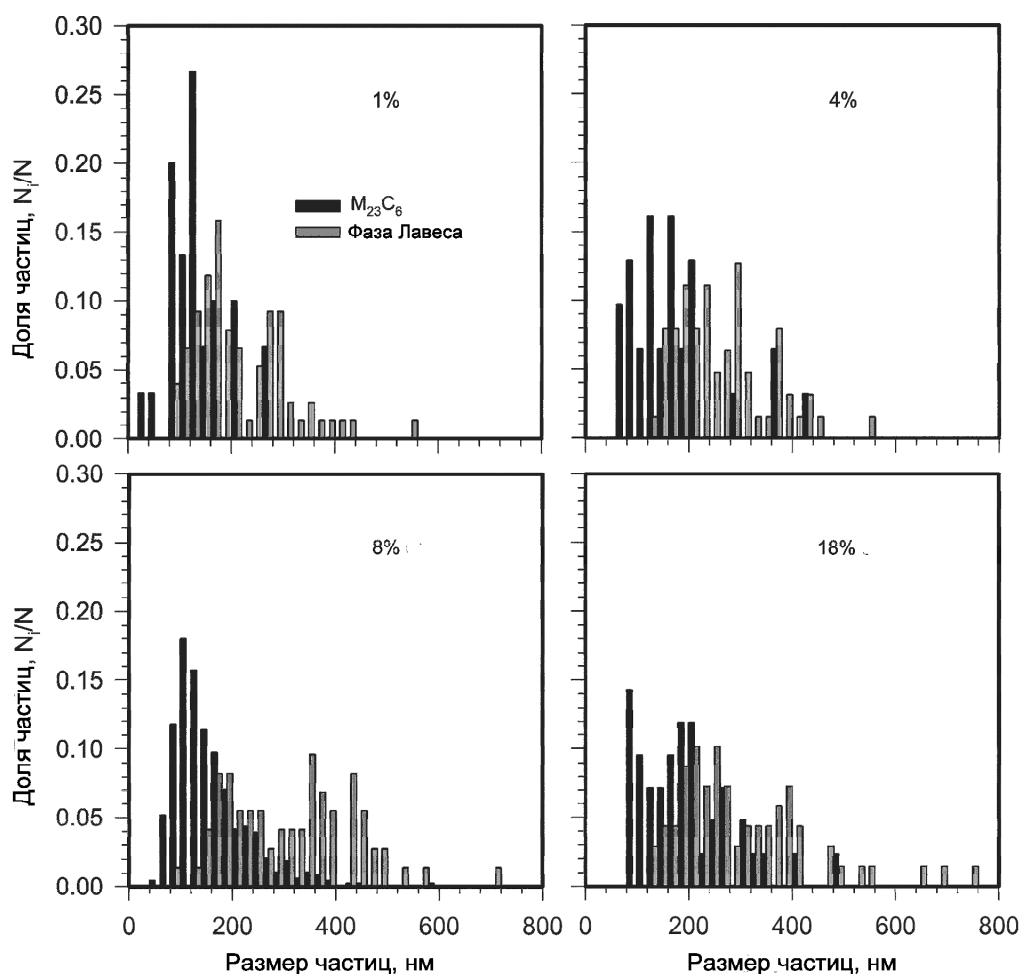


Рисунок 1. Распределение по размерам частиц в стали 10X9B2MФБР после ползучести при 650°C, 118 МПа до различных степеней деформации.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ МК-3279.2015.8, договор об условии использования гранта № 14.У30.15.3279-МК. Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" НИУ БелГУ за предоставленное оборудование для проведения структурных исследований.

### **ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЗУЧЕСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АУСТЕНИТНЫХ КРЕМНИСТЫХ СТАЛЕЙ**

Каштанов А.Д.<sup>1</sup>, Яковлев В.А.<sup>2</sup>, Полянский С.Б.<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>mail@crism.ru, <sup>3</sup>stazpolyansky@me.com

В работе проведено исследование влияния жидкометаллических теплоносителей в виде жидкого свинца и эвтектического сплава свинец-висмут на характеристики ползучести и коррозионной стойкости конструкционных материалов для внутрикорпусных устройств и теплообменного оборудования РУ СВБР-100 (свинцово-висмутовые быстрые реакторы) и БРЕСТ-ОД-300 (РУ на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем). Произведена обработка накопленных первичных экспериментальных данных по ползучести стали марки 10X15H9C3B1-Ш (ЭП302-Ш) и перспективной аустенитной кремнистой стали марки 04X15H11C3MT-ВИ, обладающей более высокой радиационной стойкостью по сравнению со сталью ЭП302-Ш. В результате проведенных расчетов получены данные по влиянию контакта с теплоносителем на следующие характеристики материалов:

- время до достижения 1% ползучести;
- величины минимальной скорости ползучести;
- время перехода от стадии установившейся ползучести к третьей ускоренной стадии ползучести;
- пластической деформации при разрыве образцов;
- длительной прочности.

Установлено, что контакт с жидкими металлами в условиях ползучести вызывает коррозионные повреждения в стали, приводящие к снижению длительной прочности. Обнаружен эффект ускорения ползучести в контакте со свинцом и сплавом свинец-висмут. Время до достижения 1% ползучести и перехода в стадию ускоренной ползучести уменьшается при испытаниях в жидком металле по сравнению с испытаниями на воздухе. Скорость установившейся ползучести возрастает примерно на 20% при испытаниях в жидких металлах по сравнению с испытаниями на воздухе. Длительная пластичность сталей 10X15H9C3B1-Ш (ЭП302-Ш) и 04X15H11C3MT-ВИ при испытаниях на воздухе и в жидкометаллических теплоносителях сохраняется на высоком уровне при испытаниях на базе до 35000 часов. Жидкометаллический теплоноситель незначительно увеличивает длительную пластичность по сравнению с испытаниями на воздухе.

Выполнен анализ коррозионных и коррозионно-механических разрушений сталей марок 10X15H9C3B1-Ш (ЭП302-Ш) и 04X15H11C3MT-ВИ. Для исключения жидкометаллической коррозии разработана специальная технология, включающая добавку в жидкий металл ингибитора коррозии – кислорода. При взаимодействии выбранных конструкционных материалов с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями (свинец и эвтектический сплав свинец-висмут) с добавками кислорода происходит окисление сталей с образованием плотной защитной пленки, которая экранирует сталь от контакта с жидким металлом. Введение кремния в состав стали на уровне 2,5 - 3 % вес. позволяет получать более тонкие и прочные оксидные пленки. Показано, что понижение характеристик ползучести вызвано растрескиванием оксидной пленки и проникновением свинца и висмута в сталь, что приводит к жидкометаллической коррозии и внутреннему окислению стали по границам зерен.

### УСТАЛОСТНАЯ ПРОЧНОСТЬ МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ ХРОМИСТОЙ СТАЛИ ЭК-181

Колмаков А.Г.<sup>1</sup>, Терентьев В.Ф.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Чернов В.М.<sup>2</sup>, Леонтьева – Смирнова М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва, Россия, 119991

<sup>2</sup>Высокотехнологический НИИ неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия, 123098

imetran@yandex.ru

Жаропрочная и радиационно – стойкая ферритно – мартенситная сталь ЭК-181 (RUSFER-EK-181) (система Fe-12Cr-2W-V-Ta-B), разработанная в АО «ВНИИНМ», является перспективным конструкционным материалом для ядерных и термоядерных энергетических реакторов [1,2]. Однако, практически отсутствуют данные по характеристикам усталостной прочности стали ЭК-181. Между тем, если даже конструкционный материал непосредственно не работает в условиях циклического деформирования такие испытания необходимы, так как методы испытания на усталость и циклическую трещиностойкость, также и как методы определения ударной вязкости, оказались чувствительными к структурному состоянию металлических материалов [4, 5].

На рис. 1 представлена кривая усталости стали ЭК-181, построенная в условиях повторного растяжения. Анализ данных по долговечности до разрушения выполнен по методу наименьших квадратов.

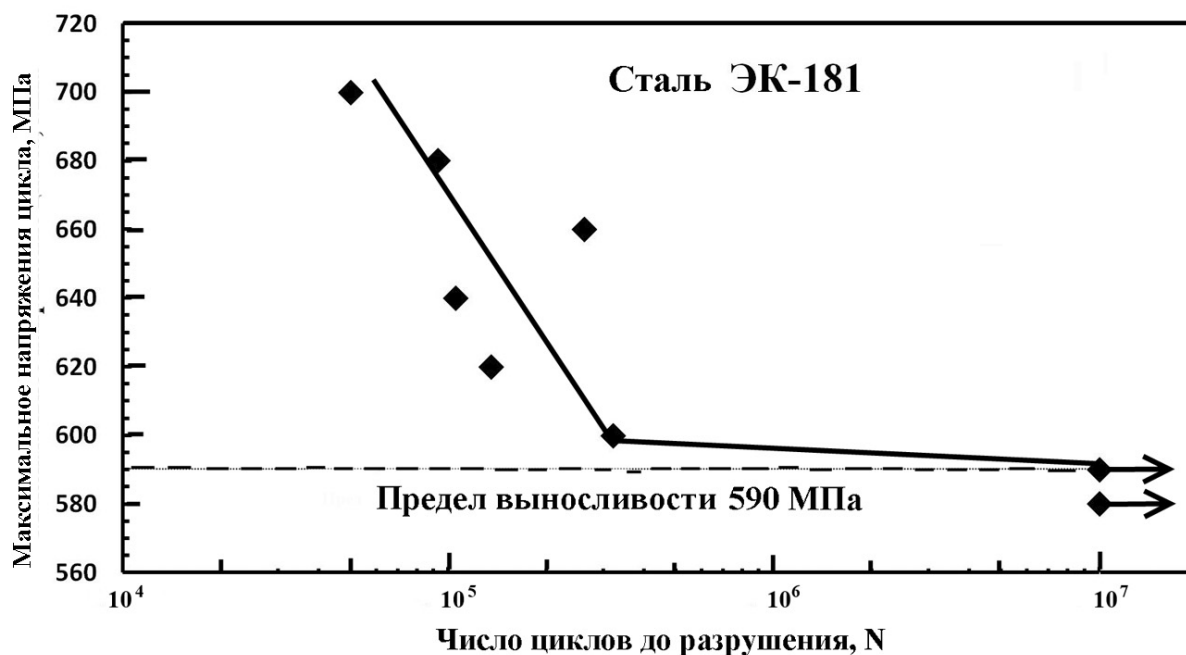


Рис. 1. Кривая усталости стали ЭК-181 при температуре 20°C.

Опытные данные описаны линейной зависимостью вида:  $y=ax+b$ . По экспериментальным данным вычислены коэффициенты  $a$  и  $b$  и записано уравнение, описывающее поведение экспериментальных данных:

$$\lg \sigma = 2,9613 - 0,029 \lg N \quad (1)$$

Коэффициент  $a=2,9613$  представляет собой тангенс угла наклона левой ветви кривой усталости к оси абсцисс (рис. 1).

Предел выносливости на базе  $10^7$  циклов нагружения составляет 590 МПа. Отношение предела выносливости  $\sigma_{R0,1}$  к пределу прочности  $\sigma_B = 931$  МПа составляет 0,63. Обычно для высокопрочных сталей это значение этого отношения не превышает 0,5 [4-5] и таким образом эта сталь является весьма перспективным материалом для изготовления ответственных конструкций, работающих при циклических нагрузках в ядерных термоядерных энергетических реакторах.



Исследована температурная зависимость статических механических свойств (пределы текучести и прочности, удлинения до разрушения) ферритно – мартенситной хромистой стали ЭК-181 (Fe–12Cr–2W–V–Ta–B) в интервале температур интервале 20...920°C. При 20°C условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$  = 709 МПа, предел прочности  $\sigma_b$  = 931 МПа.

Предел выносливости стали ЭК-181 при комнатной температуре в условия повторного растяжения равен 590 МПа, а отношения предела выносливости к пределу прочности при температуре 20°C составляло высокое значение 0,63, обосновывающее применение этой стали для использования в ответственных конструкциях, работающих при циклических нагрузках.

Проведены фрактографические исследования механизмов разрушения после статического и циклического деформирования. После статического деформирования при температуре 20°C наблюдается вязкое ямочное разрушение и вторичное продольное растрескивание. При температуре испытания 920°C растрескивание не наблюдается. Механизм усталостного распространения трещины связан с вязким бороздчатым рельефом вдоль гребенчатых образований по направлению роста трещины. На стадии ускоренного распространения трещины наблюдается вторичное растрескивание, а статический долом связан с вязким ямочным разрушением.

Работа выполнена по Государственному контракту Государственной корпорации «Росатом» с АО «ВНИИНМ» № Н.4х.44.90.13.1082 от 19.03.2013.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.В. Леонтьева-Смирнова, А.Н. Агафонов, Г.Н. Ермолаев, А.Г. Иолтуховский, Е.М. Можанов, Л.И. Ревизников, В.В. Цвелев, В.М. Чернов, Т.М. Буланова, В.Н. Голованов, З.О. Островский, В.К. Шамардин, А.И. Блохин, М.Б. Иванов, Э.Н. Козлов, Ю.Р. Колобов, Б.К. Кардашев. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181). Перспективные материалы, 6 (2006) 40-52.
2. Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., N.I. Budykin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltukhovsky A.G., Mironova E.G. Structural materials for fusion power reactors – the RF R&D activities // Nuclear Fusion, 2007, №47, p. 839-848.
3. Колмаков А.Г., Чернов В.М., Д.В. Просвирнин Д.В. и др.. Механические свойства малоактивированной ферритно – мартенситной стали ЭК – 181 / Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». Москва, 4-5 сентября 2014 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН. 2014, с. 146 – 148.
4. Терентьев В.Ф., Петухов А.Н. Усталость высокопрочных металлических материалов. – М.: ИМЕТ РАН – ЦИАМ, 2013, 505 с.
5. Терентьев В.Ф. Усталостная прочность металлов и сплавов. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 288 с.
6. Трощенко, В.Т., Сосновский Л. А. Сопrotивление усталости металлов и сплавов. Справочник. часть 1. – Киев: Изд-во "Наукова думка", 1987. – 348 с.

#### УСТАЛОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАНАДИЕВОГО СПЛАВА V-4Ti-4Cr

Колмаков А.Г.<sup>1</sup>, Чернов В.М.<sup>2</sup>, Терентьев В.Ф.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Потапенко М.М.<sup>2</sup>, Антонова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва, Россия, 119991

<sup>2</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия, 123098  
imetran@yandex.ru

Ванадиевые сплавы системы V–Ti–Cr (основной сплав V-4Ti-4Cr, вес. %) являются перспективными конструкционными материалами для активных зон ядерных и термоядерных реакторов [1 - 5]. Сплавы этой системы имеют хорошую теплопроводность, высокие значения прочности при температурах до 800°C и высокую радиационную стойкость при нейтронном облучении. Циклическая прочность (усталостное разрушение) сплавов ванадия исследована недостаточно.

Испытания на многоцикловую усталость при комнатной температуре образцов из сплава V–4Ti–4Cr проводились 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 рис. 1 представлена кривая усталости сплава ванадия V-4Ti-4Cr, 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.

$$\lg \sigma = 2.178 - 0,481 \lg N \quad (1)$$

3). Коэффициент  $a = 2,178$  представляет собой тангенс угла наклона левой ветви кривой усталости к оси абсцисс (рис.

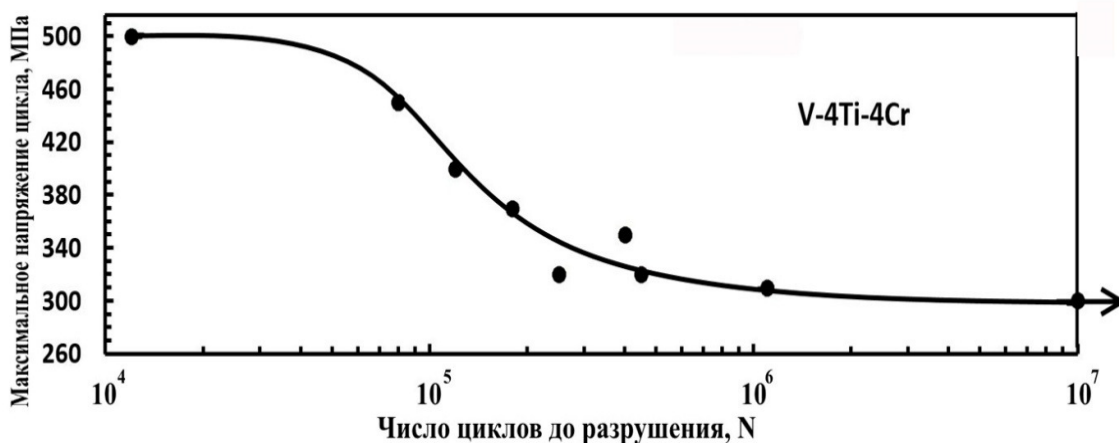


Рисунок 1. Кривая усталости сплава V-4Ti-4Cr при комнатной температуре.

Предел выносливости образцов из ванадиевого сплава V-4Ti-4Cr составляет 300 МПа (рис. 1), а отношение предела выносливости  $\sigma_{R0,1}$  к пределу прочности  $\sigma_B = 430$  МПа составляет 0,70. Обычно для конструкционных сплавов значение этого отношения не превышает 0,5 [6-8]. Таким образом, исследуемый ванадиевый сплав является весьма перспективным материалом для изготовления ответственных конструкций, работающих при переменных нагрузках в ядерных и термоядерных энергетических реакторах.

Изучены фрактографические особенности механизма распространения усталостной трещины в области малоциклового и многоциклового усталости. При низком и высоком уровне максимального напряжения цикла в обоих случаях наблюдается вязкое распространение усталостной трещины вдоль гребней вытянутых по направлению роста трещины. Между гребнями наблюдается типичный бороздчатый рельеф. Однако в случае высокого напряжения цикла (малоцикловая усталость) на макрокартине излома наблюдается расслоение материала. Также, при этом напряжении поверхность усталостного разрушения носит более характер вязкого разрушения. Статический дол в обоих случаях носит характер вязкого ямочного разрушения.

Работа выполнена по Государственному контракту Государственной корпорации «РОСАТОМ» с АО «ВНИИНМ» № Н.4х.44.90.13.1082 от 19.03.2013.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R.J. Kurtz R.J., K. Abe, V.M. Chernov, V.A. Kazakov, G.E. Lucas, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette, D.L. Smith, S.J. Zinkle. J. Nucl. Mater. 283-287 (2000) 70-78.
2. V.M. Chernov, M.V. Leonteva-Smirnova, M.M. Potapenko, N.I. Budylnkin, Yu.N. Devyatko, A.G. Ioltoukhovskiy, E.G. Mironova. Nucl. Fusion 47 (2007) 839-848.
3. T. Muroga. Vanadium for Nuclear Systems. Comprehensive Nuclear Materials 4-12 (2012) 391-406с.
4. Шиков А.К., Чернов В.М., Потапенко М.М., Губкин И.Н., Дробышев В.А., Зурабов В.С. Разработка технологии и исследование малоактивируемых конструкционных сплавов V-(4-Ti)-(4-5) Cr для термоядерных реакторов. Металловедение и термическая обработка металлов. 2004, № 11, с. 49-55с.
5. Иванов Л.И., Платов Ю.М. Радиационная физика металлов и ее приложение, М.:Интерконтакт Наука, 2002, 300 сб. .
6. Терентьев В.Ф., Петухов А.Н., Усталость высокопрочных металлических материалов. –М.: ИМЕТ РАН-ЦИАМ, 2013, - 505 с.
7. Трощенко, В.Т., Сопротивление усталости металлов и сплавов. Справочник. часть 1. / В. Т. Трощенко, Л. А. Сосновский; под ред. А. А. Лебедев. – Изд-во "Наукова думка", 1987. – 348 с
8. Штремель М.А. Разрушение. В 2 кн. Кн. 1. Разрушение материала: моногр. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2014. – 640 с.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИСТОВОГО ПРОКАТА ИЗ НОВОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ СВАРНЫХ ШВОВ

Костина В.С., Мурадян С.О., Костина М.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г.Москва, Россия  
vskostina@yandex.ru, muradianso@gmail.com, mvkst@yandex.ru

Получение качественных сварных соединений высокоазотистых ( $\%N \geq 0,4$  масс. %) сложнолегированных коррозионноустойчивых аустенитных сталей сопряжено с рядом проблем, в том числе – с возможностью возникновения газовых пор в сварном шве и на линии сплавления, горячих трещин в околошовной зоне, дестабилизации аустенита в зоне термического влияния сварного шва. В результате термических напряжений и усадочных эффектов возможно коробление сварных швов. Газовые поры не только снижают коррозионную стойкость, но и действуют как концентраторы напряжений, приводя к понижению прочности сварных соединений (**СС**). С учетом этих проблем особое значение имеет выбор материала сварочной присадки, способа сварки и оптимизации режимов сварки. В тех случаях, когда в сварных соединениях из-за остаточных деформаций и внутренних напряжений происходит изменение формы и размеров сварных узлов, необходима разработка способов их исправления. Для этой цели возможно использование механической и термической правки деформированных СС.

Целью настоящей работы являлось определение для СС из новой аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, твердый раствор которой упрочнен за счет высокой концентрации азота ( $\sim 0,4\%N$  по массе), оптимальной температуры механической тепловой правки (**МТП**), на основе изучения механических свойств после правки при различных температурах.

СС были изготовлены из 10 мм горячекатаного, термически обработанного листового проката указанной стали с применением сварочной проволоки Св-10Х20Н18М3АФС (содержащей 0,2-0,25%N). Режим сварки: ручная дуговая сварка, электродами марки ЭА-868/20; сила сварочного тока  $I_{св} = 140-160$  А; напряжение дуги  $U_d = 24 \div 28$ В. Вырезанные участки СС подвергали ручной механической правке, а затем тепловой, при температурах 200, 300, 400, 500 и 600°C.

Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron 3382; (скорость испытания 1 мм/мин). Испытания на ударный изгиб - по ГОСТ 9454-78 на установке AmslerRKP-450 (энергия копра 300 Дж). Микротвердость различных структурных составляющих СС (линии сплавления – **ЛС**, сварного шва – **СШ**, основного металла – **ОМ** и зоны термического влияния сварного шва – **ЗТВ**) определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD (нагрузки 10г и 25г в течение 10 с). Ферритометрию осуществляли с использованием ферритометра МВП-2М.

Металл всех СС после всех режимов МТП был аустенитным. После МТП при 200°C сталь в СС имеет повышенный, по сравнению с ОМ, предел текучести и более низкую пластичность, очевидно, вследствие низкой температуры отпуска, не снимающей наклеп, обусловленный механической правкой, см. таблицу 1. После МТП при 300-600°C характеристики прочности и пластичности находятся в одном диапазоне: предел текучести 513-540 МПа, предел прочности 853-867 МПа, относительное удлинение 47-53%, относительное сужение 53-60%. Однако ударная вязкость металла СС после МТП при 300 и 400°C низкая, 0,5-0,8 МДж/м<sup>2</sup>.

Измерения микротвёрдости в различных зонах СС и до, и после МТП показали, что во всех случаях металл СС имеет минимальную микротвердость в СШ (таблица 2). Это связано с меньшей концентрацией азота в стали сварочной проволоки Св-10Х20Н18М3АФС. Соответственно, ОМ имеет несколько более высокую микротвердость, чем металл СШ. Наиболее высокая микротвёрдость присуща металлу в зоне ЛС, а металл в ЗТВ имеет промежуточные значения между ЛС и ОМ (таблица 2). Проведение МТП при 200, 300, 400 и 500°C существенно повысило значения микротвёрдости в ЛС и ЗТВ по сравнению с металлом СС в отсутствие МТП. После правки при 600°C влияние налёпа практически полностью устраняется, микротвёрдость всех зон сварного соединения близка к таковой в СС, не подвергнутом МТП.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. МТП исследованных СС не приводит к появлению в них ферромагнитной фазы.
2. МТП повышает твердость ЛС и ЗТВ и характеристики прочности СС стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. В отсутствие правки СС имеют предел текучести 516 МПа, а металл СС после всех режимов МТП имеет предел текучести от 517 до 573 МПа.

3. Изученные СС имеют в состоянии без правки пластичность почти такую же, как у ОМ (~52%). Характеристики пластичности СС после МТП ( $50 \pm 3$  %) не уступают пластичности СС без правки и ОМ, за исключением СС после правки при 200°C (24%).

4. Ударная вязкость СС после правки при 600°C не уступает таковой у СС без правки ( $KCU \sim 1,1$  Мдж/м<sup>2</sup>), но в три раза ниже, чем у ОМ.

5. Значения микротвердости всех зон СС после правки при 600°C наиболее близки к значениям микротвердости в соответствующих зонах СС без правки.

6. МТП при 600°C представляется предпочтительной (сближение уровня механических свойств, микротвердости различных зон СС, снятие наклепа). Для большей полноты картины необходимо проведение коррозионных испытаний.

Таблица 1 - Механические свойства при испытаниях на растяжение и ударный изгиб при 20°C у ОМ и образцов, вырезанных из СС, до и после тепловой правки (по два испытания на точку).

Характеристика	ОМ	СС без правки	СС после тепловой правки при температурах, °C				
			200	300	400	500	600
$\sigma_{0,2}$ , МПа	505	516	573	536	517	535	528
$\sigma_B$ , МПа	848	853	837	864	855	861	856
$\delta$ , %	52,7	51,6	23,8	49,6	51,9	49,3	51,2
$\psi$ , %	57	59	19,5	56	56,5	56,5	56,5
KCU, Мдж/м <sup>2</sup>	3,03	1,18	2,10	0,73	0,61	1,05	1,08

Таблица 2. Микротвердость различных зон СС после МТП при 200-600°C.

Температура МТП, °C	ОМ	ЗТВ	ЛС	СШ	ЛС	ОМ
- (СС без МТП)	284	311	329	275	309	293
200	277	314	360	306	355	283
300	291	322	331	284	356	294
400	288	336	324	266	371	290
500	296	330	349	292	361	296
600	277	307	311	272	-	288

### ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОСТИ МАРТЕНСИТНО-ФЕРРИТНОЙ СТАЛИ МАРОК 16X12MBCФБР-Ш (ЭП823-Ш) И 10X9НСМФБ В КОНТАКТЕ С ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ.

Кудашова Э.А., Каштанов А.Д., Яковлев В.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» (ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»), г.Санкт-Петербург, Россия  
 toofasttolive@yandex.ru, a.kashtanoff@mail.ru

Одной из важнейших задач современного этапа развития атомной энергетики является разработка и создание нового поколения атомных реакторов, обладающих принципиально новым свойством - естественной безопасностью. Эта характеристика подразумевает способность атомной энергетической установки обеспечить локализацию практически любой аварии без вмешательства систем автоматического управления. Таким свойством обладают реакторные установки, использующие в качестве теплоносителя жидкий Рb или эвтектический сплав Рb-Bi. Применение указанных теплоносителей выдвигает на первый план целый ряд материаловедческих проблем, связанных с высокой химической активностью жидких металлов по отношению к конструкционным материалам.

В настоящее время у нас в стране ведётся проектирование двух типов реакторных установок, обладающих этим свойством, БРЕСТ-300 со свинцовым теплоносителем и СВБР-100 с теплоносителем свинец-висмут. Конструкционные материалы реакторных установок должны обеспечивать эксплуатацию оборудования в контакте с теплоносителем в течении 30 и 60 лет соответственно при температурах до 500-550°C.

Одной из важнейших проблем в реакторах с тяжелыми жидкими теплоносителями является обеспечение высоких показателей и длительной работы внутрикорпусных устройств, что зависит от выбора материала. Проблема особенно остра, так как сталь марки 16X12MBCФБР-Ш (ЭП823-Ш), выбранная для изготовления внутрикорпусных устройств реакторов с

тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями проектов БРЕСТ-ОД-300 и СВБР-100, обладает неудовлетворительными технологическими свойствами:

- плохая свариваемость, а также высокой температурой перехода в хрупкое состояние для стали в толстых сечениях  $T_{ко} = 100^{\circ}\text{C}$ );

Был проведен анализ полученных свойств. Сталь 16X12MBCФБР-Ш (ЭП823-Ш) обладает плохой свариваемостью из-за своей избыточной легированности, а охрупчивание стали в толстых сечениях происходит из-за выделения карбидных фаз и феррита при охлаждении после операции термообработки.

В связи с этим было предложено использовать для внутрикорпусных устройств реакторов взамен стали ЭП823-Ш 9-% хромистую сталь. 9-% хромистые стали показывают более высокие характеристики пластичности, радиационной стойкости, свариваемости. Также предлагаемая сталь дешевле и технологичнее. Повышение свойств происходит благодаря низкому содержанию в химическом составе углерода и отсутствию ниобия, которые плохо влияют на свариваемость стали из-за выделения легкоплавкой эвтектики.

Был проведен комплекс исследований выбранной стали 10X9HСМФБ, позволяющий сделать следующие выводы:

1. Установлено, что пластичность и сопротивление МЦУ сталей с ОЦК кристаллической структурой снижается при эксплуатации в контакте с жидким свинцом, причем наличие острого надреза и низкотемпературный отпуск стали усиливают проявление этого эффекта.

2. Показано, что при использовании сталей с ОЦК решеткой для изготовления элементов конструкций РУ на быстрых нейтронах, испытывающих циклические нагрузки в малоцикловой области при контакте с жидким свинцом, необходимо учитывать допустимый коэффициент интенсивности напряжений, значение которого не должно превышать величины, приводящей к резкому увеличению скорости роста трещины. Экспериментально установлено, что для стали 10X9HСМФБ значение допустимого коэффициента интенсивности напряжений составляет  $\Delta K_{360} = 37 \text{ МПа}/\text{м}^{0,5}$  – для температуры  $360^{\circ}\text{C}$  и  $\Delta K_{420} = 45 \text{ МПа}/\text{м}^{0,5}$  – для температуры  $420^{\circ}\text{C}$  (uns от англ. Unstable – неустойчивы). При превышении этого значения развитие трещины в сталях с ОЦК решеткой в контакте с жидким свинцом может происходить лавинообразно.

3. Рекомендовано при расчетах максимально допустимых напряжений в стальных конструкциях, находящихся в контакте со свинцовым теплоносителем, вводить деформационный критерий, ограничивающий предельную деформацию на уровне ~2%, что обеспечит эксплуатацию деталей в условиях существования на поверхности металла сплошной оксидной пленки, предотвращающей коррозионное повреждение и недопустимую деформацию конструкций.

4. Выявлено влияние концентрации кислорода на поведение конструкционных сталей под напряжением в жидком свинце. Показано, что переход сталей в пассивное состояние при эксплуатации в жидком свинце зависит от концентрации кислорода и уровня действующих напряжений. Установлено, что для снижения скорости ползучести ферритно-мартенситной стали 10X9HСМФБ при температурах  $500-550^{\circ}\text{C}$  необходимо поддерживать содержание кислорода в жидком свинце на уровне не ниже  $3,5-4 \times 10^{-6}\%$  вес.

## **НОВЫЙ ТИП ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Лихоманов В.С., Примаченко О.Н., Иванчев С.С.

Санкт-Петербургский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
VLikhomanov@gmail.com

В настоящий момент для использования в составе низкотемпературного водородного топливного элемента (ТЭ) наиболее востребованными являются перфторированные мембраны Nafion<sup>®</sup>, обладающие сочетанием хороших эксплуатационных характеристик, химической стойкости и долговечности использования. В связи с ужесточением требований к протонопроводящим мембранам в составе водородных ТЭ для применения в автомобилестроении возникает потребность в создании мембран с улучшенными характеристиками. Это связано с необходимостью функционирования мембран при средних или высоких температурах (выше  $130^{\circ}\text{C}$ ), при которых нивелируется воздействие примесей СО в топливе на отравление катализаторных слоев мембран ТЭ.

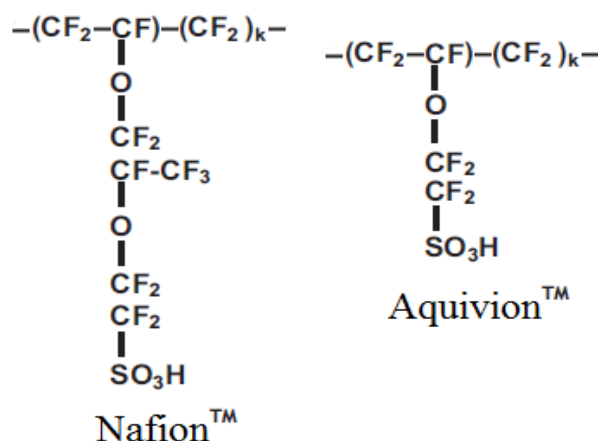


Рис. 1. Химическая структура иономеров Nafion и Aquivion.

В результате проведенных работ, нами был разработан и запатентован метод водно-эмульсионной сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) и 2-фторсульфонилперфторэтилвинилового эфира (ПФЭВЭ) для получения сополимеров типа Aquivion [1]. В связи с различной реакционной способностью мономеров, основной сложностью является возможность регулировать эквивалентную массу, т.е. массу участка сополимера приходящуюся на одну сульфогруппу, в процессе сополимеризации. Для решения данной проблемы нами использовалось два подхода: изменение давления газообразного мономера ТФЭ в пределах 0,5-1,3 МПа позволило получить сополимеры с ЭМ 600-720; введение на стадии синтеза перфторированной добавки позволило изменить концентрацию ПФЭВЭ в зоне реакции и повысить достижимый предел ЭМ вплоть до 1000.

Наработка образцов материала типа Aquivion с различной ЭМ позволила измерить протонную проводимость, вододерживающие свойства мембран и вольт-амперные характеристики мембран в составе ТЭ, и выбрать их оптимальное сочетание.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ №2545182, опубликовано 27.03.2015 Бюл. № 9

### ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ТОТЭ С ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Меньшикова А.В.<sup>1</sup>, Калинина Е.Г.<sup>2</sup>, Пикалова Е.Ю.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
anastas-men@yandex.ru

Ключевой проблемой водородной энергетики является создание высокоэффективных и дешевых электрохимических генераторов на основе топливных элементов (ТЭ). Среди известных на сегодняшний день видов ТЭ, особое внимание во всем мире уделяется разработке твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – одного из наиболее перспективных видов ТЭ, основными конструктивными составляющими которого в общем случае являются пористые электроды (анод и катод) и расположенный между ними твердый газоплотный электролит (чаще всего стабилизированная иттрием окись циркония  $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$  (YSZ)). Для увеличения эффективности и долговременности работы ТОТЭ, необходимо решить актуальную проблему – снижение его рабочих температур с 800 – 1000° С до 650 – 700° С, что достижимо, как показывают результаты исследований, при уменьшении толщины пленки электролита до единиц микрон. Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) не требует дорогостоящего оборудования, индиферентен к форме покрываемой поверхности и прост в исполнении, что делает его наиболее привлекательным. Выбор метода ЭФО обусловлен тем, что традиционные порошковые технологии (прессование с последующим высокотемпературным спеканием, шликерное литье или трафаретная печать) позволяют формировать слои толщиной от 10 мкм и выше и поэтому не могут быть применимы в разработках, направленных на минимизацию толщины функциональных слоев ТЭ. Твердые электролиты на основе оксида  $SeO_2$  имеют большую электропроводность по сравнению с электролитами на основе  $ZrO_2$  в среднетемпературной области. Кроме того, цериевые электролиты

практически не проявляют взаимодействия с катодными материалами, что обуславливает выбор электролита для осаждения на катодную подложку. Однако со стороны анода, для предотвращения падения напряжения холостого хода ячейки в результате возникновения смешанной (ионной и электронной) проводимости цериевого электролита при восстановлении водородом  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$  при высоких температурах, целесообразно использование дополнительного защитного слоя электролита, обладающего преимущественно ионной проводимостью в анодной атмосфере – например традиционный электролит на основе  $ZrO_2$ .

В настоящей работе использовали нанопорошки  $ZrO_2$ , стабилизированный 9.8 мольн.%  $Y_2O_3$  (YSZ),  $Ce_{0.8}(Sm_{0.15}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.2}O_{2-δ}$  (CSSBO) и  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}$  (CSO), полученные методом лазерного испарения – конденсации (ЛИК). Частицы порошка YSZ имеют сферическую форму со средним геометрическим диаметром 11 нм, частицы CSSBO – 15 нм, частицы CSO – 9 нм (просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100). Удельная поверхность нанопорошков была определена методом БЭТ и составила  $54.6 \text{ м}^2/\text{г}$  для YSZ,  $53.3 \text{ м}^2/\text{г}$  для CSSBO, и  $82.9 \text{ м}^2/\text{г}$  для CSO (Micromeritics TriStar 3000). Для производства катодов  $La_2NiO_{4+δ}$  (LNO) порошки были синтезированы с использованием методов керамической технологии в два этапа ( $1150^\circ\text{C}$  в течение 2 часов,  $1230^\circ\text{C}$  в течение 5 часов). Коэффициент термического расширения для катодов LNO составил  $12.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , в то время как для CSSBO ( $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

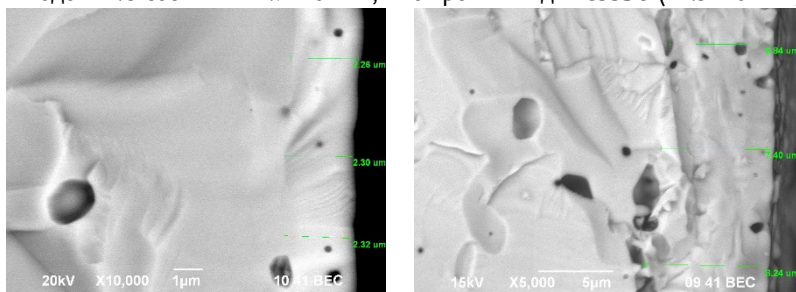


Рисунок 1 - Электронные микрофотографии поперечного среза спеченных однослойных CSSBO покрытий (слева) и покрытий CSSBO с защитным слоем YSZ (справа) на катоде LNO

Для получения пленок ТОТЭ методом ЭФО необходимо приготовление седиментационно-устойчивых суспензий нанопорошков в жидкой дисперсионной среде. С этой целью были проведены исследования суспензий нанопорошков YSZ, CSSBO, CSO (20 г/л) в изопропанол и смеси изопропанол/ацетилацетон 50/50 об.% методом электроакустического спектрального анализа на автоматизированной титровальной установке DT 300 (Dispersion Technology). Показано, что исходные значения pH неводных

суспензий составляют от 3.5 до 5.2, ζ-потенциал положителен, его величина варьируется от 17 до 48 мВ в зависимости от вида нанопорошка и дисперсионной среды. Было проведено прямое потенциометрическое титрование суспензий нанопорошков YSZ, CSSBO, CSO в изопропиловом спирте и смеси изопропанол/ацетилацетон щелочью 0.17 N KOH. Получены зависимости ζ – потенциала суспензий нанопорошков от pH. Показано, что зависимости имеют однотипный вид: в низких pH ζ – потенциал принимает достаточно большие значения, в высоких при дальнейшем титровании 0.17 N KOH достигает значения равного ~ 10 мВ. Во всех случаях изоэлектрическая точка (ИЭТ) не наблюдается.

Методом ЭФО были получены однослойные CSSBO и двухслойные CSSBO/YSZ покрытия на катодах LNO. Свежеосажденный слой электролита уплотняли в центрифуге (Hermle Z383) в режиме 1000 об./мин в течение 2 мин. Для формирования плотной пленки твердого электролита использовали длительный режим синтеза ( $1400^\circ\text{C}$  в течение 24 часов). На рис. 1 представлены электронные микрофотографии поперечного среза спеченных однослойных покрытий CSSBO (слева) и покрытий CSSBO с защитным слоем YSZ (справа), сформированных на катоде LNO. Была изучена степень спекания покрытий на воздухе и получены электронные микрофотографии, которые позволили дать заключение о структуре поверхности и поперечного среза покрытий. В результате были получены газоплотные спеченные однослойные покрытия электролита CSSBO толщиной 2.3 мкм и двухслойные с защитным слоем покрытия CSSBO/YSZ толщиной 8 мкм (толщина защитного слоя YSZ составила ~5.5 мкм), на катоде LNO. В качестве сравнения были получены двухслойные покрытия CSSBO/YSZ, для которых было проведено дробное осаждение-спекание: во-первых, был припечен первый слой CSSBO ( $1400^\circ\text{C}$ ), затем проведено ЭФО защитного слоя YSZ и его спекание ( $1400^\circ\text{C}$ ). В результате двухслойное покрытие CSSBO/YSZ, полученное последовательным осаждением - спеканием каждого слоя, имело неоднородную, «островковую» поверхность пленки YSZ, что обусловлено низкой проводимостью спеченной керамики CSSBO по сравнению с проводимостью LNO подложки, что осложняет процесс электрофореза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области, проект № 13-03-96098, а также стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1.

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ОЛОВОМ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ФЕРРИТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ

Меркушкин Е.А., Березовская В.В.

Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, Россия  
 evgenmerk89@mail.ru

Промышленные ферритные коррозионностойкие стали (ФКС) могут быть классифицированы как сплавы системы Fe-Cr, содержащие от 12 до 30 мас. % хрома. ФКС с высоким содержанием хрома широко используются для деталей, работающих при высоких температурах, таких как котельные трубы турбинные лопатки. С точки зрения использования, они отстают от аустенитных аналогов, имея низкую пластичность, плохую свариваемость, склонность к хрупкости (например, вследствие хрупкости 475 °С), чувствительность к надрезу и плохую деформируемость (по сравнению с аустенитными сталями). Кроме того, сплавы системы Fe-Cr, обычно не пассивируются в восстановительной кислой среде, а высокохромистый феррит печально известен своей хрупкостью и разрушением сколом при вязко-хрупком переходе.

Тем не менее, ФКС в определенных условиях (например, в хлорсодержащих средах) могут иметь более высокую коррозионную стойкость, чем аустенитные стали, если значение их показателя стойкости против питтинговой коррозии (PREN) превышает 35. Суперферритные коррозионностойкие стали, которые содержат большее количество хрома и добавку молибдена, обладают высокой стойкостью к питтинговой коррозии (ПК). ФКС также обладают весьма хорошей механической обрабатываемостью, которую можно достичь без использования свинца [1]. Однако, в настоящее время, когда вторичные металлы являются важным видом сырья для производства стали, актуальным становится вопрос о загрязненности выплавленного металла примесями и необходимости оценки возможности применения таких сталей в качестве коррозионностойких [2].

Целью данной работы было определение влияния микролегирувания оловом на стойкость к ПК ферритных коррозионностойких сталей.

Химический состав исследованных в работе сталей представлен в таблице. Исследования проводились на образцах из горячекатаного тонколистового проката после отжига при 780 °С. Образцы для исследования стойкости к питтинговой коррозии представляли собой пластины размером 100×10×1 мм.

Испытания на стойкость к питтинговой коррозии проводили на приборе VoltaLab 10-PGZ100 с программным обеспечением VoltaMaster 4. В качестве электрода сравнения использовался Ag/AgCl электрод, в качестве вспомогательного – Pt электрод. Исследуемый образец погружался в раствор так, что площадь погруженной части была равна ~1 см<sup>2</sup>. Средой для исследования служил 3,5% водный раствор хлорида натрия (NaCl). Все исследования проводили при комнатной температуре. Перед испытаниями на ПК образцы выдерживались в испытательном растворе в течение 1 часа для определения потенциала разомкнутой цепи ( $E_{cor}$ ). Кривые ПК получали при скорости развертки потенциала 1,5 В/ч. Остальные детали методики исследования приведены в ссылке [3].

Таблица. Химический состав исследованных сталей

Маркировка стали	Струк-тура	Содержание элементов, мас. %											
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Nb	Al	Ti	Sn
V1 Sn-1	Ф	0,009	0,25	0,2	14,77	-	-	0,01	-	-	0,02	0,18	0,092
V2 Sn-2	Ф	0,0057	0,26	0,24	14,64	-	-	0,0042	0,37	-	0,03	0,15	0,089
V3-Sn-5	Ф	0,0051	0,26	0,21	14,05	-	-	-	-	-	0,02	0,18	0,01
V4-Sn-6	Ф	0,0062	0,23	0,21	16,39	-	-	-	-	-	0,03	0,01	0,008
V5-Sn-7	Ф	0,0067	0,25	0,19	16,92	-	-	-	-	-	0,03	0,16	0,15
V6-Sn-8	Ф	0,0063	0,27	0,2	16,8	-	-	-	-	-	0,03	0,18	0,28
V7-Sn-9	Ф	0,0058	0,27	0,2	16,13	-	-	-	-	-	0,02	0,16	0,37
V8-Sn-10	Ф	0,0042	0,25	0,22	16,86	-	-	-	0,38	-	0,03	0,18	0,31
V9-FW2	Ф	0,0055	0,13	0,12	16,5	0,08	0,02	0,01	0,015	0,19	0,048	0,09	-

Результаты исследований, выраженные в виде зависимостей потенциала питтингообразования ( $E_p$ ) от содержания олова в ФКС, показаны на рисунке.



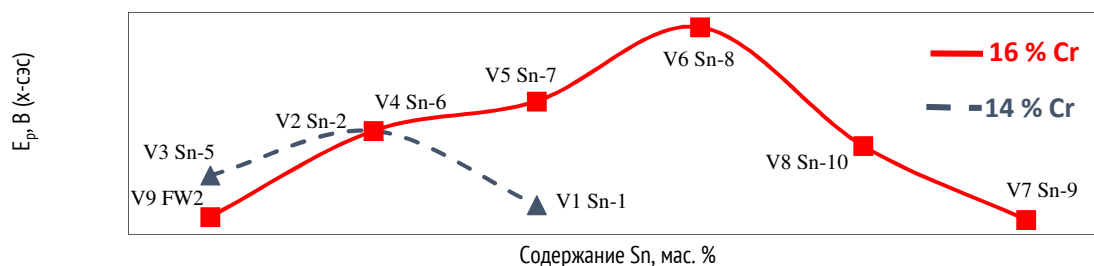


Рисунок. Зависимость потенциала  $E_p$  от содержания олова в сталях

Как видно из рисунка, в двух группах сталей ферритного класса с 14 и 16 мас.% хрома олово незначительно влияет на потенциал питтингообразования  $E_p$  ( $\Delta E_p^{\max}=0,15$  В), при этом зависимость носит немонотонный характер, связанный, очевидно, с предельной растворимостью олова в феррите. В пределах растворимости, которая выше в сталях с большим содержанием хрома, с ростом содержания олова потенциал  $E_p$  повышается, а при выпадении избыточной фазы снижается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Joseph Ki Leuk Lai, Kin Ho Lo, Chan Hung Shek. Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments, 2012 Bentham Science Publishers, eISBN: 978-1-60805-305-6, 168 p.
2. Меркушкин Е.А. Сопротивление образованию питтингов коррозионнотстойких сталей разных классов и системы легирования с микродобавками азота и/или олова, XIV Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов – молодых ученых: Сборник научных трудов. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 370 с.
3. ГОСТ 9.912-89. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. – М.: Изд-во стандартов, 1993.

### ИННОВАЦИОННАЯ ЛИТЕЙНАЯ ВЫСОКОПРОЧНАЯ ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ АУСТЕНИТНАЯ АЗОТИСТАЯ СТАЛЬ ДЛЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ АРМАТУРЫ

Мурадян С.О., Костина М.В.

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

Литая арматура, применяемая в нефтедобыче и нефтепереработке работает в жестких условиях: пластовое давление при добыче углеводородов может достигать 800 - 900 кгс/см<sup>2</sup>; температура на устье 135 - 150 °С; дебит нефти достигает 3500 т/сут; дебит газа – 1,5...2 млн м<sup>3</sup>. При таких условиях работы происходят интенсивный износ и выход из строя материала деталей арматуры. Для решения данной проблемы было предложено использовать арматуру, выполненную из новой литейной высокопрочной износо- и коррозионнотстойкой аустенитной азотистой стали.

Следует отметить, что применяющиеся в России в н.в. для литой устьевой арматуры аустенитные литейные стали не содержат в своем составе азота, их предел текучести не превышает 220 МПа; у ряда марок зарубежных литейных азотсодержащих преимущественно аустенитных сталей достигается  $\sigma_{0,2} = 290$  МПа. В ИМЕТ РАН предложена концепция создания высокопрочной коррозионнотстойкой аустенитной литейной стали на основе Fe-Cr-Ni-Mn-Mo-N, в которой высокая прочность обеспечивается за счет высокой равновесной концентрации азота (0,45-0,55 %N) и разработан метод расчета композиций на этой основе, в которых азот будет полностью усвоен твердым металлом при кристаллизации, без образования газовых пор.

Выплавленные модельные отливки стали выбранного этим методом состава (05X21AГ15Н8МФЛ) содержали от 0,47 до 0,62 % N. Все отливки имели плотный металл, без газовых пор, раковин и трещин. Ниже приведены результаты исследований механических свойств, а также износо- и коррозионной стойкости металла отливок в литом и термически обработанном состоянии.

Образцы, вырезанные из отливок после отжига при 1200°С, 1 ч и закалки в воде при испытаниях на растяжение имели  $\sigma_{0,2} = 384 - 458$  МПа, KCU = 1,98 - 2,7 МДж/м<sup>2</sup>. В интервале низких климатических температур от 20 до -70 °С ударная вязкость остается высокой (2,59 - 2,31 МДж/м<sup>2</sup>). При повышении температур испытаний на растяжение от 20 °С до

температур перегретого пара 200-350 °С предел текучести снижается от ~400 МПа до уровня не ниже 230- 210МПа, соответственно, при сохранении высокой пластичности стали ( $\delta = 47-55\%$ ). (Для сравнения, у применяющихся литейных аустенитных сталей типа X18H10T такое повышение температуры испытаний вызывает снижение предела текучести от ~200 до ~ 160 - ~130 МПа, и пластичности  $\delta$  от 25 до 16%) (см. табл. 1 для стали с содержанием азота 0,47%).

Аустенит литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ не только в исходном литом состоянии, но и после гомогенизирующих отжигов при 1100-1200 °С и последующей закалки в воде, содержит многочисленные наноразмерные, когерентные кристаллической решетке аустенита, частицы нитридов CrN, (возможно, (Cr,V)N) размером 1-5 нанометров. Ввиду этого высокий предел текучести этой стали, по сравнению с не содержащими азота сталями типа X18H10, может быть объяснен не только твердорастворным упрочнением аустенита азотом, но и эффектом дисперсионного твердения, при котором частицы (Cr,V)N, создавая микроискажения в кристаллической решетке аустенита, должны затруднять процесс перемещения дислокаций при пластической деформации.

Результаты испытаний новой литейной стали с содержанием азота 0,47% и 0,62 % на абразивное изнашивание и данные по микротвердости на контактной поверхности образцов после испытаний показали, что износостойкость новой литейной азотистой стали равна, либо превышает износостойкость стали Гадфильда 110Г13Л. Это связано с тем, что, аустенит стали 05X22AG15H8M2ФЛ с низкой исходной твердостью, не претерпевающий мартенситного превращения при изнашивании, обладает относительно высокой способностью к фрикционному упрочнению вследствие низкой энергии дефектов упаковки азотистого аустенита и на рабочей поверхности формируется вторичная структура с достаточно высокой микротвердостью.

Таблица 1. Механические свойства стали 05X21AG15H8MФЛ (пл.1, 1200°С, 1 ч, вода) и некоторых применяющихся литейных коррозионностойких аустенитных сталей при -70 ÷ 350°С

СТАЛЬ	Свойства	Температура испытания, °С						
		-70	-40	20	100	200	300	350
05X22AG15H8M2ФЛ	$\sigma_{0,2}$ , МПа	558	506	427	-	229	214	211
	$\Sigma_B$ , МПа	841	851	739	-	575	547	542
	$\delta/\psi$ , %	24/25	47/50	36/53	-	55/57	45/39	47/52
	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	2,31	2,46	2,59	-	-	-	-
12X18H9ТЛ	$\Sigma_{0,2}$ , МПа			200	160	150	140	130
	$\Sigma_B$ , МПа			450	420	370	330	320
	$\Delta/\Psi$ , %			25/32	22	18	14	11
12X18H12M3ТЛ	$\Sigma_{0,2}$ , МПа			220	170	160	150	140
	$\Sigma_B$ , МПа			450	450	400	360	340
	$\Delta/\Psi$ , %			25/30	27	23	18	16

Результаты коррозионных испытаний показали: металл отливки (N – 0,47%) стали 05X21AG15H8MФЛ и в литом состоянии, и после частично гомогенизирующего структуру отжига при 1200°С (1 ч, вода), не склонен к МКК, ввиду отсутствия включений частиц избыточных фаз на границах зерен и иных структурных элементов литого металла. Исследованная сталь в состоянии после закалки (1200°С, 1 ч) и закалки с последующим старением 100 ч при 700°С при ускоренных испытаниях в 10% растворе FeCl<sub>3</sub> по ГОСТ 9.812-89 при температуре 25°С и длительности экспозиции в среде до 10 ч, а также при испытаниях при 35°С, 5 ч, не проявляет склонности к ПК. Для изученной стали 05X21AG15H8MФЛ (с ЭСП =33,2), в состоянии после закалки, закалки и старения установлена критическая температура питтингообразования КТП=45°С.

Сравнение свойств стали 05X22AG15H8M2ФЛ с известной сталью AISI 316 (табл. 2) показало, что новая литейная азотистая сталь значительно превосходит сталь AISI 316 по сопротивлению ПК – коэффициент ЭСП – 33 против 24 (у стали AISI 316) и критической температуре питтингообразования.

Таблица 2. Сравнение свойств коррозионной стойкости сталей 05X21AG15H8MФЛ и стали AISI 316

Марка	%Cr	%Mo	%N	ЭСП <sup>1</sup>	КТП <sup>2</sup> (°С)
AISI 316	16,5	2,1	0,05	24,2	15 <sup>2</sup>
05X21AG15H8MФЛ	22	1,5	0,5	33	43 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Эквивалент стойкости к питтингообразованию, ЭСП = %Cr + 3.3 %Mo + 16 %N

Критическая температура питтингообразования, КТП:

<sup>2</sup> по ASTM G-48A (за 72 ч в 6% p-pe FeCl<sub>3</sub>); <sup>3</sup> по ГОСТам РФ, за 5 ч в 10% p-pe FeCl<sub>3</sub>)

## ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ВЫДЕЛЕНИЕ/МАТРИЧНЫЙ КРИСТАЛЛ В ЛЕГИРОВАННОМ ТЕРМОЭЛЕКТРИКЕ $Mn_4Si_7$

Орехов А.С.<sup>1</sup>, Соломкин Ф.Ю.<sup>2</sup>, Суворова Е.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

Andrey.orekhov@gmail.com

Структура материалов является определяющей для его свойств. Для получения современных, эффективных и технологичных термоэлектрических материалов необходимы данные о структуре вещества и ее зависимости от условий роста. Аналитическая электронная микроскопия является наиболее информативным методом для получения структурной информации как на макроуровне, так и локально на наноуровне, вплоть до атомного.

Для создания новых высокоэффективных термоэлектрических материалов необходима информация о целом наборе структурных характеристик – о микроструктуре образца, о химическом и фазовом составе, о присутствии выделений, о блочности, размере и ориентации зерен, наличии текстуры, о структуре межфазных и межзеренных границ раздела, данные о дислокационной структуре, характере распределения и о типе встраивания примесных атомов в кристаллическую решетку матричного кристалла, данные о присутствии точечных дефектов и т.п. Только применение целого комплекса электронно-микроскопических методик может позволить полноценно и всесторонне исследовать структуру термоэлектрических материалов - получить как обзорную и обобщенную информацию о микроструктуре с высокой точностью, так и исследовать отдельные области кристаллов с локальностью до атомного уровня, а также установить взаимосвязь структуры материала и его свойств.

Классическим подходом к оптимизации термоэлектрических свойств является легирование. Для получения максимальных значений термоэлектрической добротности требуется высокая электропроводность и, в то же время, низкая теплопроводность. Считается [1-3], что одним из эффективных способов снижения теплопроводности является наноструктурирование, направленное на увеличение числа границ раздела, на которых происходит эффективное рассеяние фононов.

В работе исследовались границы раздела наноразмерных выделений, формирующихся при комплексном легировании Al, Ge и Mo кристалла высшего силицида марганца (BCM), выращенного по методу Бриджмена  $(Mn_{0.98}Mo_{0.02})(Si_{0.98}Ge_{0.02})_{1.75}Al_{0.01}$ . Микроструктура, морфология, химический состав исследовался на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D, оборудованным приставкой рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (EDXS, АМЕТЕК Inc.) и детектором регистрации дифракционных картин обратно-рассеянных электронов (EBSD, АМЕТЕК Inc.). Фазовый анализ, локальный химический состав, структура границ раздела исследовалась на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе FEI Titan 80-300 TEM/STEM оснащенный электронной пушкой с полевой эмиссией катода (FEG) и корректором сферической аберрации для сканирующего просвечивающего режима, позволяющий получать изображения с разрешением 0.08 нм.

Показано, что примеси входят в решетку кристалла с концентрациями 0,5-0,8 ат.% Al, 0,4-0,6 ат.% Mo и 1,5-2,0 ат.% Ge, а также участвуют в образовании выделений твердых растворов Si-Ge, кристаллов  $MoSi_2$  и трехкомпонентного сплава Al-Si-Mn. С помощью электронно-дифракционных картин и преобразования Фурье ВРЭМ изображений были определены ориентационные соотношения и исследована структура границ раздела выделение/матричный кристалл (Рис. 1) в микро- и наномасштабе. Установлено, что, как правило, формируются полукогерентные границы. Несоответствие решеток приводит к деформациям в 9-11% для Si-Ge /  $Mn_4Si_7$ , для границ раздела больших кристаллов  $MoSi_2$  с матрицей  $Mn_4Si_7$  деформация может достигать 19%. Такие большие значения несоответствий приводят в конечном итоге к растрескиванию кристалла BCM. Мы выявили наноразмерные кристаллы  $Mn_5Si_3$  с линейными размерами 20-100 нм, для которых характерна полукогерентная граница с матричным кристаллом BCM и несоответствие решеток до 10%. Граница раздела  $Mn_5Si_3/Mn_4Si_7$  промоделирована и установлена периодичность дислокаций несоответствия.

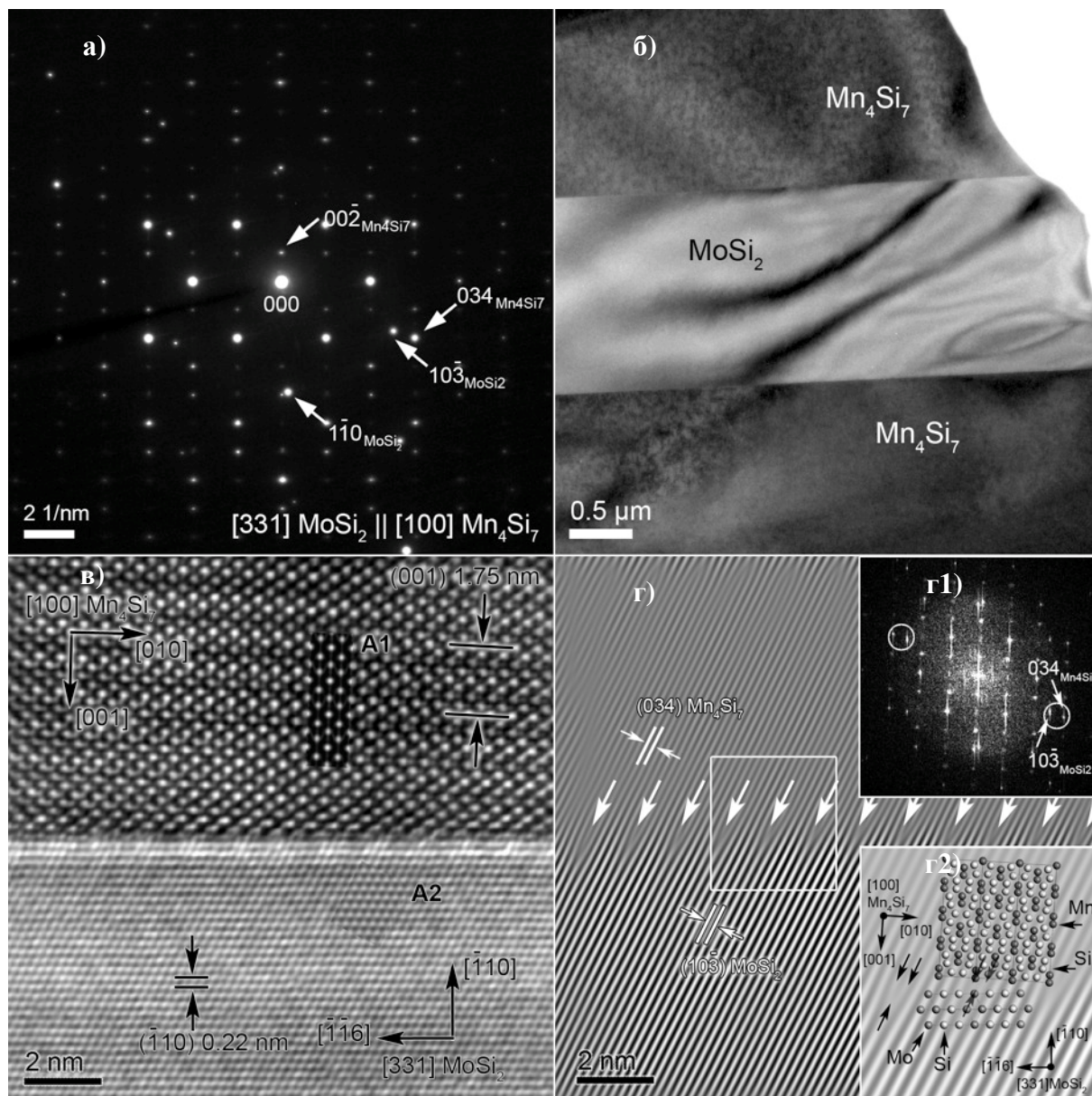


Рис. 1. Дифракционная картина (а) и ПЭМ-изображение (б) границы раздела выделения  $\text{MoSi}_2$  и матричного кристалла ВСМ. ВРЭМ-изображение границы раздела (в) с наложенными расчетными изображениями высокого разрешения (вставки А1 и А2). Фильтрованное ВРЭМ-изображение (г) вдоль рефлексов, отмеченных на дифрактограмме (вставка г1), выявляющая наличие экстра-плоскостей на границе раздела (отмечены стрелками). На вставке г2 показано наложение на фильтрованное изображение структурных моделей ячеек матричного кристалла и выделения  $\text{MoSi}_2$ , ориентированных направлениями  $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7$  и  $[331]\text{MoSi}_2$  нормально к плоскости рисунка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Szczech . J. R., Higgins J. M., Song Jin // J. Mater. Chem., 2011, 21, 4037-4055
2. Snyder G.J., Toberer E. S. // Nature Mat. 7, 2008, 105 – 114.
3. Li J.F., Liu Wei-Shu, Zhao Li-D., Zhou M. // NPG Asia Mat. 2010, 2, 152–158

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Савинская О.А., Немудрый А.П.

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск, Россия

nouvelle84@gmail.com

Нестехиометрические оксиды, обладающие смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, находят широкое применение в качестве кислород-проницаемых мембран, используемых для сепарации кислорода и получения синтез газа, кислородных сорбентов, необходимых для хранения и транспортировки кислорода, очистки газов от примесей кислорода, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Традиционными катодными материалами являются  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , существенным недостатком которых является взаимодействие с электролитом (YSZ и GDC) с образованием примесных фаз, препятствующих кислородному транспорту. Считается, что при понижении температуры эффективность ТОТЭ ограничивает катодный материал, на котором возрастает поляризационное сопротивление. Таким образом, актуальной задачей является поиск новых и модифицирование функциональных свойств известных оксидов.

Целью работы является исследование функциональных свойств новых катодных материалов на основе кобальтита стронция, допированного молибденом.

В работе исследовано частичное замещение кобальта на молибден в структуре нестехиометрического перовскита  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCF) со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью. Показано, что в образцах состава  $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  (SCFM) при  $x \geq 0.05$  происходит эндотаксиальное фазовое расслоение с образованием наноразмерных доменов со структурой упорядоченного двойного  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  перовскита, распределенных в матрице нестехиометрического перовскита. Для материалов с  $0.05 < x < 0.2$  понижение кислородной стехиометрии сопровождается наноструктурированием матрицы - образованием наноразмерных доменов, в которых происходит упорядочение кислородных вакансий с образованием браунмиллерито-подобной структуры. В работе исследовано влияние замещения катионов  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  в структуре SCFO высокочarged катионами  $\text{Mo}^{6+}$  на транспортные свойства и стабильность новых материалов в атмосфере, содержащей диоксид углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa. J. Membr. Sci., 2008, 320, 13-41.

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ПРОВОДИМОСТЬЮ ПО КАТИОНАМ ЛИТИЯ.

Саетова Н.С., Расковалов А.А.

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург, Россия, 620137  
n.saetova@yandex.ru

В настоящее время активно ведётся поиск твёрдых электролитов (ТЭ) для химических источников тока. В последние десятилетия в качестве одного из перспективных материалов в качестве электролита для полностью твердотельных источников тока рассматриваются материалы, обладающие аморфной структурой, в частности, оксидные стёкла [1]. Данный выбор обусловлен тем, что оксидные стёкла не только удовлетворяют требованиям пожаро- и взрывобезопасности, предъявляемым к ТЭ, но в ряде случаев обладают более высокими транспортными характеристиками, чем их кристаллические аналоги.

Для синтеза стёкол в системе  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\left(\frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_3-\frac{1}{3}\text{SiO}_2\right)$ , в которых  $x = 0,5...0,6$ , выбор соотношения  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

обусловлен данными работы [2]. В качестве исходных реагентов служили карбонат лития ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), которые были взяты в пропорциях, рассчитанных с учётом стехиометрических коэффициентов, и

тщательно перемешаны. Варка стёкол проводилась в платиновом тигле в два этапа. На первом этапе подготовленную шихту постепенно нагревали до 300 °С для удаления газообразных продуктов разложения солей. На втором этапе полученную смесь нагревали до температуры 1100-1200 °С и выдерживали в течение часа. После выдержки расплав отливали в подогретую графитовую форму, что позволяло избежать кристаллизации образцов, а также их растрескивания из-за избыточных напряжений.

Для подтверждения аморфной природы полученных образцов проводился рентгенофазовый анализ (РФА) порошков. РФА проводили на дифрактометре Rigaku, при  $\text{Cu K}\alpha$  – излучении в интервале  $2\theta = 15 - 65^\circ$ . На рисунке 1 представлены рентгенограммы образцов, на которых наблюдается гало аморфной фазы и отсутствуют пики кристаллических включений.

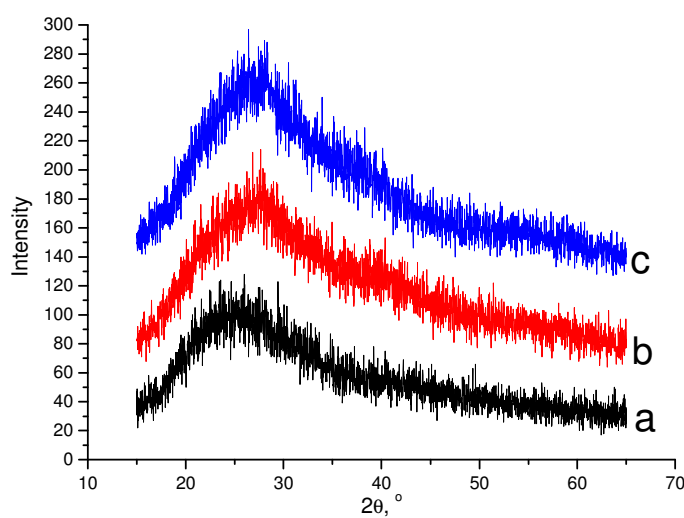


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов составов: 50,0Li<sub>2</sub>O – 38,0B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,0SiO<sub>2</sub> (a), 55,0Li<sub>2</sub>O – 34,5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,5SiO<sub>2</sub> (b), 60,0Li<sub>2</sub>O – 30,0B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,0SiO<sub>2</sub> (c), мол. %

Определение характеристических температур стеклования ( $T_g$ ) и кристаллизации ( $T_c$ ) проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSK 204 F1 Phoenix Netzch. Согласно полученным данным, которые приведены в таблице 1, увеличение концентрации оксида лития в составе стекла приводит к снижению температур стеклования и кристаллизации.

Таблица 1 – Характеристические температуры образцов.

Составы стёкол, мол. %	$T_g$ , °С	$T_c$ , °С
50,0Li <sub>2</sub> O – 38,0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 12,0SiO <sub>2</sub>	406,4	545,5
52,5Li <sub>2</sub> O – 36,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 11,0SiO <sub>2</sub>	387,7	515,2
55,0Li <sub>2</sub> O – 34,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10,5SiO <sub>2</sub>	366,0	504,6
57,5Li <sub>2</sub> O – 35,0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 7,5SiO <sub>2</sub>	344,4	485,0
60,0Li <sub>2</sub> O – 30,0B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10,0SiO <sub>2</sub>	322,5	441,3

Электропроводность образцов определяли методом электрохимического импеданса. Электрическое сопротивление образцов измеряли на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц - 1 МГц в температурном диапазоне 25 – 290 °С, т.е. при температурах ниже температуры стеклования. В качестве необратимых электродов на торцевые стороны образцов наносили галлий-серебряную пасту.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости электрической проводимости образцов в координатах Аррениуса. Все зависимости носят прямолинейный характер и имеют почти одинаковый угол наклона, что свидетельствует

о практически постоянном значении энергии активации. Из графиков, изображенных на рисунке 2 видно, что электропроводность возрастает с увеличением концентрации оксида лития в составе стёкол.

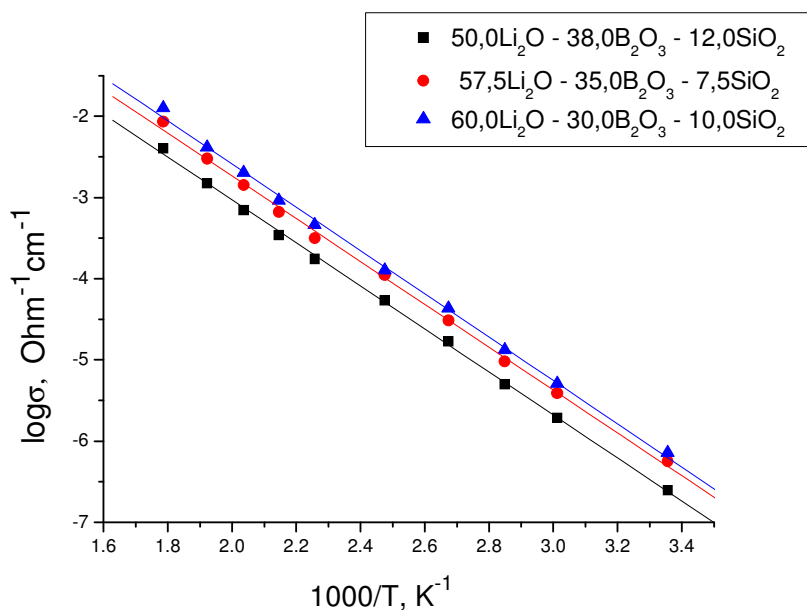


Рисунок 2 - Температурные зависимости электропроводности стёкол

#### Литература

1. Duclot M. Glassy materials for lithium batteries: electrochemical properties and devices performances [Text] / M. Duclot, J. L. Souquet // Journal of Power Sources. – 2001. – Vol. 91-98. P. 610-615.
2. Kim G. Fabrication of a high lithium ion conducting lithium borosilicate glass [Text] / G. E. Kim., H. C. Hwang, M. Y. Yoon, B. H. Choi, H. J. Hwang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol. 357. P. 2863 – 2867.

### ХЛАДОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ С ВОЛОКНИСТОЙ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Сергеев С.Н.<sup>1</sup>, Корзников А.В.<sup>1</sup>, Сафаров И.М.<sup>1</sup>,  
Галеев Р.М.<sup>1</sup>, Гладковский С.В.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
sem17@mail.ru

Создание и продвижение на Север крупных инфраструктурных объектов - газо- и нефтепроводов, линий электропередач, железных и шоссейных дорог, коммунальных структур выдвигают особые требования по хладостойкости конструкционных материалов [1]. Эти требования в первую очередь относятся к низкоуглеродистым сталям, которые из-за своей относительно невысокой себестоимости остаются одним из наиболее широко используемых материалов промышленности. При этом существенным недостатком данного класса сталей является хладноломкость, т.е. склонность к хрупкому разрушению при отрицательных температурах эксплуатации. Разработка новых сталей путем сложного микролегирования не всегда позволяет получить требуемый уровень свойств [2]. Авторами данной работы изучен альтернативный способ достижения нужного уровня свойств за счет формирования в сталях ультрамелкозернистой структуры [3].

Исследовали влияние теплой прокатки на структуру, механические свойства и хладостойкость низкоуглеродистых сталей.

Теплая прокатка привела к образованию волокнистой ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в обоих сталях. Показано, что после теплой прокатки в сталях наблюдался примерно одинаковый уровень механических свойств, при этом были выявлены различия в температурной зависимости ударной вязкости.

Установлено, что в стали 12ГБА теплая прокатка привела к повышению хладостойкости и ударной вязкости вплоть до температуры – 80°C по сравнению с исходным состоянием.

Теплая прокатка низкоуглеродистой стали 05Г2МФБ привела к повышению хладостойкости вплоть до температур – 196°C. При этом температурная зависимость ударной вязкости в этой стали имела вид, характерный скорее для металлов с гранецентрированной кубической решеткой, чем металлов с объемно-центрированной кубической решеткой.

Повышение ударной вязкости в обоих сталях связано с возрастанием работы распространения: в стали 12ГБА в интервале температур от комнатной до – 80°C, в стали 05Г2МФБ – от – 80°C до – 196°C.

Таким образом, формирование в низкоуглеродистых сталях волокнистой УМЗ структуры приводит к одновременному повышению прочности и хладостойкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Слепцов А.И. Материалы для низких и криогенных температур: Энциклопедический справочник. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. - С.768.
2. Горынин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Хлусова Е.И., Нестерова Е.В., Орлов В.В., Калинин Г.Ю.. Вопросы материаловедения, 2008, 2, 7-19.
3. Сафаров И.М., Сергеев С.Н., Корзников А.В., Галеев Р.М., Гладковский С.В.. Письма о материалах, 2013, 3, 3-6.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Сергиенко К.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г.Москва, РФ.  
shulf@yandex.ru

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) [1-7] позволяют создавать устройства, использующие низкотемпературный градиент двух жидких сред для создания механической работы. Существующие прототипы низкотемпературных твердотельных двигателей, таких как двигатель Бенкса, используют в качестве рабочего тела сплав нитинол. Его механические и усталостные свойства, способность восстанавливаться после деформации до 8% и небольшую разницу температур (10-20 град С) для перехода между фазами обеспечивают необходимый комплекс свойств.

Необходимый температурный 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 энергии, но и предотвращаться тепловое загрязнение водоемов.

Однако несмотря на высокую коррозионную стойкость нитинола, длительное использование этого сплава в щелочных или кислотных геотермальных источниках может привести к коррозии и разрушению сплава, что потребует ремонта или замены двигателя. В качестве способа повышения коррозионной стойкости сплава предлагаю легирование танталом. Известно, что добавление до 4% тантала не ведет к изменению механических свойств, предсказуемо изменяется температурный переход фаз не нарушая эффект памяти формы. Для производства двигателей необходима технология получения проволоки из данного сплава.

Была предложена технология получения тонкой проволоки NiTiTa, состоящая из нескольких этапов. Особенностью является многократная переплавка, необходимая для гомогенизации сплава.

1) На первом этапе получают слитки по 25 г. Плавка сплавов проводится в семилучном медном водоохлаждаемом поддоне на электродуговой вакуумной печи ЛК-8 с неработающим электродом в среде избыточного давления гелия или аргона при –1,8 атм. Переплавка проводится 6 раз для гомогенизации;

2) Проводится капсулирование слитков в железную оболочку для защиты от действия окружающей среды;



3) После капсулирования проводится обработка металла давлением (ковка) в режиме нагрева  $>900^{\circ}\text{C}$  (в зависимости от содержания Ta), в результате чего, слиток деформируясь, постепенно приобретает заданную форму и размер (8x8 мм<sup>12345</sup>).

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

5) Волочение заготовок с 0 4+4,5 мм до проволоки диаметром 280 мкм осуществляли

последовательно на волочильных машинах VM-3000; VM-1000; "Грюно" опытного производства ИМЕТ РАН по следующим режимам:

волочение с 0 4+4,5 мм до 2,5 мм с подогревом  $>700^{\circ}\text{C}$  перед фильерой.

волочение с 0 2+2,5 мм до 1,5 мм с подогревом  $>500^{\circ}\text{C}$  перед фильерой.

уменьшение диаметра проволочных заготовок с 1,5 мм до 0,40 мм осуществляется с частыми промежуточными отжигами ( $>500^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 40-НЮ мин) и дальнейшее волочение с подогревом перед фильерой  $>500^{\circ}\text{C}$ .

Полученная проволока может быть использована для создания тепловых двигателей, способных работать в агрессивных средах термальных источников. Варируя отношения исходных материалов мы можем задавать температурный переход под конкретную задачу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.И. Новиков, В.В. Рошупкин, А.Г. Кольцов, М.И. Ляховицкий, М.А. Покрасин, Н.А. Минина, А.И. Чернов, Н.Л. Соболев, М.А. Севостьянов. Акустические свойства никелида титана. // Перспективные материалы, 2012. - №5. - С. 95-99. ISSN: 1028-978X
2. Е.О. Насакина, А.С. Баикин, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, К.А. Солнцев. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология. - 2013. - № 1. - С. 14-23. ISSN: 1684-581
3. В.Т. Заболотный, А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, Е.О. Насакина. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45. ISSN: 2074-0077
4. E.O. Nasakina, A.G. Kolmakov, M. A. Sevostyanov, V.T. Zabolotny, K.V. Sergiyenko. Dynamics of nonlinear processes of corrosion of nickel-titanium and transition of nickel ions in biological medium // Eurasian Physical Technical Journal, 2014. - Vol.11, No.1(21). - P. 12 - 18
5. Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, Б.А. Гончаренко, Ю.О. Леонова, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - № 7. - С.37-49. ISSN 1028-978X
6. Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, Б.А. Гончаренко, Ю.О. Леонова, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - № 9. - С. 19 - 33. ISSN 1028-978X
7. Е. О. Насакина, М. А. Севостьянов, М. А. Гольдберг, К. Ю. Демин, А. С. Баикин, Б. А. Гончаренко, В. А. Черкасов, А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni - 55,91% (мас.), Ti - 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - № 8. - С. 40 - 46. ISSN:1684-579X

### **РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ФАЗ МАТЕРИАЛА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Тарасенко Ю.П., Кириков С.В., Бердник О.Б.

ИПМ РАН, Нижний Новгород, Россия

kvs.kirikov@yandex.ru

Рабочие лопатки являются важными элементами газотурбинных двигателей. Они работают в сложном нагруженном состоянии, в условиях газовой коррозии при температурах 580 – 800 $^{\circ}\text{C}$ , что при длительной эксплуатации оказывает влияние на изменение структуры материала. Задача продления сроков эксплуатации изделия и прогнозирования ресурса не может быть решена без оценки состояния микроструктуры на разных стадиях старения сплава. Традиционный метод определения параметров структуры – метод Глаголева, является весьма трудоемким и не всегда удовлетворяет требуемой точности получаемых результатов, вследствие чего, разработка компьютеризированного подхода к данной проблеме весьма актуальна. Поэтому, анализ фазы проводился с помощью оригинальной программы Good\_Phase, которая позволяет в короткие сроки оценить не только основные параметры частиц на плоскости, но и их объемные характеристики.

Объект исследования являлись рабочие лопатки газотурбинного двигателя ГТЭ-45-3 из сплава ЭП800ВД в двух состояниях: после эксплуатации, после эксплуатации + восстановительная термическая обработка.

Произведена апробация программы Good\_Phase на сплаве ЭП800ВД. Для каждого состояния были рассчитаны следующие характеристики частиц интерметаллидной фазы: минимальный, максимальный, средний, эквивалентный размеры, анизотропия, форма, концентрация, количество, доля площади, объемная доля и др. Построены распределения полученных величин, а так же смоделированы трехмерные количественные характеристики исследуемой фазы.

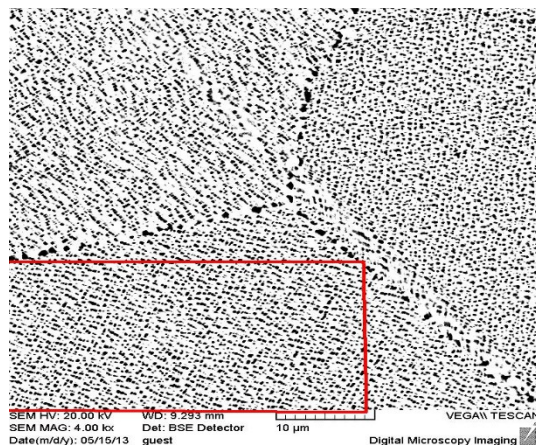


Рисунок 1: ЭМИ сплава ЭП800ВД

Ниже приведен пример расчета основных характеристик интерметаллидных частиц с применением разработанной программы (рисунок 1) и гистограммы распределения (рисунок 2.1, рисунок 2.2). Область расчета выделена красными линиями.

Общее количество частиц на поле = 1688 шт  
Размер видимого поля = 18.06 мкм \* 36.8990588235 мкм  
Доля площади занимаемая фазой = 20 %  
Количество частиц фазы на 100 мкм<sup>2</sup> = 254 шт  
Средняя площадь частиц = 0.079 мкм<sup>2</sup>  
Средний максимальный размер = 0.42 мкм  
Среднее расстояние между частицами = 0.63 мкм

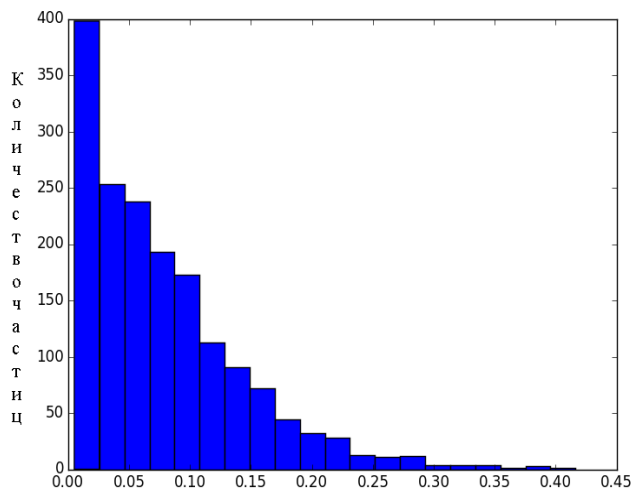


Рисунок 2.1: Гистограмма распределения частиц по площадям

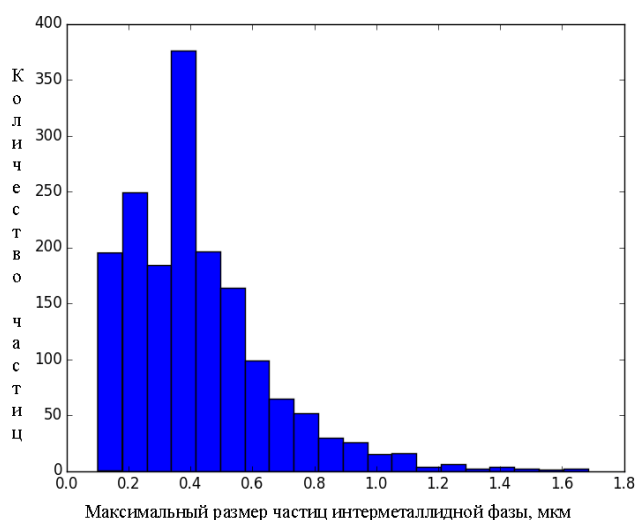


Рисунок 2.2: Гистограмма распределения частиц по размерам

Так же в работе проведен сравнительный анализ полученных данных, выявлены характеристики частиц, которые меняются наиболее явно. Введен суммарный коэффициент отличия параметров интерметаллидной фазы от исходного состояния. Установлены основные достоинства и недостатки данного метода исследования структуры.

Таким образом, программа позволяет ввести количественные оценки изменения микроструктуры сплава рабочих лопаток и использовать данный метод как информативный и компьютеризированный способ оценки состояния материала.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Тесакова М.В.<sup>1</sup>, Бортник А.Н.<sup>2</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

<sup>2</sup>Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия  
mvt@isc-ras.ru

Одной из наиболее активно развивающихся областей материаловедения являются исследования по применению органических электропроводящих материалов в различных электронных и оптико-электронных устройствах, таких как солнечные батареи, органические светодиоды и органические тонкопленочные транзисторы [1-2]. Тем не менее, использование электропроводящих полимеров связано с рядом трудностей, основным из которых является осаждение полимерной пленки на проводящие и полупроводниковые контакты [3]. Перспективным методом получения проводящих пленок является электрополимеризация электроактивных мономеров. Многие исследования по развитию электронных устройств и устройств преобразования и накопления энергии включают исследование порфиринов и их металлокомплексов [4].

В настоящей работе представлены спектральные и электропроводящие свойства пленок поли-5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина, полученные методом электрохимической полимеризации из разных растворителей, и их фотоактивность.

Полипорфириновые пленки были получены методом циклической вольтамперометрии из растворов дихлорметана и этанола. При циклировании раствора мономера порфина в области положительных потенциалов наблюдаются пики, которые соответствуют окислению порфина, с образованием на электроде полипорфириновой пленки. Первый пик на ЦВА соответствует окислению NH<sub>2</sub>-группы с образованием катион-радикалов и началу электрополимеризации H<sub>2</sub>T(*p*-NH<sub>2</sub>Ph)P [5]. Окисление amino-группы является ключевым шагом в процессе электрополимеризации. При многократном циклировании происходит рост полипорфириновой пленки, при этом пики на ЦВА постепенно уменьшаются и к 7-му циклу полностью пропадают, что связано с пассивацией поверхности электрода пленкой поли-H<sub>2</sub>T(*p*-NH<sub>2</sub>Ph)P. Наиболее вероятно, что процесс электрополимеризации H<sub>2</sub>T(*p*-NH<sub>2</sub>Ph)P в органических растворителях происходит подобно электрополимеризации простых ароматических соединений, имеющих функциональные группы, например анилина, фенола или пиррола [6].

Молекулярную структуру полученных полипорфириновых пленок, полученных в процессе электроокисления 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина, изучали методом ИК-спектроскопии. Этим методом получены спектры мономера и полипорфириновых пленок, электроосажденных на Pt-электроде, в таблетках KBr. Полученные спектры для полипорфириновых пленок, осажденных из разных растворителей, очень близки, но имеют отличия от спектра мономера. В ИК-спектрах пленок, полученных из растворов дихлорметана и этанола, при  $1296-1298\text{ см}^{-1}$  и  $1233\text{ см}^{-1}$  наблюдаются пики валентных колебаний связи C-NH-C, характерные для дигидрофеназина [7]. Эти пики отсутствуют на спектре моно- $\text{H}_2\text{T}(\rho\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ . Исходя из этого можно предположить, что электрополимеризация 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина происходит через окисление  $\text{NH}_2$ -группы с образованием дигидрофеназиновых фрагментов [7]. В электронном спектре поглощения полипорфириновой пленки, полученной из дихлорметана, присутствует полоса поглощения при 428 нм, совпадающая с полосой  $\text{Sore}$ , характерной для молекулярной формы мономера в рабочем растворе, что свидетельствует о сохранении порфириновой платформы 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина в процессе электрополимеризации.

Морфологию поверхности пленок изучали методом атомно-силовой микроскопии. Как видно из рис. 1 поверхность полипорфириновых пленок, полученных в течение 1 цикла из дихлорметана и этанола сильно отличаются. Пленка, полученная из раствора дихлорметана более рыхлая, чем полученная из этанола. Поверхность образована округлыми структурами размером 1-2 мкм, в высоту до 850 нм. Микронеровности для пленки, осажденной из дихлорметана, составляют 200-300 нм. Пленка  $\text{поли-H}_2\text{T}(4'\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ , полученная из этанола, более плотная, визуально более тонкая. На АСМ изображениях отчетливо видны волокнистые микроструктуры длиной 2-3 мкм и толщиной 0.3 мкм и высотой до 350 нм. Поверхность более гладкая, микронеровности составляют около 100 нм.

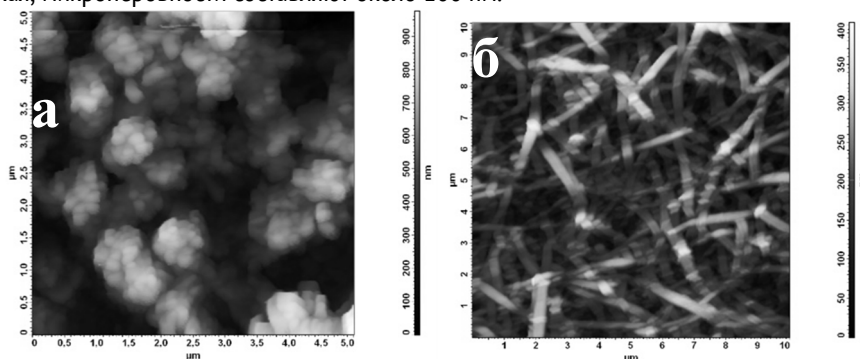


Рисунок 1. АСМ-изображения  $\text{поли-H}_2\text{T}(\rho\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$  пленок, электроосажденных на электроде из растворов: а – дихлорметана, б – этанола (режим топографии).

Для изучения электропроводящих свойств пленку, осажденную на электроде, циклировали в растворе фоновго электролита. При циклировании пленки в течение 30 циклов в интервале потенциалов от  $-0,05$  до  $0,8$  В на ЦВА наблюдается увеличение пика около  $+0,45$  В. Электропроводность полипорфириновых пленок, вероятно, обеспечивается за счет допирования (включения анионов фоновго электролита в полипорфирин). В ИК-спектрах пленки в области  $1140-1060\text{ см}^{-1}$  присутствует полоса, характерная для  $\text{ClO}_4^-$ , что свидетельствует о допировании полипорфириновой пленки анионами фоновго электролита.

Фото-ЭДС для электрода из стеклоглерида, покрытого пленкой  $\text{поли-H}_2\text{T}(\rho\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$ , электроосажденной из этанола в  $0,1\text{ M}$  растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , дает фото-ответ отрицательного знака ( $-0,8\text{ мВ}$ ). Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о том, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами n-типа. Пленка, осажденная из дихлорметана, дает фото-ответ положительного знака ( $+0,4\text{ мВ}$ ), что свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки p-типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Thelakkat M. // Macromol. Mater. Eng., 2002, V. 287, №7, p. 442-461.
2. Hughes G., Bryce M.R. // J. Mater. Chem., 2005, V. 15, p. 94-107.
3. Durantini J., Morales G. M., Santo M., Funes M., Durantini E. N., Fungo F., Dittrich Th., Otero L., Gervaldo M. // Org. Electron. (2012), V. 13, №4, p. 604-614.
4. Wróbel D., Boguta A., Wójcik A., Ion R.M. // Spectrochim. Acta A, 2005, V. 61, p. 1127-1132.
5. Chen S.-M., Chen Y.-L. // J. Electroanal. Chem., 2004, V. 573, I. 2, P. 277-287.
6. Bettelheim. A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. // Inorg. Chem., 1987, V. 26, p. 1009-1017.

7. Wheaton G., Stoel L., Stevens N., Frank C. // Appl. Spectrosc., 1970, V. 24, №3, p. 339–343.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 р\_центр\_a).

### ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ В МАГНИТНЫХ СИСТЕМАХ БЕСЩЕТОЧНОГО ВОЗБУДИТЕЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОГО ГЕНЕРАТОРА

Тимофеев С.С.<sup>2</sup>, Соленая О.Я.<sup>1</sup>, Соленый С.В.<sup>1</sup>, Чубраева Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова РАН

г. Санкт-Петербург, Россия

Sergio121@yandex.ru

Работы по применению ленточных аморфных сплавов для сердечников криогенных электрических машин и трансформаторов ведутся коллективом с участием авторов в течение более 10 лет. Наибольший эффект от их применения достигается в случае, если магнитная система, содержащая аморфные сплавы, располагается в криогенной зоне [1].

Для изготовления сердечников различных типов сверхпроводниковых устройств нами были опробованы аморфные сплавы 2НСР, 5БДСР, нанокристаллическая лента АМАГ 200, аморфный сплав АМАГ 170 (неотожженные и отоженные). Результаты ряда исследований публиковались ранее [2].

В данной работе представлены исследования магнитных потерь и насыщения магнитной системы бесщеточного возбуждителя для сверхпроводникового генератора (рис. 1), выполненной из аморфного сплава АМАГ 225 производства ОАО «Мстатор» [3]. Следует обратить внимание, что сердечники не отжигались, поскольку предыдущий опыт их изготовления показал, что после отжига сталь охрупчивается, а в случае термоциклирования, которое имеет место в криогенных машинах и устройствах, этот процесс ускоряется вплоть до разрушения ленты.

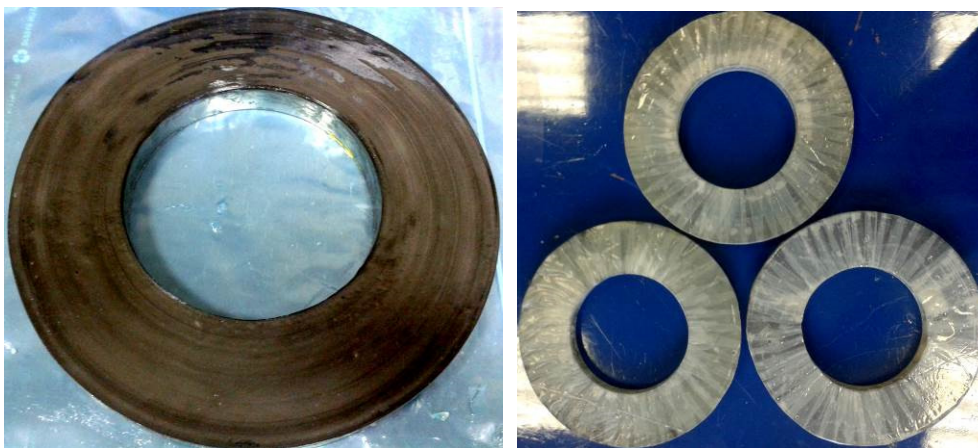


Рис. 1. Внешний вид сердечников магнитной системы бесщеточного возбуждителя

Сердечники, представленные на рис. 1, имеют следующие технические характеристики:

- диаметр: внутренний - 175 мм, внешний - 325 мм;
- средняя длина витка аморфной ленты - 0,785 м;
- площадь сечения - 1875 мм<sup>2</sup>;
- количество витков первичной обмотки - 75;
- количество витков вторичной обмотки - 99;
- коэффициент заполнения аморфной ленты - 0,735;
- масса сердечника - 1,192 кг.

Испытания проводились при комнатной и азотной температуре на частоте перемагничивания 50 Гц (рис. 2). По результатам эксперимента получены зависимости индукции от напряженности магнитного поля и зависимости индукции от удельных потерь в сердечнике при комнатной температуре и температуре жидкого азота (рис. 3).



Рис. 2. Испытания сердечников магнитной системы бесщеточного возбuditеля при температуре азота

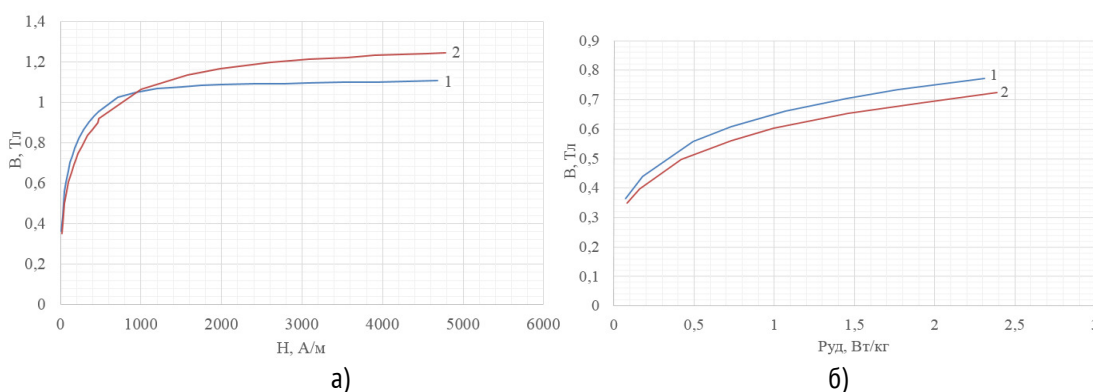


Рис. 3. Зависимости индукции от напряженности магнитного поля (а), зависимости индукции от удельных потерь в сердечнике (б): 1) при комнатной температуре; 2) при температуре жидкого азота

Анализ полученных в ходе экспериментальных исследований данных позволил установить, что удельные потери при частоте перемагничивания 50 Гц и индукции 0,363 Тл составляют 0,073 Вт/кг. Данное значение меньше паспортного, приводимого ОАО «Мстатор» по данному материалу. При частоте перемагничивания 10 кГц и индукции 0,2 Тл оно составляет 4 Вт/кг. Также было определено, что насыщение магнитной системы бесщеточного возбuditеля, выполненного из аморфной ленты АМАГ 225, лежит в пределах 1,0-1,1 Тл при напряженности магнитного поля 700-4500 А/м, что соответствует заявленным свойствам [3]. Испытания сердечников при азотной температуре показали, что индукция насыщения увеличивается на 12 %. Таким образом, применение данного сплава для создания магнитных систем сверхпроводниковых электрических машин и бесщеточных возбuditелей, размещаемых в криогенной зоне, себя оправдывает даже при отсутствии отжига.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чубраева Л.И., Шишляков В.Ф., Андреев Е.Н., Волков Д.А., Орлов А.Р. Автономная электроэнергетическая установка с использованием высокотемпературных сверхпроводников Сверхпроводимость: исследования и разработки, №14, 2009, С.7 – 13
2. Тимофеев С.С., Волков Д.А., Чубраева Л.И., Шишляков В.Ф. Экспериментальное исследование характеристик магнитных материалов при криогенных температурах Научно-техническая конференция «Инновационная энергетика и функциональные материалы», посвященная 100-летию академика И.А. Глебова Сб. тезисов. СПб. Лема: 2014
3. Ленты аморфных и нанокристаллических сплавов АМАГ. <http://mstator.ru/products/amag>.
4. Турубанов М.А., Чубраева Л.И., Шишляков В.Ф. Эффективные технологии создания магнитных систем сверхпроводниковых устройств. – Известия РАН «Энергетика», №2, 2014. С.143 -156.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ЛЕНТ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧИХ ОБМОТОК ДИСКОВЫХ СИНХРОННЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

Тимофеев С.С.<sup>2</sup>, Турбанов М.А.<sup>1</sup>, Чубраева Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова РАН  
г. Санкт-Петербург, Россия  
Sergio121@yandex.ru

С открытием высокотемпературной сверхпроводимости научно-исследовательские институты начали разработку ВТСП обмоток якоря для электрических машин, которые позволили существенно снизить потери в них. В связи с тем, что ВТСП лента обладает низкими механическими характеристиками, изготовление обмоток традиционной для электрических машин геометрии (волновых, петлевых) не представляется возможным. Поэтому использование дисковых электрических машин с аксиальным потоком позволяет создать на статоре ВТСП обмотку в виде катушек круглой формы, которые уложены в один или два слоя. В результате может быть получена надежная и простая обмотка при меньших затратах на производство (рис. 1) [1].

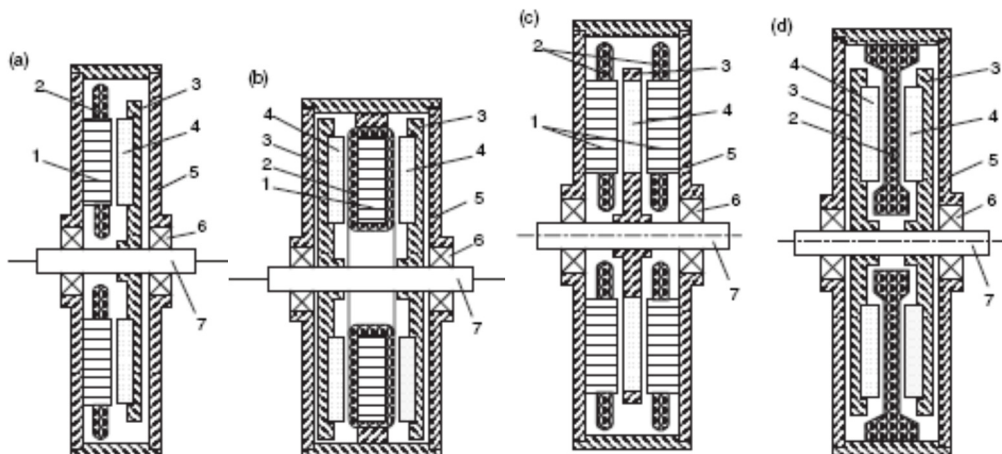


Рис. 1. Типы конструкций дисковых электрических машин с аксиальным потоком

(1- сердечник статора дисковой машины; 2 – рабочая обмотка статора; 3 – сердечник ротора дисковой машины; 4 – постоянный магнит на основе редкоземельных металлов; 5 – корпус дисковой машины; 6 – подшипники; 7 – вал дисковой машины.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований коротких образцов и катушек из ВТСП проводов поколений 1G и 2G различных производителей, показано отсутствие деградации критических параметров от времени для ВТСП лент отечественного производства. Приведены результаты испытаний обмотки статора, состоящей из нескольких последовательно соединенных ВТСП катушек дискового синхронного генератора на переменном токе промышленной частоты. В ходе исследований было проведено математическое моделирование катушек, на рис. 2, 3 представлено распределение магнитного поля катушки при токе 10А [2].

Высокотемпературные сверхпроводниковые катушки рабочей обмотки будут применяться в составе магнитоэлектрического генератора с постоянными магнитами на основе редкоземельных металлов (например, SmCo и NdFeB). Данный тип магнитов обладает наибольшим значением магнитной энергии, отдаваемой во внешнюю цепь [2].

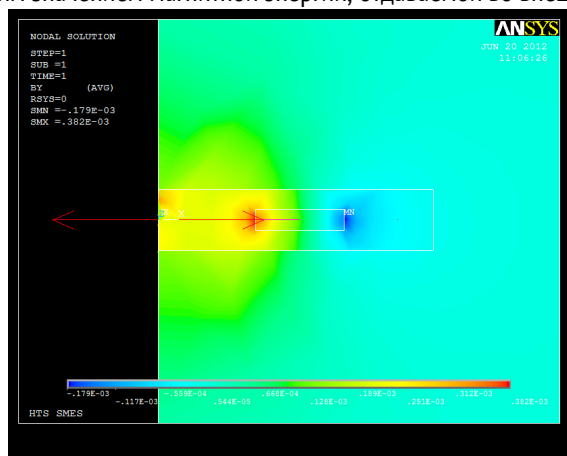


Рис.2. Нормальная составляющая магнитного поля катушки

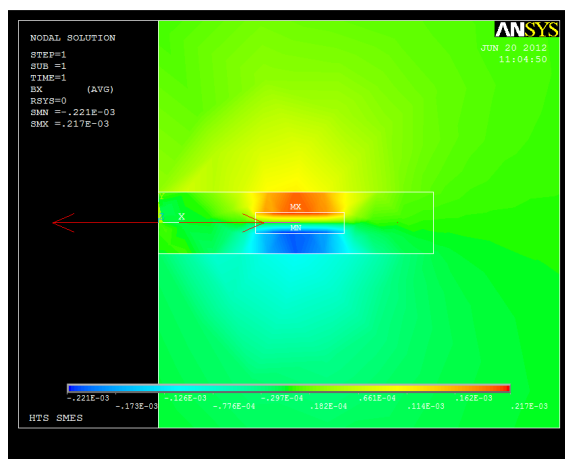


Рис. 3. Тангенциальная составляющая магнитного поля катушки

Анализ полученных в ходе экспериментальных исследований данных позволил установить, что применение ВТСП лент второго поколения значительно повышает токовую нагрузку в активной зоне машины и позволяют существенно снизить объем и массу синхронных дисковых машин. Этот фактор создает значительное преимущество перед машинами традиционного исполнения. Следует особо отметить, что в сочетании с магнитопроводами из аморфных сплавов массогабаритные показатели снижаются примерно в 2 – 2,5 раза [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Timofeyev, D. Volkov, M. Turubannov Investigation of nanomaterial for cryogenic application International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES) ISSN : 2319-1821 Volume II, Issue 11 2013.
2. L.I. Chubraeva, V.F. Shyshlakov, M.A. Turubanov, S.S. Tymofeyev и D.A. Volkov "Development of a Model Wind Power Installation Comprising High-Temperature Superconductors" Journal "Energy Science and Technology, volume 6, №2. ISSN: 1923-8460
3. Турубанов М.А., Чубраева Л.И., Шишлаков В.Ф. Эффективные технологии создания магнитных систем сверхпроводниковых устройств. – Известия РАН «Энергетика», №2, 2014. С.143 -156.

#### СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТАЛИ 10Х9К3В2НМАФБР В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 650° С.

Ткачев Е. С., Федорова И.Ф.  
НИУ БелГУ, г. Белгород, Россия  
Djo1992@mail.ru; fedorova\_i@bsu.edu.ru

Эффективность тепловых электростанций напрямую зависит от жаропрочности и жаростойкости сталей, применяемых в качестве конструкционных материалов для элементов котлов, паропроводов и роторов турбин. В настоящее время в Японии, США, России и странах евросоюза активно ведутся исследования по разработке сталей, работоспособных при высших, по сравнению с используемыми на сегодняшний день аналогами, рабочей температуре и давлении пара [1-3]. Одним из подходов повышения сопротивления ползучести сталей данного класса является замена крупных карбидов типа  $M_{23}C_6$  тонкими карбонитридами типа MX. Однако, в предыдущей работе [4] было показано, что данный метод успешен только при краткосрочных испытаниях на ползучесть в связи с нежелательной трансформацией частиц типа MX в Z-фазу. Для предотвращения образования этой фазы было предложено снизить содержание азота в стали.

В данной работе представлены результаты исследований низкоазотистой мартенситной стали (Fe-0,1C-0,12Si-0,4Mn-9Cr-0,57Mo-0,01Al-2,8Co-0,05Nb-0,2V-1,5W-0,012B-0,007N, все в вес.%) в процессе ползучести при 650°С.

Структура стали после отпуска представляет собой мартенсит отпуска, в котором исходные зерна аустенита разделены на более мелкие структурные элементы, т. е. на пакеты, блоки и рейки. Средний поперечный размер реек составляет 300 нм. Среднее расстояние между ВУГ зерен составляет около 3,7 мкм. Субструктура характеризуется высокой плотностью дислокаций  $\sim 3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  внутри реек мартенсита (рис.1).



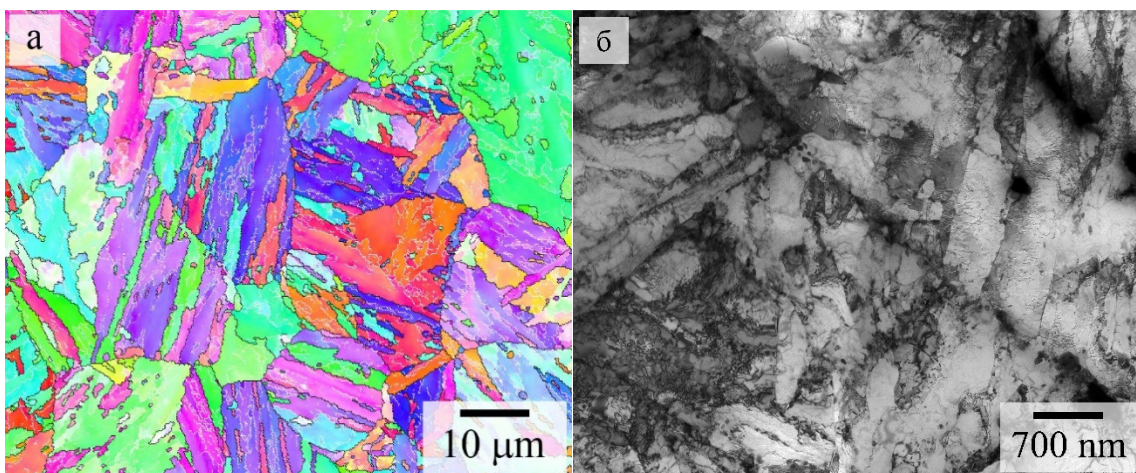


Рис 1. Структура стали 10X9K3B2HMAФБР после нормализации (1060°C) и отпуска (750°C) а - EBSD карта б- изображение ПЭМ реечной структуры.

На рис.2 представлена зависимость времени до разрушения от напряжений ползучести исследованной стали 10X9K3B2HMAФБР и широко известной стали 10X9B2MФБР (аналог стали P92). При температуре 650°C время до разрушения исследуемой стали больше, чем в стандартной стали 10X9B2MФБР [5]. Исследование эволюции структуры стали 10X9K3B2HMAФБР в процессе ползучести показало, что в процессе деформации происходит непрерывное увеличение толщины реек. Кроме того, ползучесть сопровождается трансформацией реечной структуры в равноосную субзеренную (рис.3), что может быть связано с локальным увеличением скорости деформации в области шейки перед разрушением. Плотность дислокаций непрерывно снижается в процессе ползучести (таблица 2).

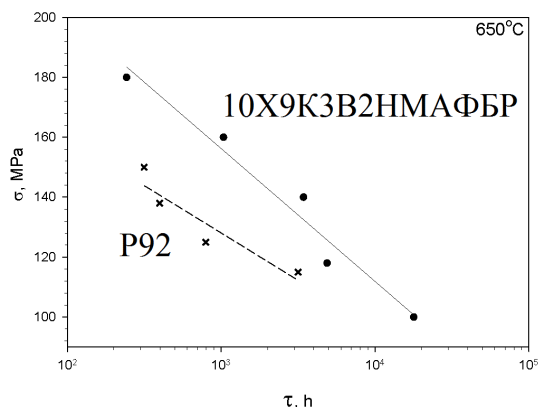


Рис 2. Кривые времени до разрушения стали 10X9K3B2HMAФБР и 10X9B2MФБР при температуре 650°C.

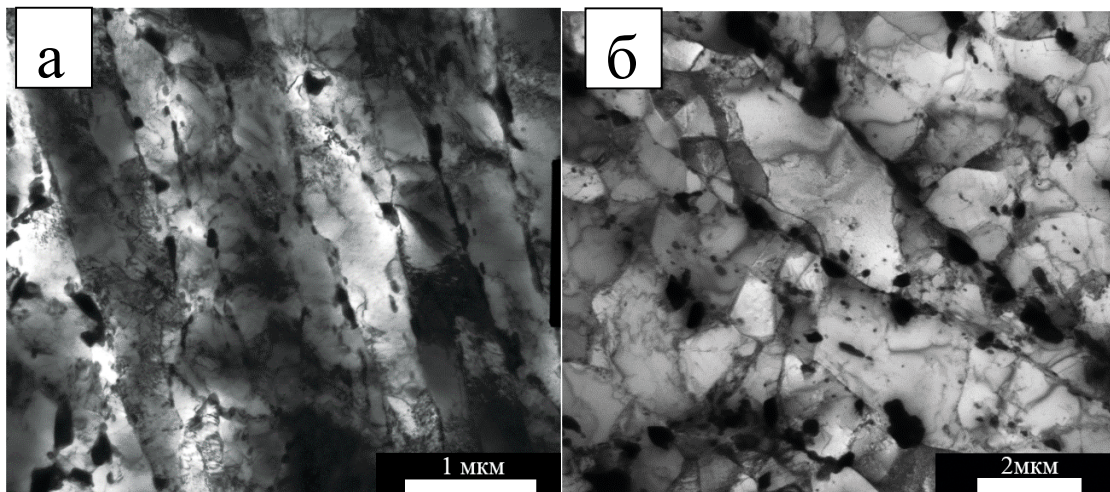


Рис 3. Фотографии ПЭМ структуры стали 10X9K3B2HMAФБР после испытания на ползучесть.

а - область захвата образца ( $\epsilon=0,6\%$ ), б - область шейки образца ( $\epsilon=8,1\%$ , до разрушения).

Таблица 2. Основные структурные параметры стали 10Х9К3В2НМАФБР после ползучести до разных степеней деформации.

	Нормализация 1060°C + Отпуск 750°C	$\epsilon=0,6\%$		$\epsilon=4\%$		$\epsilon=8,1\%$ (До разрушения)	
		Захват	Рабочая часть	Захват	Рабочая часть	Захват	Область шейки
$\rho_{\text{дисл}} \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	3,1±0,3	3,0±0,5	1,3±0,8	3,1±1,1	0,8±0,4	1,2±0,4	0,5±0,2
$d_{\text{рекк}}, \text{ нм}$	300±15	320±20	390±35	325±25	430±30	440±40	930±55

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р.О. Кайбышев, В.Н. Скоробогатых, И.А. Щенкова "Новые стали мартенситного класса для тепловой энергетики. Жаропрочные свойства", // ФММ, Т.109 (2010), с. 200-215
2. Abe, F. «Creep-resistant steels» Edited by F. Abe, T.-U. Kern, R. Viswanathan – Cambridge // Woodhead publishing limited – 2008. – 679 с.
3. J. Hald «VGB PowerTech», 12, 2004 pp. 74
4. I. Fedorova, A. Kipelova, A. Belyakov and R. Kaibyshev. Microstructure Evolution in an Ad-vanced 9 pct Cr Martensitic Steel during Creep at 923 K (650 C). «Metallurgical and Materials Transactions» A, Vol. 44A, 2012, pp.128-135
5. E. Isaac Samuel, B. K. Choudhary, D.P. Rao Palaparti, M.D. Mathew Creep Deformation and Rupture Behaviour of P92 Steel at 923K Procedia Engineering 55 ( 2013 ) pp. 64 – 69

#### КОМПОЗИТНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ КАК МАТЕРИАЛ КАТОДОВ ЛИА

Федоров И.С.<sup>1</sup>, Васильев С.В.<sup>1</sup>, Кулова Т.Л.<sup>3</sup>, Лебедев М.Е.<sup>1</sup>, Мазалецкий Л.А.<sup>1</sup>, Мироненко А.А.<sup>2</sup>, Наумов В.В.<sup>2</sup>, Пухов Д.Э.<sup>1</sup>,  
 Рудый А.С.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>3</sup>,  
 Торцева Ю.С.<sup>1</sup>, Чурилов А.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, Россия

<sup>2</sup>Ярославский Филиал Физико-технологического института РАН, г. Ярославль, Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, г. Москва, Россия  
 fis444@yandex.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы считаются наиболее перспективными и востребованными химическими источниками тока, и для них имеются значимые области применения, требующие использования тонкопленочных материалов. В случае пятивалентного  $V_2O_5$  теоретически можно реализовать емкость 883 мАч/г, что много выше чем у традиционно используемых материалов катодов ЛИА. Положительно влияют на характеристики пленок пористость и хорошая проводимость. Одним из технологически выгодных методов получения является метод магнетронного напыления. Ранее нами при работе в области малых количеств кислорода в рабочей смеси получены положительные результаты [1].

Обсуждаемые пленки были получены нами на установке магнетронного напыления "Оратория-5" при постоянном токе на Ti-фольге (технологические параметры напыления частично приведены в таблице 1). К части пленок был применен термический отжиг. Пленки исследовались методами XRD (ARL X'TRA Thermo Scientific), рамановской спектроскопии (EnSpectr R532), SEM (Quanta 3D 200i), электрохимии (АЗИВК "НТЦ Бустер"). Образцы обозначены как: "Группа образца\Температура отжига\Время отжига". Морфология пленок описывается столбчатыми структурами с вертикальными и горизонтальными нанопорами (пример электронного изображения скола пленки приведен на рисунке 1).

Дифрактометрия и рамановская спектрометрия отражают факт (рисунки 2-3), что без отжига хорошо окристаллизованных фаз в пленках не встречается. По данным дифрактометрии пленки после отжига состоят из поликристаллических оксидов ванадия ряда  $VO_2-V_2O_5$  (общей формулы  $V_nO_{2n+1}$ ). Рамановская же спектрометрия позволила идентифицировать наличие и аморфного  $V_2O_5$ , помимо кристаллических  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ , пиков, относящихся к связям ванадия (IV) и ванадия (V).

Изменение разрядной емкости образцов 2\400\20, 2\400\30, 3\400\20, и 3\400\30 приведено на рисунке 4 (электроды сравнения и противоэлектроды - Li, электролит - LP-71, диапазон напряжения - 1-4 В, площадь электродов - 2,25 см<sup>2</sup>, ток разряда - 200 мкА). И, например, в пленках группы 1, отожженных при температуре 500°C в течение 60 – 135 минут, которые содержат практически только  $V_2O_5$  без включения низших оксидов, не удавалось инициировать процесс

интеркаляции. На примере изменения разрядной емкости (рисунок 4) хорошо видна критичная связь с условиями отжига пленок.

Разделение графиков на группы с различным наклоном (характеристикой деградации электрода) совпало с делением по времени отжига. Также можно отметить, что изначально более толстая начальная пленка не имеет в каждом случае превосходства в разрядной емкости на единицу площади.

Если сравнивать образцы из групп 2 и 3, то можно заметить, что те, в которых по данным дифрактометрии больше  $\text{VO}_2$ , имеют меньшие разрядные емкости.

*Заключение.* Таким образом, на основе серии экспериментальных данных по изготовлению композитных пленок оксидов ванадия, получены зависимости изменения фазового состава пленок от условий их получения. Показано, что методы рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии дополняют друг друга в идентификации фазового состава пленок оксидов ванадия. Проведены электрохимические испытания и получены положительные результаты по использованию композитных пленок, включающих в себя  $\text{V}_2\text{O}_5$  и низшие оксида ванадия, в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов.

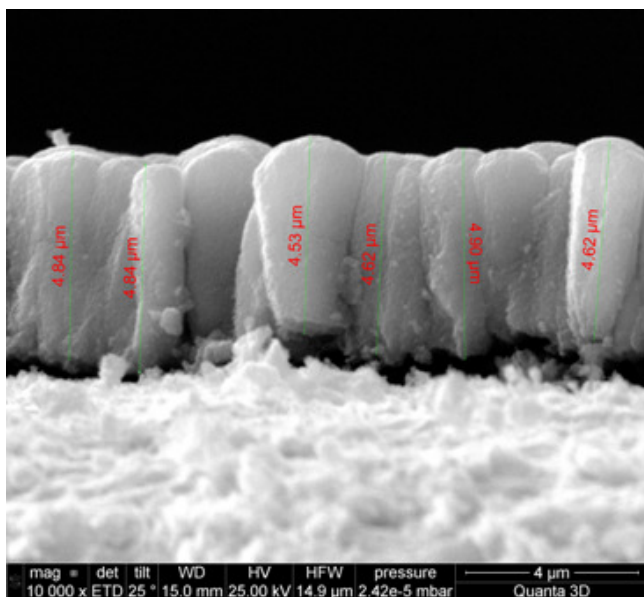
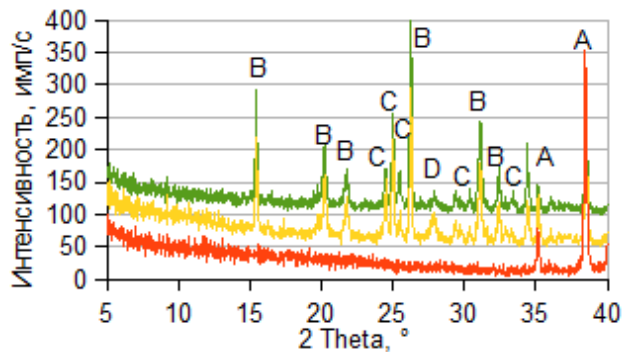


Рисунок 1 - Электронное изображение пленки после отжига в течение 20 мин при 400°C.

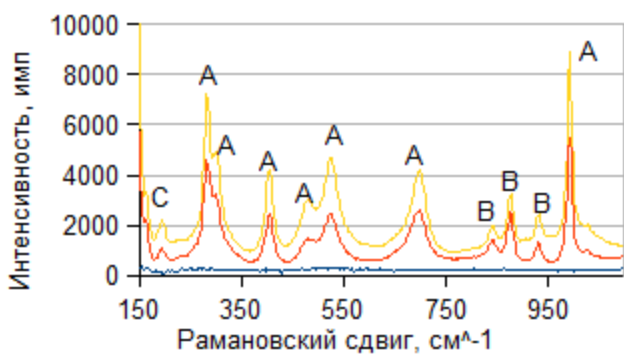
Таблица 1. Технологические параметры напыления

Группа пленок	Расход Ag, ссст	Расход $\text{O}_2$ , ссст	Мощность, Вт	Время напыления, мин
1	14,8	5	2880	45
2	19,9	5	2320	90
3	19,7	5	2200	150



A -  $\text{Ti}$ , B -  $\text{V}_2\text{O}_5$ , C -  $\text{V}_3\text{O}_7$ , D -  $\text{VO}_2$ .

Рисунок 2 - Дифрактограммы исходной пленки группы 2 и 3 (380\20, 3\380\30 (размещение снизу-вверх).



A - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> кристаллический, B - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> аморфный, C - VO<sub>2</sub>.  
Рисунок 3 - Спектры образцов исходной пленки группы 2 и 2\380\20, 2\380\30 (расположение снизу-вверх).

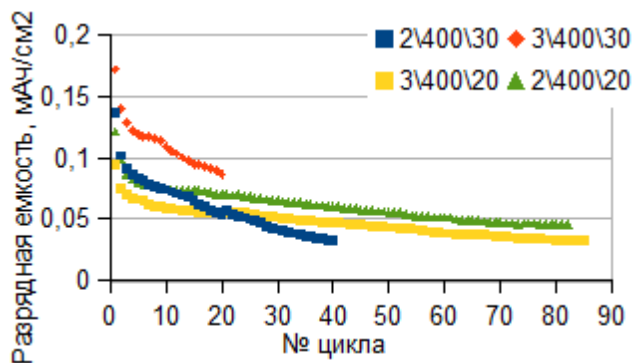


Рисунок 4 - Изменение разрядной емкости катодов на протяжении циклирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Соглашение № 14.574.21.0099 от 26 августа 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0099.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ RU2526239, Заявка на изобретение RU2013113463/07, 26.03.2013, Способ получения положительного электрода литий-ионного аккумулятора и литий-ионный аккумулятор.

### СТАБИЛИЗАЦИЯ ГРАНИЦ ЧАСТИЦАМИ ВТОРЫХ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПРИ T=650°C В ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЯХ МАРТЕНСИТНОГО КЛАССА

Федосеева А.Э., Дудова Н.Р.

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

Высокохромистые стали мартенситного класса используются для изготовления элементов котлов и паропроводов в новых энергоблоках, работающих при суперсверхкритических параметрах пара. Использование новых энергоблоков способно увеличить процент сгорания угольного топлива и снизить уровень вредных выбросов в окружающую среду.

Основной особенностью высокохромистых мартенситных сталей нового поколения является их неравновесная структура отпущенного мартенсита, характеризующаяся высокой плотностью дислокаций и малым размером субзерен [1]. Получение такой структуры обеспечивается правильно подобранной термической обработкой, состоящей из нормализации с температур выше линии A<sub>с3</sub> и среднетемпературного отпуска ниже линии A<sub>с1</sub>. Стабильность неравновесной структуры обеспечивают карбиды M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, расположенные по границам исходных аустенитных зерен (ИАЗ) и реек/субзерен и препятствующие миграции этих границ, и карбонитриды MN, равномерно распределенные внутри матрицы и сдерживающие перестройку дислокаций внутри реек/субзерен. Дополнительная стабилизация границ будет происходить и во время ползучести при выделении частиц фазы Лавеса, также декорирующих границы ИАЗ.

В качестве материала исследования были использованы высокохромистые стали на основе широко известной стали P92 (10X9B2MФБР) с добавлением кобальта и различным содержанием вольфрама: Fe-0.1 вес%С-9Cr-3Co-2 (или 3)W-0.5Mo-0.2V-0.05Nb-0.05N-0.005B. Известно [2], что вольфрам и молибден, находясь в твердом растворе, снижают скорость всех диффузионно-контролируемых процессов. Изучаемые стали были подвергнуты нормализации с 1050°C и отпуску при 750°C в течение 3 часов. Плоские и цилиндрические образцы изучаемых сталей были испытаны на длительную прочность при T=650°C под напряжением в интервале 100-220 МПа с шагом 20 МПа. Структура сталей после отпуска и после испыта-

ний на длительную прочность была исследована методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) фольг и реплик и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) фольг. Тип частиц вторых фаз определялся по результатам определения локального химического состава и индентирования электронограмм.

Было обнаружено, что при высоких напряжениях (220-160 МПа) сталь с 3% вольфрама имеет существенное преимущество, демонстрируя большее время до разрушения. В то же время при более низких напряжениях или увеличении времени испытания это преимущество нивелируется вплоть до его полного исчезновения на базе 100 000 ч. Длительная прочность на базе  $10^5$  ч была спрогнозирована на основе соотношения Ларсена-Миллера (коэффициент в уравнении составлял 36). С целью выяснения причин подобного поведения был проведен анализ сдерживающих миграцию границ зерен/субзерен сил от частиц вторых фаз.

Различное поведение при ползучести двух сталей обусловлено микроструктурными особенностями и различием в стабильности частиц вторых фаз. Тесно располагаясь по границам зерен/субзерен/реек, частицы вторых фаз стабилизируют их, оказывая сдерживающую силу Зинера [3]. Стабилизируя границы зерен/субзерен/реек, и решеточные дислокации, и частицы вторых фаз повышают сопротивление ползучести. Равномерно распределенные по объему матрицы частицы вторых фаз являются источниками возникновения тормозящей силы Зинера, которая описывается соотношением (1):

$$P_Z = \frac{3\gamma F_V}{d} \quad (1),$$

где  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия (0,153 Дж/м<sup>2</sup>),  $F_V$  – удельный объем частиц (определенный с помощью программы Thermo-Calc),  $d$  – средний размер частиц, м.

Если частицы вторых фаз расположены неслучайным образом, например, находятся по границам зерен/субзерен/реек, то сдерживающая сила будет зависеть от размеров зерен/субзерен/реек и описываться уравнением (2):

$$P_B = \frac{\gamma F_{vB} D_0}{d_0^2} \cdot \frac{\beta_{M_{23}C_6}}{\beta_0} \quad (2),$$

где  $D$  – толщина субзерен/реек, мкм,  $F_{vB}$  – доля частиц, расположенных по границам.

Поскольку в уравнения (1) и (2) входит размер частиц, то в большей степени сдерживающая миграцию границ сила будет зависеть от стабильности частиц в узком размерном интервале. Было обнаружено, что в стали с 3% вольфрама вследствие повышенного содержания вольфрама в твердом растворе карбиды  $M_{23}C_6$  и частицы фазы Лавеса сохраняют свой размер практически неизменным в течение 4 000 ч испытаний, что не было обнаружено в стали с 2%W.

Отметим, что в стали с 2% W из-за быстрого укрупнения частиц при высоких напряжениях сдерживающие силы резко снижаются, причем наибольший вклад в сдерживающие миграцию границ зерен/субзерен/реек силы в стали с 2%W принадлежит карбидам  $M_{23}C_6$  как преобладающей второй фазе. С увеличением времени испытаний сдерживающая сила карбидов  $M_{23}C_6$  снижается. При длительных испытаниях на ползучесть сдерживающая сила карбидов  $M_{23}C_6$  падает почти до уровня сдерживающих сил от карбонитридов МХ.

Иная ситуация наблюдается в стали с 3% вольфрама, где вклад от частиц фазы Лавеса более значителен, чем от карбидов  $M_{23}C_6$ . Это связано с тем, что из-за повышенного содержания вольфрама в твердом растворе объемная доля фазы Лавеса почти в 1,5 раза больше, чем карбидов  $M_{23}C_6$  при равенстве средних размеров обеих фаз. При высоких напряжениях сдерживающая сила от карбидов  $M_{23}C_6$  и частиц фазы Лавеса остается практически неизменной в связи со стабилизацией их размера. При переходе от краткосрочных испытаний к длительным испытаниям сдерживающая сила от частиц фазы Лавеса резко снижается до уровня карбонитридов МХ, что связано с укрупнением этих частиц и, следовательно, снижением плотности по границам. Напротив, сдерживающая сила от карбидов  $M_{23}C_6$ , хоть и снижается, но не так резко, поэтому при длительных испытаниях (>15 000 часов) больший вклад дают карбиды  $M_{23}C_6$ .

Таким образом, сталь с повышенным содержанием вольфрама имеет преимущество перед сталью 10Х9К3В2МФБР за счет стабилизации частиц вторых фаз в течение краткосрочных испытаний, вызванное высоким содержанием вольфрама в твердом растворе. Снижение содержания вольфрама в твердом растворе вызывает дестабилизацию частиц, что приводит к образованию субзеренной структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 14-29-00173.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кайбышев Р. О., Скоробогатых В. Н., Щенкова И. А. ФММ, 2010, Т.105, № 8, 1 – 14.

2. K. Junhua, Zh. Lin, G. Bin, Li Pinghe, W. Aihua, X. Changsheng Materials and Design, 2004, 25, 723 – 728.

3. Humphreys F. J., Hatherly Recrystallization and related annealing phenomena/second edition M. Elsevier, Atlanta, GA, 2004, 91-112.

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ЭНЕРГБЛОКОВ

Цыганкова Д.В., Костина М.В., Блинов Е.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

ts\_dari@mail.ru

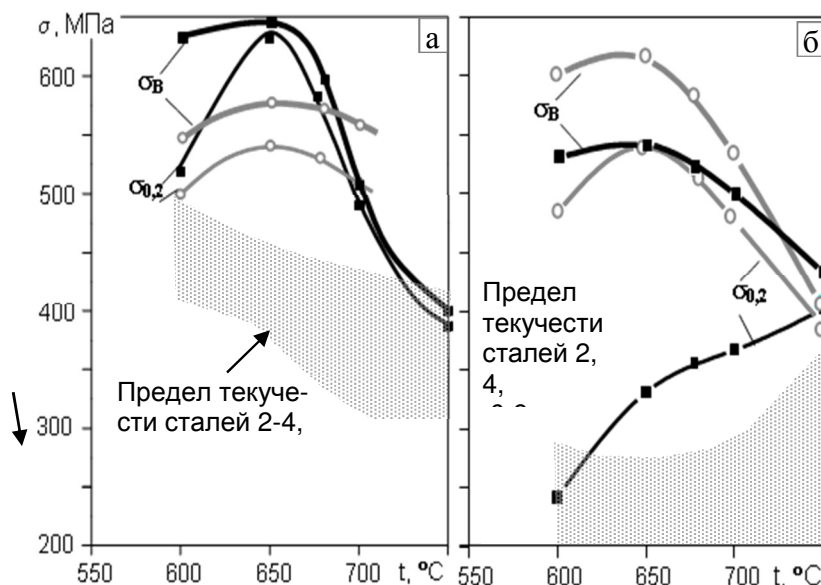
Разработка для тепловых электростанций новых энергоблоков, работающих при повышенной температуре, определяется возможностью разработки жаропрочных сталей нового поколения. Перспективным направлением работы в этой области является разработка наноструктурированной жаропрочной стали, сохраняющей прочностные характеристики при выдержках при температурах 620-680°C в течении  $2 \times 10^5$  часов под нагрузкой 70 МПа за счёт стабилизации неравновесной дислокационной структуры наночастицами.

По данным обзора [1] легирование азотом многокомпонентных аустенитных сталей положительно влияет на формирование их структуры и свойства при повышенных температурах. С учетом этого, для последующего отбора наиболее жаропрочных сталей при исследованиях и испытаниях был обоснован химический состав модельных композиций жаропрочных аустенитных сталей аустенитного класса: 1 - 01X15H22AG2B4TЮ (0,81%Al), 2, 3 - 01X15H22AG2B4TЮ (с 1,42 и 0,81% Al), 4 - 02X16H11AG12MДФБ, 5 - 02X18H12AG11MФБ, 6 - 02X15H15AG2MB2Б, 7, 8 - 02X15H21AG2B4T (с 0,87 и 1,64:%Ti), 9 - 02X16H24AG2M2B2T (на базе 15 Cr – (10-22) Ni). Стали выплавляли в открытых индукционных печах. Из слитков (12 кг) ковкой при 1180°C получали прутки  $\square$  13 мм. Половина прутков была подвергнута термической обработке (ТО): закалка от 1150°C (1ч, вода) и старение при 750°C, 10 ч.

По данным рентгеноструктурного анализа все исследованные стали, в соответствии с расчётами их фазового состава, являются аустенитными, после обеих обработок.

Были проведены кратковременные испытания образцов послековки, а также после дополнительной ТО на растяжение при 600...750°C (по ГОСТ 9651). Наибольшую прочность при температурах 650-700°C ( $\sigma_{0,2} = 540-330$  МПа,  $\sigma_B = 600-400$  МПа) проявили стали 1 и 5 01X15H22AG2B4TЮ (с 1,42%Al) и сталь 02X18H12AG11MФБ, и в кованном, и в после ТО состояниях (рис.1). При этом наибольшую пластичность среди них имеет сталь 01X15H22AG2B4TЮ (с 1,42%Al и с 0,81%Al). Остальные стали имели более низкую прочность.

Рис. 1. Влияние температуры испытания на прочность сталей  
1 - 01X15H22AG2B4TЮ ( ),  
5 - 02X18H12AG11MФБ ( ) и №№2-9 после  
ковки (а),ковки и ТО 1150°C, 1ч, вода +750°C, 10 ч (б)



Стали №№ 2-4, 6-9 имеют близкий характеру и уровню свойств зависимости прочности от температуры испытания. Наименьшую прочность имели стали №№ 7 и 8. Дальнейшие исследования проводили на сталях №1 и №5.

В процессе ихковки внутри аустенитных зерен сформировалась фрагментированная полигональная структура (вытянутые субграницы, окаймляющие объемы с высокой плотностью дислокаций, разориентировка субзерен около  $10^\circ$ , рисунок 2, а, в), которая частично сохранилась при охлаждении от температурыковки до комнатной температуры. Выделения на границах зеренкованых сталей №1 и №5 отсутствуют (рис.2, а, в)

Вкованой структуре стали №1 присутствует небольшое количество наноразмерных частиц титансодержащего карбонитрида типа  $Me(C, N)$ ; на границах аустенитных зерен не обнаружено выделений каких-либо карбонитридных или интерметаллидных фаз. В результате ТО происходит гомогенное выделение наноразмерных карбонитридов  $(Ti, Cr)CN$ , выделяется упорядоченная наноразмерная  $\gamma'$ -фаза округлой формы, когерентно связанная с матрицей. На границах зерен выделяется интерметаллидная фаза  $Fe_2W$  (рисунок 2, б, по данным расшифровки микродифракционной картины от выделенного участка) Таким образом, высокое упрочнение стали №1 послековки и ТО обусловлено формированием субструктуры, выделением наноразмерных частиц карбонитридов  $(Ti, Cr)CN$  и образованием упорядоченной  $\gamma'$ -фазы ( $Fe_2W$ ).

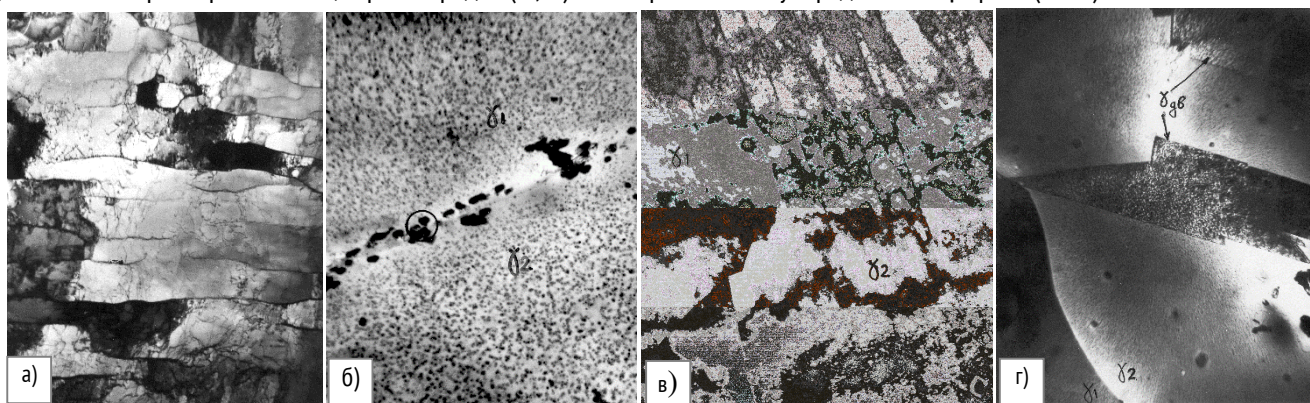


Рисунок 2 – Тонкая структура:

- стали №1 - 01X15H22AG2B4TЮ - послековки (а,  $\times 21\ 000$ ); послековки и ТО (б,  $\times 22\ 000$ );
- стали №5 - 02X18H12AG11MФБ - послековки (в, зерна  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ,  $\times 20\ 000$ ); послековки и ТО (г,  $\times 6000$ ).

В структуре стали №5 послековки видны частицы карбонитридов и участки, содержащие выделения  $\sigma$ -фазы и неметаллические включения. Количество  $\sigma$ -фазы и неметаллических включений было менее 1%. Повышенные прочностные свойствакованой сталей № 5 стали связаны, по-видимому, с наличием фрагментированной субструктуры с высокой плотностью дислокаций в аустените и наличием частиц наноразмерных карбонитридов, а ее пониженные пластические свойства – с наличием в структуре  $\sigma$ -фазы.

Послековки и ТО стали №5 в теле аустенитных зерен имеются массивные двойники отжига, сохраняются равномерно распределенные частицы карбонитридов, (рисунок 2, б). Проведенная ТО приводит к гомогенному распаду аустенита с выделением дисперсных нитридов дискообразной формы и обеспечивает условия сохранения высокой прочности стали при высокотемпературной деформации.

По результатам исследований стали №№1 и 5 - 01X15H22AG2B4TЮ с 1,42 %Al и 02X18H12AG11MФБ были рекомендованы для испытаний на длительную прочность в качестве наноструктурированного жаропрочного материала для изготовления высокотемпературных элементов энергетического оборудования нового поколения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов В.М. Структура и свойства жаропрочных аустенитных сталей для пароперегревательных труб // М., Металлы, 2009, №6, с.28-39

### ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ, В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДОКИСНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Шойнхорова Т.Б.<sup>1,2</sup>, Немудрый А.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г.Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, г.Новосибирск, Россия

[shoynkhorova@gmail.com](mailto:shoynkhorova@gmail.com)

Технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) открывает перспективы более экологичных источников энергии в результате снижения уровня выбросов и повышения экономических характеристик за счет высокого КПД. Устройства ТОТЭ переводят энергию топлива непосредственно в электроэнергию, не используя при этом дорогие катализаторы. В настоящее время для развития ТОТЭ требуются перспективные материалы, которые будут обладать высокой электропроводностью и стабильностью в широком диапазоне температур и давлений. Как известно, феррит стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  обладает высокой смешанной ион-электронной проводимостью, следовательно, может рассматриваться, как перспективный материал для использования в электрохимических устройствах. Однако, следует отметить, что при повышении температуры (выше  $800^\circ\text{C}$ ) и при падении парциального давления кислорода происходит упорядочение кислородных вакансий в кубической структуре феррита стронция и образование структуры браунмиллерита [1]. Этот фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» сопровождается с одной стороны существенным изменением объема, что может являться причиной разрушения материала, с другой стороны приводит к резкому падению кислородной и электронной проводимости в результате локализации кислородных вакансий и смены характера проводимости с металлической на полупроводниковую.

Целью работы является разработка анодного материала для ТОТЭ на основе феррита стронция, допированного молибденом. Согласно литературным данным, введение высоковалентного катиона  $\text{Mo}^{6+}$  может повысить стабильность материала, а также величину ион-электронной проводимости [2].

В данной работе были синтезированы вещества состава  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=2, 5, 10, 25\%$ ) с помощью керамического метода. Полученные образцы были исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии. В работе была получена фазовая диаграмма для состава  $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ , проведены расчеты термодинамических и кинетических параметров. Было проведено измерение зависимости электропроводности материала от температуры и парциального давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№14-29-04044), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Старков, И.А., Бычков, С.Ф., Немудрый, А.П. Высокотемпературное определение кислородной нестехиометрии в оксидах с ион-электронной проводимостью // Неорганические материалы. - 2013. - С. 899-903.
2. Savinskaya, O.A., Nemudry, A.P. Oxygen permeability and structural features of  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  membranes // Journal of Membrane. -2014. - V. 459. - P. 45-51.

#### МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ СУЛЬФОСОЛИ $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 4 ДО 350 К.

Ярославцев А.А., Незнахин Д.В., Аликин Д.О.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 620000, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
e-mail: yaroslavtcev.a@mail.ru

Многокомпонентные алмазоподобные соединения типа  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  обладают потенциально высокими термоэлектрическими свойствами среди подобных соединений [1] и представляют собой перспективный материал для использования в различных отраслях электроники. В данной работе представлены результаты измерения магнитной восприимчивости соединения  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  (аналог природного минерала Теннантит [2]) в постоянных магнитных полях  $H$  1, 10, 35, 70 кЭ и в диапазоне температур от 4 до 350 К.

Получены зависимости парамагнитных вкладов магнитной восприимчивости поликристаллических образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{As}_2\text{S}_{3-y}$  и монокристаллического  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ . Образец  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{As}_2\text{S}_{3-y}$  получен методом ампульного синтеза в стехиометрическом соотношении, образец  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  получен из образца  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{As}_2\text{S}_{3-y}$  длительным отжигом и последующей вертикальной направленной перекристаллизацией по методу Бриджмена - Стокбаргера.

Для образцов  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{As}_2\text{S}_{3-y}$  и  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  при  $T \sim 125 - 140$  и  $45$  К зависимости парамагнитных вкладов магнитной восприимчивости принимают вид, характерный для антиферромагнитного упорядочения, благодаря свободным электронам меди в связях  $\text{Cu} - \text{S}$  или сверхобменному взаимодействию между случайно распределенными ионами меди.



Подобное упорядочение возникает в соединениях  $Cu_{2-x}S$  [3] и в  $Cu_{12}As_4S_{13}$  [4] вследствие наличия неустойчивой валентной зоны ионов меди.

Подобный характер поведения зависимостей парамагнитных вкладов магнитной восприимчивости образцов  $Cu_{12}As_4S_{13}$  и  $Cu_{2-x}S-As_2S_3$  подтверждает случайное распределение ионов меди в тетраэдрических пустотах каркаса  $Cu_{12}As_4S_{13}$  и косвенно подтверждает одновременное существование структурных единиц  $Cu_{12}As_4S_{13}$  и  $Cu_4As_4S_3$  [5].

При  $T \sim 140$  К подтвержден фазовый переход описанный в [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eric J. Skoug, Jeffrey D. Cain, And Donald T. Morelli Improved Thermoelectric Performance in Cu-Based Ternary Chalcogenides Using S for Se Substitution // J. of Electronic Materials, 2012, том 41, вып. 6, с. 1232-1236.
2. Wuench BJ, Takeuchi Y, Novacky W Refinement of the crystal structure of binnite,  $Cu_{12}As_4S_{13}$  // Z Kristallogr, 1966, том 123, с. 1-20.
3. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N., Mukhamedshin I.R., Mozgova N.N., Evlampiev I. A., Bryzgalov I. A. Phase transition and anomalous electronic behavior in the layered superconductor CuS probed by NQR // Physical Review B, 2009, вып. 79, с. 075115/1-075115/11.
4. Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N., Mukhamedshin I.R., Savinkov A.V., Mozgova N.N. Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies // Physics and Chemistry of Minerals, 2008, вып. 35, том. 37-48.
5. Makovicky E., Karanovic L., Poleti D. And Balic-Zunic T. Crystal structure of copper-rich unsubstituted tennantite,  $Cu_{12.5}As_4S_{13}$  // The Canadian Mineralogist, 2005, том 43, с. 679-688.
6. Бабушкин А.Н., Кобелев Л.Я. Магнитная восприимчивость сульфосолей меди типа  $A_3^I B^V C_3^VI$  // Неорганические материалы, 1982, т. 18, вып. 4, с. 627 -629.

**СЕКЦИЯ 3. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ.**

## ORGANOSILOXANE ADHESIVE SEALANTS WITH IMPROVED PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES

Egorov D.E.<sup>1</sup>, Chigorina T.M.<sup>1</sup>, Arutyunants A.A.<sup>1</sup>, Chigorina E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>North Ossetian State University, Vladikavkaz, Russia

<sup>2</sup>Federal State Unitary Enterprise "State Scientific Research Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances", Moscow, Russia  
tchigorina@mail.ru

The development of contemporary science is impossible without creating polymer materials, which yield high and stable characteristics of goods during exploitation. Siliconorganic compounds (silicons) and materials based on them are necessary for developing and currently revealing the most important branches of technics and national economy; this is conditioned by a complex of valuable properties of siliconorganic polymers, mainly by their high heat, resistance to cold and moisture, small changes in physical characteristics in a wide temperature range, and perfect dielectric properties.

Polyorganosiloxane compounds with improved physicomechanical properties are presented. The possibility of changing the properties of adhesive sealants by introducing them into the composition of new modifying additions, structureforming additions (QM-resins), curing accelerators, and coupling agents has been shown. The elaborated compounds can be recommended for sealing semiconductor devices and integral schemes.

The following silicon-organic rubbers were selected as polydimethylsiloxane rubber SKTN-G and lowmolecular polystyrene blockcopolymer «Silest». The derivatives of phenyltriorgan (phenyltriethoxy(methoxy)silane PhSi(OR)<sub>3</sub>) Mod-1, Mod-5, Mod-3, and Mod-4 served as sealing agents and served as the vulcanization accelerator. The component ratio of the vulcanized system was 1:1; which yielded a complete reaction process and, result compounds, with a wide spread spatial network. These compounds possess high physicomechanical properties, which was the problem and the aim of the present study.

The values of the vitality and physicomechanical properties of the elaborated compounds based on SKTN-G (SiON) rubber are as follows: the maximal vitality value was 14 h, the conventional strength during rupture was 4.0–4.3 MPa, and the elongation during rupture was 130–140%. It is important to note that at the same time the curing temperature of the sealant compounds decreased to 75°C.

In this way, the work on increasing physicomechanical parameters while maintaining the elasticity of the elaborated sealant materials was performed. The aim was achieved by introducing new modifying additions, structure-forming additions, QM-resins, curing accelerators, and sealing agents based on phenyltriorganosilanes PhSi(OR)<sub>3</sub> into the elaborated compounds based on liquid low molecular siloxane rubbers and block copolymers with improved physicomechanical properties, including increased conventional strength (4–6 MPa) with preserved elasticity (elongation 150–200%).

The formulas of a caulking compound based on polydimethylsiloxane -  $\alpha,\omega$ -diol (SKTN-G) have been elaborated. Siliconorganic elastomer contains QM-oligomers as the modifier. Increasing the content of QM-resin from 4 to 12.5 wt % leads to increased vitality of the compounds (from 20 to 40 min).

The elaborated adhesive sealant samples can be recommended for use in electronic devices as sealant materials. By varying the type and ratios of the initial oligosiloxanes and using new sealing agents and other ingredients, one can solve almost any problem posed by different branches of technology in the spheres of application of these materials. In this way, the use of a new structureforming agent, QM-siloxane, allows one to obtain initially fluid compounds that possess transparency, high strength, and elasticity in the vulcanized state.

In conclusion, it is necessary to note that the elaborated and researched compounds, which possess a high degree of purity, low internal stresses, and high electrical insulating properties, can be recommended for sealing radio-, electronic, and medical devices.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ

Бурдюк С.В., Авдеев Н.А., Мельников А.И., Яковлева Д.С.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
burduch@gmail.com

Пентаоксид ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) проявляет электрохромные свойства, т.е. под воздействием внешнего электрического поля при наличии электролита происходит значительное изменение оптических свойств, сопровождаемое изменением

окраски материала [1]. Данное свойство позволяет использовать  $V_2O_5$  для разработки электрохромных индикаторов, дисплеев, электронных переключателей, сенсоров и др. В гидратированном пентаоксиде ванадия  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  ( $n = 1,6 - 1,8$ ) наблюдается внутренний электрохромный эффект (ЭХЭ) без контакта с электролитом [2].

Целью работы было исследование влияния гидрирования на оптические свойства и параметры ЭХЭ в пленках гидратированного пентаоксида ванадия.

Пленки  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  получали золь-гель методом: расплав порошка пентаоксида ванадия  $V_2O_5$  выливали в дистиллированную воду и тщательно перемешивали. После выдержки и фильтрации полученный гель наносили на стеклянные подложки. Толщина пленок после высыхания – 0,5 – 1 мкм. Цвет серо-зеленый. Пленки имеют квазиодномерную слоистую структуру, они образованы спутанными волокнами  $V_2O_5$ , соединенными молекулами воды [3].

Гидрирование пленок проводилось с помощью плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) на специально созданной установке. ПИИИ происходит при погружении объекта в плазму и подаче на него импульсов отрицательного напряжения. В данной установке в качестве генератора плазмы использовался плазменный источник с накалимым катодом. Давление водорода составляло 4 Па, плотность электронов  $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ . Импульсы напряжением -2кВ длительностью 10 мкс подавались на образец пленки  $V_2O_5$  с частотой 2кГц. Общая длительность имплантации составила 5 минут.

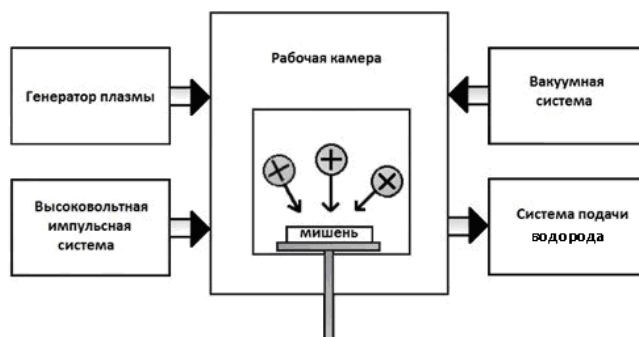


Рис. 1. Схема установки для плазменно-иммерсионной ионной имплантации

В эксперименте гидрировали половину пленки, вторую часть закрывали маской.

Электрохромный эффект наблюдается при приложении к пленке постоянного напряжения с помощью точечных прижимных электродов. При этом вокруг отрицательного электрода появляется и постепенно растет ярко-красное пятно. Явление объясняется миграцией содержащихся в пленке протонов к отрицательному электроду.

ЭХЭ наблюдали при постоянном напряжении (30 В) и определенном расстоянии между электродами (3 мм). Скорость роста окрашенного пятна при различном расположении электродов приведена на рис. 2. Видно, что при расположении отрицательного электрода на негидрированной части пленки, а положительного – на гидрированной, ЭХЭ проявляется гораздо ярче (окрашивается негидрированная область), при смене полярности ЭХЭ практически подавляется. Это объясняется тем, что в первом случае миграция протонов из обогащенной водородом области существенно усиливается, при обратной полярности затрудняется.

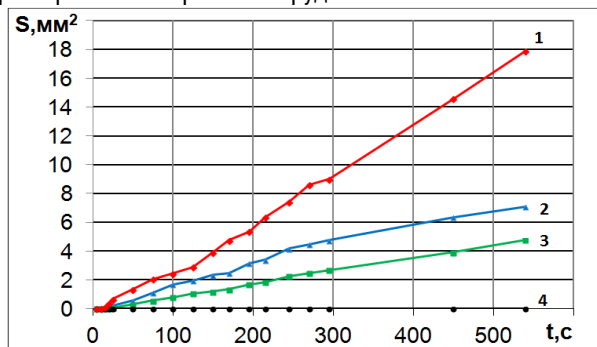


Рис. 2. Зависимость площади окрашенного пятна от времени приложения напряжения: 1 – отрицательный электрод на негидрированной области, положительный на гидрированной; 2 – оба электрода на исходной пленке, 3 – оба электрода на гидрированной пленке, 4 – отрицательный электрод на гидрированной области, положительный на исходной.

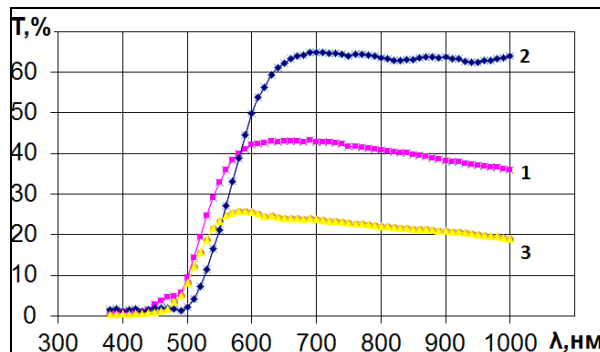


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента пропускания: 1 – исходная пленка, 2 – окрашенная область, 3 – гидрированная область.

Спектры пропускания  $T(\lambda)$ , снятые на спектрофотометре СФ-46, приведены на рис.3. Пропускание растет при электрохромном окрашивании и падает при гидрировании.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  оценивалась в предположении прямозонных переходов между валентной зоной и зоной проводимости:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g),$$

где  $A$  - некая константа,  $\alpha$  - коэффициент поглощения, рассчитывавшийся на основании полученных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания  $T$  и отражения  $R$  по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right),$$

где  $d$  - толщина пленки.

Как при «сухом» ЭХЭ, так и при гидрировании наблюдалось уменьшение ширины запрещенной зоны примерно на 0,05 – 0,1 эВ, что можно объяснить происходящими в пленке структурными изменениями при увеличении концентрации протонов: в первом случае - за счет миграции ионов водорода к отрицательному электроду, во втором – за счет имплантации.

Можно сделать вывод, что найден способ существенного увеличения скорости электрохромного окрашивания пленок гидратированного пентаоксида ванадия без применения электролита. Наблюдаемое явление может найти применение в различных электронных устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 1426 БЧ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилюк А.И., Чудновский Ф.А. Электрохромизм в пленках V2O5. // Письма в ЖТФ. - 1977. - Т.3. - Вып.4. - С.174-177.
2. Яковлева Д.С., Малиненко В.П., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б. Электрические и оптические свойства тонких пленок гидратированного пентаоксида ванадия при электрохромном эффекте. // Письма в ЖТФ. - 2007. - Т.33. - Вып.23. - С.75-80.
3. Legendre J.-J., Livage J. Vanadium pentoxide gels. I. Structural study by electron diffraction. - J. Colloid. A. Interface Sci., 1983, v. 94, № 1, p. 75-83

### **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАПЫЛЕНИЯ И ПОСТКОНДЕНСАЦИОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СОСТАВА $\text{LiNbO}_3$ НА КРЕМНИИ**

Дыбов В.А.<sup>1</sup>, Костюченко А.В.<sup>1</sup>, Сумец М.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Center of Gravitational Wave Astronomy, University of Texas at Brownsville, Brownsville, USA  
dybovvlad@gmail.com

В работе методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии, резерфордского обратного рассеяния исследованы структура, фазовый, элементный состав пленок толщиной около 0,5 мкм, полученных на поверхности (001) Si n-типа, методом высокочастотного магнетронного распыления (удельная мощность магнетрона 30 Вт/см<sup>2</sup>, дистанция от подложки до мишени 5 см) монокристаллической мишени  $\text{LiNbO}_3$ , при различных условиях (Ag и Ag(60%) + O<sub>2</sub>(40%) среда, давление рабочего газа 1,5·10<sup>-1</sup> Па и 5,0·10<sup>-1</sup> Па), в том числе, подвергнутых постконденсационной обработке (изотермический отжиг на воздухе в течение 60 мин. при 650°C). Методом высокочастотных (на частоте 10<sup>5</sup>Гц) вольт-фарадных характеристик изучены электрические свойства данных МДП гетероструктур.

Установлено влияние давления рабочего газа в процессе ВЧМР. При относительно высоком давлении рабочего газа (5,0·10<sup>-1</sup> Па) формируются двухфазные пленки ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ) с произвольной ориентацией зерен. При давлении 1,5·10<sup>-1</sup> Па как в среде Ag, так и в среде Ag(60%) + O<sub>2</sub>(40%) формируются однофазные пленки ( $\text{LiNbO}_3$ ) с сильно выраженной текстурой <0001>. Элементный состав в объеме пленок соответствует стехиометрическому  $\text{LiNbO}_3$  и изменяется в сторону уменьшения содержания лития вблизи свободной поверхности. Установлено, что длительный изотермический отжиг (650°C, 60 мин.) на воздухе однофазных нанокристаллических пленок  $\text{LiNbO}_3$  приводит к рекристаллизации пленки с увеличением среднего размера зерен в 1,5 раза, а также исчезновению текстуры и появлению кристаллической фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ .

Показано влияние давления и состава рабочего газа при ВЧМР мишени  $\text{LiNbO}_3$  и постконденсационной ТО на электрические свойства полученных гетероструктур. По результатам анализа вольт-фарадных характеристик установлено,

что повышение давления рабочего газа в процессе приводит к смещению эффективного встроенного заряда гетероструктуры кремний-пленка в сторону отрицательных значений. Присутствие в составе рабочего газа кислорода или отжиг гетероструктуры кремний-пленка в кислородосодержащей среде приводят к снижению эффективного встроенного заряда гетероструктуры вследствие снижения количества кислородных вакансий в пленке. Длительный изотермический отжиг оказывает значительное влияние на плотность поверхностных энергетических состояний, существенно снижая их.

При указанных режимах ВЧМР наблюдалось влияние плазмы на подложку. Исследование распределения доноров в кремнии показало, что для всех образцов оно не однородно. В большинстве случаев наблюдается экспоненциальное уменьшение концентрации доноров вглубь подложки. Наибольшая концентрация приповерхностных доноров в кремнии наблюдалась у гетероструктур без ТО. Наличие доноров в кремнии можно связать с диффузией атомов лития из пленки. Кроме того, более интенсивная бомбардировка частицами плазмы подложки Si в процессе ВЧМР при повышенных давлениях плазмы ( $5,0 \cdot 10^{-1}$  Па) может приводить к образованию дефектного слоя в кремнии с формированием в нем донорных центров.

### НОВЫЕ КОРРОЗИОННО-ПАСИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Егоров Д.И.<sup>1</sup>, Чигорина Т.М.<sup>1</sup>, Арутюнянц А.А.<sup>1</sup>, Чигорина Е.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л.Хетагурова»,  
г. Владикавказ, Россия

<sup>2</sup>ФГУП «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов  
и особо чистых химических веществ», г. Москва, Россия  
tchigorina@mail.ru

За последние годы реакция гидросилилирования стала самым популярным методом получения не только мономеров, но и для создания нового типа кремнийорганических полимеров (реакция полиприсоединения) и кремнийорганических композиций ускоренной вулканизации. Одним из важнейших компонентов реакции является катализатор, позволяющий влиять на скорость вулканизации, структуру формирующей сетки, температуру и глубину отверждения, а также получать композиции с нужным набором физико-химических характеристик.

В данной работе синтезированы катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам – комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда.

Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидросилилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидроксодержащего силана до соответствующего катион – радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры, что особенно важно для промышленных условий.

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения ( $90^{\circ}$  –  $60^{\circ}$ С). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность, МПа – 1,5-5,0; относительное удлинение, % – 100-150; модуль упругости, МПа – 1,7-2,2; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте  $10^6$  Гц –  $5 \cdot 10^{-4}$  –  $3 \cdot 10^{-3}$ .

Установленные корреляционные зависимости между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения.

Синтезированные комплексы и разработанные материалы с их использованием найдут применение в изделиях электронной техники – для защиты и герметизации приборов, устройств в электро- и радиотехнике, для изготовления волоконно-оптических материалов.

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЕРПОВИДНОГО МИКРОКРИСТАЛЛА СЕЛЕНИДА СУРЬМЫ ПО ДАННЫМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Квашнин В.А.<sup>1</sup>, Колосов В.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

*kvashnin.vsevolod@urfu.ru*

Особое внимание привлекают к себе тонкие пленки полупроводниковых веществ, которые применяются в микроэлектронике. Одно из применений аморфных пленок – оптическая запись и хранение информации, основанное на переходах «аморф - кристалл».

Аморфная пленка селенида сурьмы  $Sb_2Se_3$  была получена методом термического распыления в вакууме на слюду с подслоем аморфного углерода с последующим её отделением в дистиллированной воде под действием сил поверхностного натяжения.

Пленка исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM200CX при ускоряющем напряжении 200 кВ. Проводилась рекристаллизация электронным пучком выделенной области пленки. В аморфной матрице пленки формировались микрокристаллы, которые исследовались с помощью методики светлого и темного поля, микродифракции от выбранной области. Структурные особенности микрокристалла селенида сурьмы выявлялись путем анализа картин изгибных контуров [1], в частности, был произведен расчет величины искривления кристаллической решетки [2].

Исследуемый кристалл  $Sb_2Se_3$  имеет серповидную форму (однако существуют кристаллы и другой формы, вплоть до кольца). Необходимо отметить, что рост кристалла произошел вокруг зоны действия электронного пучка на некотором расстоянии, что, предположительно, обусловило его серповидную форму.

При рассмотрении зонно-осевой картины было выяснено, что кристалл не представляет собой единое целое, а разделяется малоугловыми границами на три области со своими картинками изгибных контуров (рисунок 1). Эти области предположительно образовались по причине слияния отдельных кристаллов в процессе совместного роста.

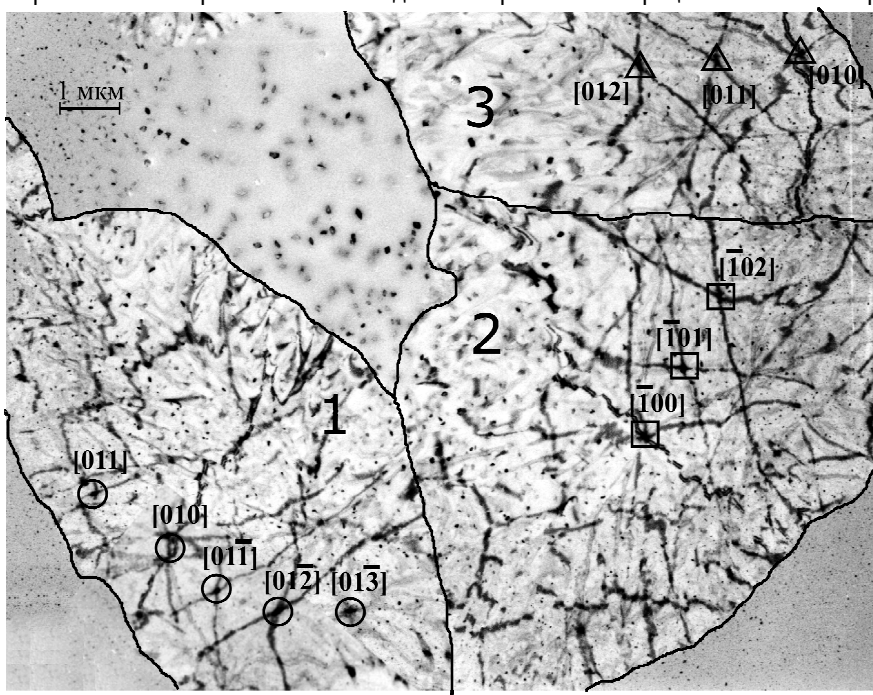


Рисунок 1 – Микрокристалл селенида сурьмы с тремя областями (1, 2, 3) и отмеченными зонно-осевыми картинками

Зонно-осевые картины были построены при расшифровке дифрактограмм снятых с пересечений изгибных контуров. Эти зонно-осевые картины для каждой из трех областей совпали с соответствующими построенными в программе CaRIne Crystallography 3.1 стереографическими проекциями [2]. Это совпадение позволило проиндцировать оси зон, с которых микродифракции не снимались (рисунок 2).

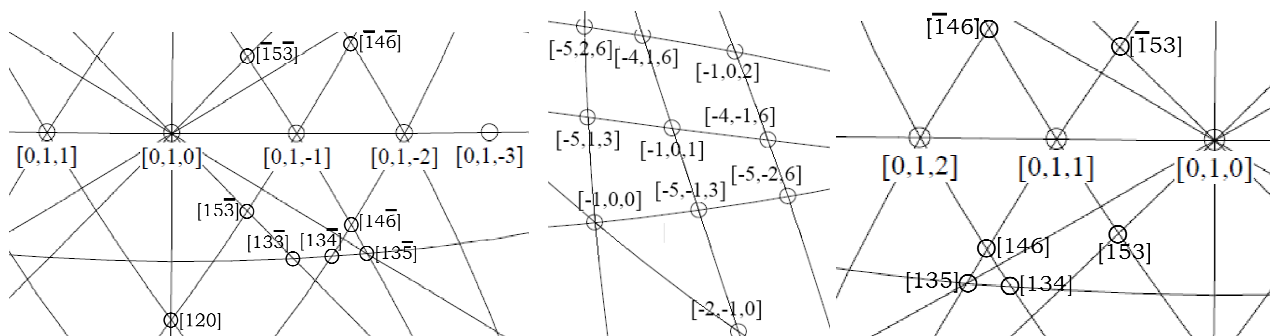


Рисунок 2 – Часть стереографических проекций и зонные осевые-картины слева-направо для 1, 2 и 3 области соответственно

Все три области обладают существенным искривлением на единицу длины (10-20 град/мкм) (рисунок 2). При повороте в гониометре микрокристалл не затемняется по краям, что говорит о его равномерной толщине. Это соответствует тому, что кристалл сам по себе не изогнут, а искривлена его кристаллическая решетка [3].

Таблица 1 – Рассчитанные значения удельных искривлений решетки для соответствующих областей

Область	Ось зоны 1	Ось зоны 2	D, мкм	φ, град	(φ/D), град/мкм
1	011	010	1,357	18,6	13,7
	010	01-1	1,036	18,6	18,0
	01-1	01-2	1,036	15,35	14,8
	01-2	01-3	1,143	11,33	9,9
2	-100	-101	1,143	18,83	16,5
	-101	-102	1,179	15,46	13,1
3	010	011	1,286	18,6	14,5
	011	012	1,214	15,35	12,6

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
2. Bolotov, J.E. et al. TEM investigation of crystals based on Bend-Contour arrangement (2), Phys. Stat. Sol (a) V. 72, N. 2, P. 645 (1982)
3. Колосов, В.Ю. Электронно-микроскопическое исследование роста кристаллов Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в тонких аморфных пленках [Текст] / В.Ю. Колосов, Л.М. Веретенников // Известия академии наук: серия физическая. – 1995. - Т. 59 - № 2. – С. 55-59.

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА TmRhGe

А.В. Лукоянов<sup>(1),(2)</sup>, Ю.В. Князев<sup>(1)</sup>, Ю.И. Кузьмин<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, Россия

<sup>(2)</sup>Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, Россия

lukoyanov@imp.uran.ru, knyazev@imp.uran.ru, yukuzmin@imp.uran.ru

Представлены результаты исследований электронной структуры и оптических свойств соединения TmRhGe. Проведены спин-поляризованные расчеты зонного спектра в рамках метода локальной электронной плотности с поправкой на сильные корреляции в 4f-оболочке редкоземельного иона (метод LDA+U). В широком интервале длин волн эллипсометрическим методом измерены оптические постоянные, определены спектральные и электронные характеристики исследуемого интерметаллида.



Структурные особенности экспериментальной частотной зависимости оптической проводимости в области квантового поглощения света интерпретированы на основе рассчитанной плотности электронных состояний. Соединение TmRhGe кристаллизуется в орторомбической структуре TiNiSi-типа с пространственной группой симметрии Pnma (62).

Расчеты электронной структуры были выполнены в рамках метода LDA+U в компьютерном пакете QUANTUM EXPRESSO с использованием обменно-корреляционного потенциала в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии PBE. Для учета сильных электронных корреляций 4f-электронов Tm была включена U поправка для параметров прямого кулоновского  $U = 6.2$  эВ и обменного хундовского  $J = 0.7$  эВ взаимодействий.

Полная плотность электронных состояний  $N(E)$  соединения TmRhGe была построена для электронной подсистемы для двух направлений спина. Многопиковые структуры почти идентичны для обеих спиновых проекций. Интенсивные узкие пики в интервале 5 – 8 эВ ниже энергии Ферми, а также при 0.5 - 1.5 эВ выше энергии Ферми связаны соответственно с заполненными и свободными 4f-зонами редкоземельного элемента. Широкая полоса значительно меньшей интенсивности, аддитивно формируемая 5d-электронами Tm и 4d-электронами Rh, расположена симметрично в обеих зонах в области энергий от -5 до 8 эВ. В этом же диапазоне энергий наблюдается небольшой по величине парциальный вклад от 4s- и 4p-состояний Ge.

На базе проведенного расчета идентифицирована природа электронных состояний, принимающих участие в формировании спектра оптического поглощения в области межзонных переходов. Так, например, резкий низкоэнергетический подъем при энергиях менее 1 эВ связан с квантовыми переходами с Rh 4d- и Tm 5d-состояний, расположенных непосредственно ниже уровня Ферми, в узкие 4f-зоны вблизи 0.5 эВ выше уровня Ферми. В свою очередь интенсивная полоса поглощения вплоть до её высокоэнергетического края связана, главным образом, с переходами между электронными состояниями гибридных Rh 4d- и Tm 5d-зон, локализованных в интервале около уровня Ферми, в свободные 4f-зоны.

В целом экспериментально наблюдаемая картина межзонного поглощения TmRhGe качественно коррелирует с рассчитанной структурой его плотности электронных состояний. При этом главные структурные особенности частотной зависимости фундаментальной полосы квантового поглощения формируются с участием свободных 4f-зон Tm, локализованных вблизи 0.5 эВ над уровнем Ферми в обеих спин-поляризованных зонах. Таким образом, получено качественное соответствие экспериментальной и теоретической частотных зависимостей межзонной оптической проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-02-00256а.

## **ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ**

Мануковская Д.В.

ФГБУН институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

В сегнетоэлектрическом монокристалле ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) под действием лазерного излучения в освещенной области возникают микроструктурные дефекты с показателем преломления, отличным от показателя преломления кристалла в отсутствие эффекта фоторефракции. На дефектах, наведенных лазерным излучением, происходит фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС). ФИРС интерферирует с накачкой, образуя сложную картину максимумов и минимумов интенсивности, или спекл-картину. Картина ФИРС в кристалле ниобата лития является многослойной а ее вид носит явно выраженный фрактальный характер. Каждый слой картины ФИРС в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  имеет свою структуру, исследование которой может дать дополнительную информацию как об оптических процессах в кристаллах, происходящих под действием лазерного излучения, так и о формировании и распределении в структуре кристалла лазерно-индуцированных дефектов и о перераспределении энергии между слоями ФИРС.

В данной работе фрактальный анализ применен для сравнительного исследования картин ФИРС в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  стехиометрического состава ( $\text{Li}/\text{Nb}=1$ ), выращенных двумя способами (из расплава, содержащего 58.6%  $\text{Li}_2\text{O}$  и из конгруэнтного расплава с добавлением щелочного флюса  $\text{K}_2\text{O}$ ), а также для сравнительных исследований картин ФИРС в серии монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава ( $\text{Li}/\text{Nb}=0.946$ ), легированных цинком в диапазоне концентраций 0.003-0.88 масс. %.

Показано, что исследование картин ФИРС с помощью анализа динамики фрактальной размерности послойно позволяет с большей чувствительностью определять особенности изменения концентрации лазерно-индуцированных дефектов, по сравнению с анализом картин ФИРС по углу раскрытия спекл-структуры. Показано, что перенос энергии из лазерного луча в слои спекл-структуры, проявляющийся в изменении концентрации лазерно-индуцированных дефектов, различается для кристаллов стехиометрического состава, выращенных по разной методике, что, возможно, объясняется разными механизмами проводимости – прыжковым и поляронным. Обнаружено, что в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  конгруэнтного состава, легированных цинком в малых концентрациях (0.003-0.88 масс. %) на графиках зависимости фрактальной размерности от времени облучения одного из слоев ФИРС присутствует максимум, время раскрытия которого немонотонно зависит от концентрации примеси. Выявлено, что в пределах погрешности зависимость фрактальной размерности от времени облучения первого слоя ФИРС  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ( $[\text{Zn}]=0.52$  масс.%) сходно с подобной зависимостью стехиометрического кристалла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта «Ведущие научные школы» № НШ-487.2014.3.

### **МОДИФИКАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННОГО ПЕНТАОКСИДА ВАНАДИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХРОМНОМ ЭФФЕКТЕ**

Маркова Н.П., Яковлева Д.С.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
khomylyk@mail.ru

В тонких пленках ксерогеля гидратированного пентаоксида ванадия состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1,6 \div 1,8$ , синтезированных золь-гель методом, обнаружен внутренний электрохромный эффект, заключающийся в обратимом изменении цвета пленки при электрополевом воздействии [1]. Особенность данного эффекта заключается в том, что он протекает в отсутствие электролита, в «сухой» планарной системе.

Для получения пленок порошок пентаоксида ванадия (температура плавления  $T_{\text{пл}} = 680^\circ\text{C}$ ) выдерживали в течение 1 часа при температуре  $900^\circ\text{C}$  и быстро выливали в дистиллированную воду при комнатной температуре. В результате получался однородный гелеобразный раствор состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1,6 \div 1,8$ ) темно-коричневого цвета, который хорошо растекался по подложке (стекло, кремний, ситал), образуя при высыхании на воздухе относительно однородную по толщине пленку ( $d = 2,0 \div 2,5$  мкм) ксерогеля, представляющую собой полупроводник со смешанным типом проводимости. Структура пленки ксерогеля пентаоксида ванадия представляет собой цепочки ванадий-кислородных октаэдров, образующих слои, связанные между собой молекулами воды [2].

Электрохромный эффект наблюдается при приложении к пленке с помощью точеных прижимных электродов, расположенных на расстоянии 5 мм, постоянного напряжения порядка  $U = 10 \div 12$  В в течение  $t = 10 \div 20$  секунд. При этом вокруг катода начинает появляться и постепенно увеличиваться в размерах ярко-красное пятно при исходном темно-коричневом цвете пленки образца. При перемене полярности окрашенная область быстро исчезает в течение  $t = 1 \div 2$  минут и появляется вновь вокруг отрицательного электрода. Пленка способна выдерживать до  $10^4$  циклов окраски.

Спектры образцов в инфракрасной области исследовались с помощью ИК фурье-спектрометра «ФТ-801», имеющего спектральный диапазон достоверных измерений  $550\text{--}5500$   $\text{см}^{-1}$ .

Полученные данные ИК-спектроскопии позволяют проанализировать структуру межатомарных связей до электрополевого воздействия и возможные изменения в пленке в результате электрохромного эффекта (рисунок 1). Рассмотрим изменения, произошедшие в результате окрашивания в спектрах пленок, нанесенных на кремниевые подложки.

Пик поглощения в области  $1630$   $\text{см}^{-1}$ , который соответствует описанным в литературе деформационным колебаниям молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , не показал каких-либо существенных изменений, что указывает на отсутствие изменения количества воды в месте окраски.

Пик в области  $1090$   $\text{см}^{-1}$  принадлежит кремниевой подложке и к рассматриваемому материалу отношения не имеет.

Пик на  $1008$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующий максимуму колебаний короткой связи  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , в результате окраски немного уменьшил интенсивность и стал более выраженным. В целом же на кривой окрашенной пленки наблюдается существенный прогиб участка спектра между пиками  $1008$   $\text{см}^{-1}$  и  $983$   $\text{см}^{-1}$  (см. увеличенный фрагмент на рисунке 1), соответствующим

валентным колебаниям ванадий-кислородных связей  $\nu_s(V^{4+}=O)$ . Данные изменения говорят о нарушениях в связях в ванадий-кислородном октаэдре.

Изменения, произошедшие с пиком на  $918\text{ см}^{-1}$ , характеризующего водородную связь молекул воды с решеткой пентаоксида ванадия ( $V-O\cdots H$ ) также не носят существенного характера.

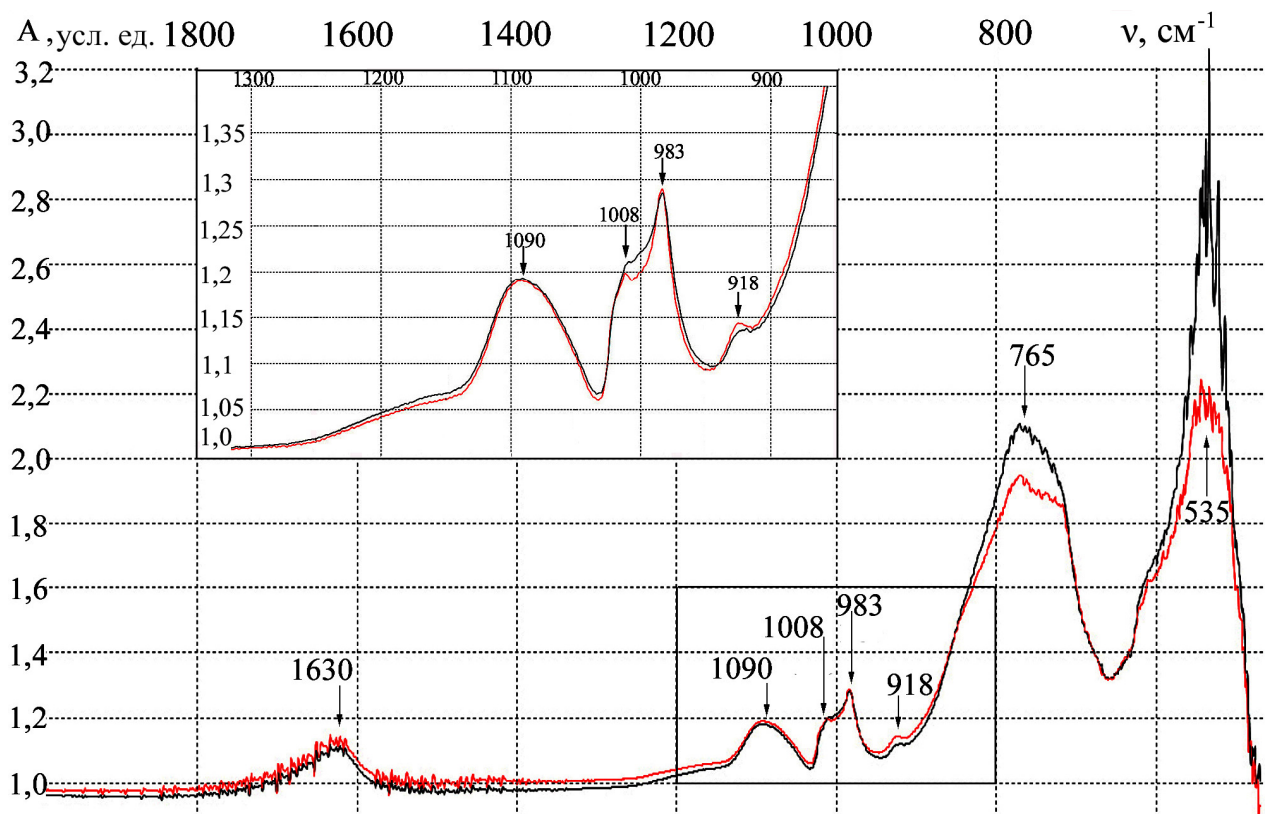


Рисунок 1. ИК-спектр пленки геля пентаоксида ванадия  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  до окраски (черная кривая) и после (красная кривая) в интервале от 500 до 2000  $\text{см}^{-1}$ . Температура расплава геля  $900^\circ\text{C}$ , подложка – высокоомный кремний (10 кОм).

Из сравнения спектров видно, что наиболее существенные изменения после окраски произошли с пиками на  $531\text{ см}^{-1}$  и  $758\text{ см}^{-1}$ , соответствующими деформационным колебаниям ванадий-кислородных связей  $\delta(V-O-V)$  и  $\delta(V-O)$  [2]. В результате окрашивания интенсивность обоих пиков значительно уменьшилась. Это может указывать на то, что в области окраски возросло число дефектов за счет разрыва связей. При этом искажения структуры ванадий-кислородного октаэдра не происходит, т.к. в таком случае наблюдалось бы смещение линий спектра, однако этого нет.

Таким образом, из сравнения спектров видно, что изменения в ИК-спектре после окраски, скорее всего, связаны с разрушением структуры связей ванадий-кислород.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 1426 БЧ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казакова Е.Л., Пергамент А.Л., Стефанович Г.Б., Гаврилова Д.С. Конденсированные среды и межфазные границы, 2001, 3(2), 153-156.
2. Захарова Г.С., Волков В.Л. Успехи химии, 2003, 72(4), 346-362.

### ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА Cu-Sn МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Пяткевич М.Г.<sup>1</sup>, Мальтанова А.М.<sup>2</sup>, Воробьева Т.Н.<sup>1,2</sup>, Врублевская О.Н.<sup>2</sup>

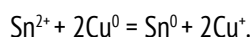
<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, г. Минск, Беларусь  
vivian88.88@mail.ru

Ультрадисперсные порошки (УДП) сплава Cu-Sn востребованы в производстве токопроводящих паст, припоев, износостойких смазок, антикоррозионных составов. Их получают различными механическими и физико-химическими методами: диспергированием металлургических заготовок, высокотемпературным восстановлением металлов из соединений, испарением и конденсацией металлов в вакууме или в атмосфере инертного газа и т. д. [1]. Все эти методы являются энерго- и материалозатратными. Более простыми и экономичными являются процессы химического восстановления металлов из растворов, однако получение порошков сплавов с регулируемым соотношением металлов практически не изучено. Химическое восстановление олова из его соединений проблематично, так как этот металл не является катализатором окисления подавляющего большинства известных восстановителей. Известно получение тонких плёнок олова методом контактного вытеснения (КВ) Sn(II) медью из растворов. Необходимый для протекания реакции сдвиг электродного потенциала Cu<sup>+</sup>/Cu обеспечивается за счет связывания продукта окисления меди в прочное комплексное соединение с тиомочевинной [2, 3]. В данной работе этот процесс использован для получения порошков сплава Cu-Sn.

Цель исследования заключалась в разработке метода получения УПД Cu-Sn с использованием процесса КВ, а также установлении влияния условий осаждения на соотношение металлов в сплаве, его фазовый состав и микроструктуру.

Контактное вытеснение Sn(II) проводили из раствора состава (моль/дм<sup>3</sup>): SnCl<sub>2</sub> – 0,03, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>– 0,46, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>– 0,3, HCl– 0,1, pH < 1, подобранного на основе рекомендаций [2, 3], в который вводили высокодисперсный порошок меди (ПМВД-1). Осаждение олова протекало при 60 °С и интенсивном перемешивании суспензии магнитной мешалкой в соответствии с уравнением реакции:



Количество олова и меди в порошках определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX), используя приставку Rontec к сканирующему электронному микроскопу LEO 1420. Морфологию порошков на разных стадиях процесса КВ изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на этом же приборе. Для фазового анализа порошков использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН – 3.

Медный порошок, погружённый в раствор КВ, мгновенно меняет окраску с красной на серебристую, что свидетельствует об осаждении олова. Представленные в таблице 1 данные EDX анализа порошков при разной длительности процесса КВ свидетельствуют об эффективном восстановлении олова(II). Элементный состав полученных порошков зависит от длительности осаждения и соотношения химических количеств  $n(\text{Cu}) : n(\text{Sn}^{2+})$ , определяемых массой порошка меди и объемом раствора КВ. По мере протекания контактного осаждения содержание олова в порошках увеличивается. При соотношении  $n(\text{Cu}) : n(\text{Sn}^{2+})$ , равном 1 : 1, уже через 1 мин осаждения содержание олова в порошках составляет 49 ат.%. Дальнейшее восстановление олова замедляется, и содержание этого металла в порошке достигает 81 ат.% при 60 мин, что свидетельствует об интенсивном протекании процесса осаждения олова в начале процесса и постепенном его замедлении. Изменение соотношения  $n(\text{Cu}) : n(\text{Sn}^{2+})$  от 1 : 1 до 1 : 2 приводит к увеличению содержания олова в порошке от 81 до 97 ат.% за 1 ч осаждения.

На рентгенограммах порошков, полученных в результате контактного осаждения олова на медь при разной длительности процесса, присутствуют рефлексы индивидуальных фаз олова и меди, а также рефлексы при 35,30; 50,64; 62,98; 74,46 градусов, которые могут быть отнесены к фазе Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (рисунок 1). По мере увеличения длительности процесса интенсивность пиков, соответствующих фазе индивидуального олова, увеличивается. Появление интерметаллидов непосредственно в процессе КВ можно объяснить, предположив протекание процессов низкотемпературной диффузии меди в олово и частичного восстановления перешедших в раствор ионов меди(I).

Таблица 1. Соотношение металлов в порошках

Длительность осаждения, мин	Мольное соотношение $n(\text{Cu}) : n(\text{Sn}^{2+})$	Элементный состав, ат.%
1	1 : 1	Cu 51±6; Sn 49±6
5		Cu 44±3; Sn 56±3
10		Cu 40±3; Sn 60±3
20		Cu 30±3; Sn 70±3
40		Cu 26±2; Sn 74±2
60	1 : 2	Cu 3±0,1; Sn 97±2

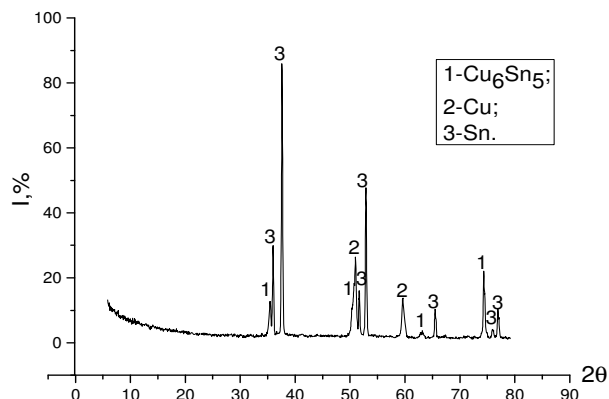


Рисунок 1 — Рентгенограмма порошка Cu-Sn – продукта КВ Sn(II) медью в течение 60 минут при  $n(\text{Cu}):n(\text{Sn}^{2+})=1 : 1$

Прогрев получаемых УПД Cu-Sn при 250 °С в течение 2 ч приводит к изменению их фазового состава. Так, на рентгенограмме наблюдается увеличение интенсивности пиков, относящихся к фазе  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , и существенное уменьшение интенсивности пиков меди и олова, что свидетельствует о взаимодействии этих металлов с образованием интерметаллического соединения.

Результаты СЭМ исследования свидетельствуют о том, что исходный порошок меди состоит из частиц размером 1–3 мкм, объединенных в дендритообразные агломераты (рисунок 2). На первых стадиях процесса КВ происходит распад агломератов на более мелкие составляющие; на их поверхности появляются наночастицы размером до 100 нм. На более поздних стадиях (40 мин и более) происходит срастание частиц микронных и субмикронных размеров в более крупные образования, имеющие на своей поверхности многочисленные островки роста размером 100–200 нм.

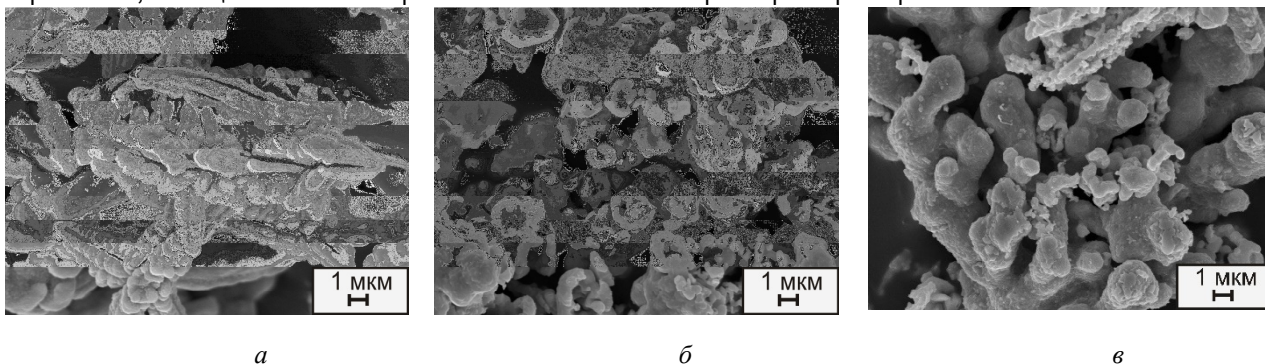


Рисунок 2 — Микроструктура поверхности порошков: а – исходная медь, б – 5 мин, в – 40 мин осаждения олова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Порошки цветных металлов [Текст]: справочник / С.С. Набойченко [и др.]. — М.: Металлургия, 1997. — 542 с.
2. Корнев, Р. Химическое осаждение олова [Текст] / Р. Корнев, Ю. Велиева // Печатные платы. — 2008. — №6. — С. 33–35.
3. Телеш, Е.С. Процессы сплавообразования при контактном осаждении пленок олова на медь [Текст] / Е.С. Телеш, Т.Н. Воробьева // Вестник БГУ, Серия 2. — 2007. — № 1. — С. 15–21.

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ $\text{Fe}_y(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)$ С ИЗБЫТКОМ ЖЕЛЕЗА

Русаков В. А., Волков М. П., Мелех Б. А.-Т.

Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
 sevarus@mail.ru

Задача получения сверхпроводящих слоев халькогенидов железа на поверхности железных лент и проводов делает актуальным исследование сверхпроводящих свойств и структуры системы  $\text{Fe}_y(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)$  с большим избытком железа относительно равновесной концентрации. На равновесной фазовой диаграмме системы Fe-Se область существования

сверхпроводящей тетрагональной  $\beta$ -фазы ограничена концентрациями железа  $d = 1.01 - 1.04$ , а на диаграмме системы Fe-Te –  $d = 1.09-1.18$ , и, кроме того, эта область не примыкает к линии ликвидуса, то есть  $\beta$ -фаза не должна образовываться непосредственно при охлаждении расплава. Нами было показано, что сверхпроводящие халькогениды железа образуются при достаточно быстром охлаждении расплава системы  $\text{Fe}_d(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$  [1], причем  $\beta$ -фаза образуется при значениях  $d$ , существенно больших значения  $d$  из равновесной фазовой диаграммы ( $d \sim 1.1$ ), т.е. даже при  $d=2$ . Критическая температура сверхпроводимости и структурные параметры  $\beta$ -фазы существенно зависят от соотношения между халькогенами и слабо зависят от избытка железа [2]. Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы состоят из  $\beta$ -фазы и незначительного количества примесей Fe и FeO. Если для небольшого избытка железа ( $d=1.06$ ) такой результат рентгеновского анализа представляется вполне естественным, то для большого избытка железа ( $d=2$ ) требуется определить, в каком состоянии находится избыточное железо.

Для выяснения этого вопроса нами проведены измерения зависимости магнитного момента образцов  $\text{Fe}_d(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)$  ( $d=1.05-2$ ) от температуры в интервале 2–300 К и от магнитного поля величиной до 14Т вибрационным магнитометром на установке PPMS. Было обнаружено, что в нормальном состоянии магнитный момент образцов растет с увеличением параметра  $d$ , наблюдается существенный гистерезис в температурной зависимости магнитного момента при измерениях в режиме «охлаждения без поля» (ZFC) и в режиме «охлаждение в поле» (FC). На этих зависимостях наблюдается также ряд особенностей, что видно на приведенном графике  $M(T)$ , измеренном для  $d=2$ , которые наблюдаются и при других значениях  $d$ .

На полевых зависимостях  $M(H)$  для всех  $d$  наблюдается небольшой гистерезис и отсутствие насыщения даже в самых больших полях. Такое поведение магнитного момента  $M(T,H)$  характерно для суперпарамагнитного состояния малых магнитных частиц. Можно предположить, что избыточное железо выпадает в виде очень малых частиц, равномерно распределенных по образцу, которые не регистрируются при стандартном рентгенофазовом анализе.

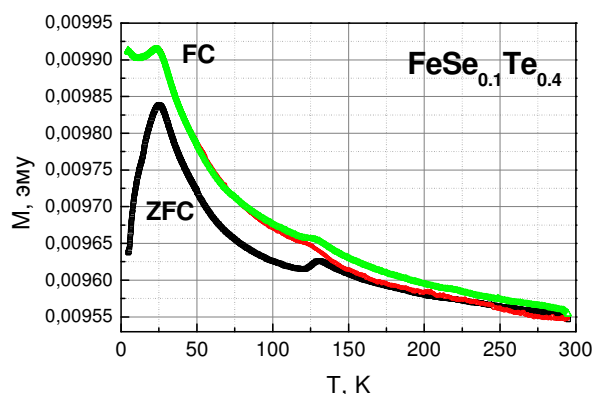


Рисунок 1 - зависимость  $M(T)$  магнитного момента от температуры  $\text{Fe}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Te}_{0.8})$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков М.П.; Мелех Б. А-Т; Бахарев В. И; Картенко Н.Ф., 2010, Письма ЖТФ, т.36, 6, 8-14.
2. Волков М.П., Мелех Б. А-Т., Картенко Н.Ф., Прокофьев Д.Д., Нац. конференция по прикладной сверхпроводимости, 2013, ИАЭ им. Курчатова, Москва.

#### ИНЖЕНЕРИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗАХ

В.С. Седов<sup>1</sup>, А.А. Хомич<sup>1,2</sup>, И.И. Власов<sup>1</sup>, В.Г. Ральченко<sup>1</sup>, А.В. Хомич<sup>2</sup>, А.Е. Карькин<sup>3</sup>, О.Н. Поклонская<sup>4</sup>, С.А. Вырко<sup>4</sup>, Н.А. Поклонский<sup>4</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>3</sup> Институт физики металлов УРО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>5</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, Москва

sedovvadim@yandex.ru

В последнее время большой интерес вызывает создание и исследование однофотонных эмиттеров на основе фотоактивных центров (центров окраски) в алмазе. Ряд центров окраски в алмазе обладает высокими яркостью, квантовой эффективностью и стабильностью при комнатной температуре, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, что открывает перспективы для создания алмазных однофотонных эмиттеров для квантовых оптических исследо-

ваний, обработки информации, криптографии и наноразмерной магнитометрии [1], а также использования в качестве оптических биомаркеров [2]. Ионная имплантация и высокотемпературный отжиг – стандартная процедура [3] для формирования в алмазе центров окраски в широком спектральном диапазоне.

В докладе исследовано влияние имплантации ионами никеля, криптона, ксенона, гелия, водорода и дейтерия, а также облучения быстрыми реакторными нейтронами [4] и последующих высокотемпературных отжигов на спектры фотolumинесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС) природных и осажденных из газовой фазы (CVD) алмазов. Конфокальные измерения спектров фотolumинесценции (диапазон 490–900 нм) и комбинационного рассеяния света (диапазон 100–2500  $\text{cm}^{-1}$ ) проводились на спектрометрах Horiba Jobin Yvon LabRAM HR (возбуждение лазерами с длинами волн 488, 473 нм) и Nanofinder HE (LotisTII - Tokyo Instruments) (возбуждение на длине волны 532 нм). Интенсивность возбуждения и условия регистрации спектров поддерживались постоянными, что позволило выполнить количественный анализ спектров ФЛ и КРС. Встроенная в спектрометр цветная CCD система визуализации образца позволяла контролировать область возбуждения спектров ФЛ и КРС на поверхности CVD алмазной пленки. Спектры электронного спинового резонанса (ЭСР) алмазов регистрировались на радиоспектрометре «RadioPAN SE/X-2543» с резонатором  $H_{102}$  на частоте 9.3 ГГц электромагнитного излучения мощностью до 70 мВт. Для калибровки сигналов ЭСР использовались внутренние структурно-чувствительные спин-метки (центр Si-  $V$  и  $P1$ - центр (атом азота в  $C$ -форме)), отражающая изменение микроструктуры алмазной матрицы вследствие радиационного повреждения и последующего термического отжига.

Выполнено картирование спектров ФЛ и КРС на косом шлифе в кристаллах природного алмаза имплантированных ионами никеля, криптона и ксенона с энергиями ~ сотен МэВ [5-6]. Выявлены новые полосы в их спектрах КРС, обусловленные комплексами, включающими спаренные междоузлия. Исследованы изменения интенсивности узких полос КРС в диапазоне 1350–1900  $\text{cm}^{-1}$  в зависимости от расчетной концентрации вакансий атомов углерода в кристаллической решетке и показано, что эти полосы, наряду с трансформациями полос в спектрах ФЛ, могут являться индикаторами степени радиационного разупорядочения и упругих напряжений в алмазной матрице.

В алмазах, имплантированных изотопами водорода [7], обнаружено, что зависимости величины оптического поглощения и амплитуды сигнала ЭСР от дозы имплантации имеют S-образный вид, причем характерные перегибы на этих кривых соответствуют порогу формирования комплексов (ассоциатов) из точечных радиационных дефектов и переходу от докритического к критическому [8] уровню повреждения алмаза, при котором уже не происходит восстановление исходной структуры алмаза при термических отжиге. На всех участках имплантации с дозой выше критической в красной области спектра ФЛ регистрировалось несколько относительно узких (полуширина от 3 до 6 нм) полос с максимумами вблизи 730, 738, 760, 771, 775, 781 и 789 нм, интенсивность которых варьировалась вдоль области имплантации. Картирование спектров ФЛ вдоль поверхностей отдельных кристаллитов в CVD алмазе, имплантированном изотопами водорода, показало, что неоднородность распределения центров ФЛ имеет ту же природу, что и островковая графитизация, характерная исключительно для имплантации изотопов водорода в алмаз [7-8]. При имплантации дейтерия в мелкокристаллическую часть образца, содержащую на порядок более высокую концентрацию связанного водорода, наблюдался гистерезис сигнала ЭСР (по внешнему магнитному полю), свидетельствующий об островковом ферромагнитном упорядочении радикалов – нескомпенсированных электронных спинов [7]. Исследованы трансформации спектров ЭСР в зависимости от дозы имплантации изотопами водорода CVD алмазов и температуры их последующего отжига. В CVD алмазах, облученных быстрыми реакторными нейтронами [4, 6], исследовано влияние флюенса нейтронов и температуры последующего высокотемпературного отжига на интенсивность и форму спектров ФЛ, обусловленной Si-  $V$ -центрами.

В спектрах ФЛ природных алмазах, имплантированных ионами гелия с распределенной дозой [9], после отжигов при 600–1000 °С выделены интенсивные узкие полосы ФЛ с максимумами вблизи 536 и 561 нм, обусловленные гелийсодержащими центрами в алмазе. Продемонстрировано, что имплантация изотопов водорода и гелия с последующим высокотемпературным отжигом является эффективным методом инженерии дефектов [10] в природных и CVD алмазах.

Работа поддержана РФФИ (гранты N 15-52-04073 Бел\_мол, 14-02-31772\_мол\_a, и 14-02-31739\_мол\_a), БРФФИ (грант Ф15PM-046) и грантом Президента РФ № СП-2575.2015.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D.A., Su C.-H., Greentree A.D. and Praver S., Rep. Prog. Phys., 2011, 74, P. 076501(29).  
[2] VON HAARTMAN E., JIANG H., KHOMICH A.A., ZHANG J., BURIKOV S.A., DOLENKO T.A., RUOKOLAINEN J., GU H., SHENDEROVA O.A., VLASOV I.I. AND ROSENHOLM J.M., J. MATER. CHEM. B, 2013, 1, 2358–2366.

- [3] Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D., Meijer J. and Zaitsev A., *New J. Phys.*, 2011, 13, 035024 (28).  
[4] KHOMICH A.V., KHMELNITSKIY R.A., HU X.J., KHOMICH A.A., POPOVICH A.F., VLASOV I.I., DRAVIN V.A., CHEN Y.G., KARKIN A.E., RALCHENKO V.G., *J. APPL. SPECTR.*, 2013, 80, 707–714.  
[5] POKLONSKAYA O.N., KHOMICH A.A. *J. APPL. SPECTR.*, 2013, 80, 715–720.  
[6] Poklonskaya O.N., Vyrko S.A., Khomich A.A., Averin A.A., Khomich A.V., Khmelniisky R.A., Poklonski N.A., *J. Appl. Spectr.*, 2015, 81, 969–977.  
[7] KHOMICH A.V., KHMELNITSKIY R.A., POKLONSKI N.A., LAPCHUK N.M., KHOMICH A.A., DRAVIN V.A., POKLONSKAYA O.N., ASHKINAZI E.E., VLASOV I.I., ZAVEDEEV E.V., RALCHENKO V.G., *J. APPL. SPECTR.*, 2012, 79, 600–609.  
[8] Gippius A.A., Khmelniisky R.A., Dravin V.A., Khomich A.V., *Physica B*, 2001, 308-310, 573–576.  
[9] KHMELNITSKIY R.A., DRAVIN V.A., TAL A.A., LATUSHKO M.I., KHOMICH A.A., KHOMICH A.V., TRUSHIN A.S., ALEKSEEV A.A., TEREENTIEV S.A., *NUCL. INSTR. METH. PHYS. RES. B*, 2013, 304, 5–10.  
[10] ХОМИЧ А.А., РАЛЬЧЕНКО В.Г., ХОМИЧ А.В., ВЛАСОВ И.И., ХМЕЛЬНИЦКИЙ Р.А., КАРЬКИН А.Е., *ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ХИМИЯ И ХИМ. ТЕХН.*, 2013, 56 (5), 27–31.

### ЛЕГИРОВАНИЕ АЛМАЗА КРЕМНИЕМ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Седов В.С.<sup>1,2</sup>, Хомич А.А.<sup>1,3</sup>, Большаков А.П.<sup>1,2</sup>, Поклонская О.Н.<sup>4</sup>, Власов И.И.<sup>1,2</sup>,  
Сарайкин В.В.<sup>5</sup>, Поклонский Н.А.<sup>4</sup>, Ральченко В.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> НИЯУ «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское ш., 31.

<sup>3</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>4</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>5</sup> НИИ Физических Проблем им. Ф.В. Лукина, Зеленоград, Россия

sedovvadim@yandex.ru

В последнее время большой интерес вызывает создание и исследование однофотонных эмиттеров на основе фотоактивных центров (центров окраски) в алмазе. Ряд центров окраски в алмазе, таких как кремний-вакансия Si-V, обладает высокими яркостью, квантовой эффективностью и стабильностью при комнатной температуре, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, что открывает перспективы для создания алмазных однофотонных эмиттеров для квантовых оптических исследований, обработки информации, криптографии и наноразмерной магнитометрии, а также использования в качестве оптических биомаркеров [1]. Алмаз, равномерно и контролируемым образом легированный кремнием, можно синтезировать методом химического осаждения из газовой фазы (англ. Chemical vapor deposition, CVD) в СВЧ плазме в газовых смесях «метан-водород-силан» [2], однако эффективность встраивания кремния в алмаз до сих пор остается неизвестной.

Синтез эпитаксиальных алмазных пленок производился на подложках в СВЧ плазме в плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (2.45 ГГц, 5 кВт), в газовой смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  (+ $\text{SiH}_4$ ) при общем расходе газа 500 станд.см<sup>3</sup>/мин, давлении в камере 76 Торр и СВЧ мощности 3.0 кВт. Силан поступал в камеру, будучи разбавлен с частью водорода до концентрации 0.34%  $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ , основной же поток  $\text{H}_2$  подавался по отдельному каналу. Концентрация метана по отношению к водороду  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , поддерживалась постоянной: 6%  $\text{SiH}_4/\text{CH}_4$ . Итоговая концентрация силана в камере по отношению к метану ( $\text{SiH}_4/\text{CH}_4$ ) варьировалась от 0 до 2.4%, или до 0.144% по отношению к полному потоку газовой смеси.

Наличие различных углеродных фаз и эффективность образования Si-V центров в исследуемых образцах определялись с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и люминесценции (ФЛ) на установке LABRAM HR-800 с использованием возбуждающего излучения твердотельного лазера на длине волны 473 нм. Спектрометр работал в режиме микрозонда, лазерный луч фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 1 мкм. В спектре КР синтезированных пленок наблюдается характерный для алмаза узкий пик на смещенной частоте 1332 см<sup>-1</sup>. В спектре ФЛ линия на длине волны 738 нм связана с эмиссией Si-V центров. Наиболее яркой люминесценции соответствовало соотношение  $\text{SiH}_4/\text{CH}_4=0.6\%$  (Рис. 1а). При более сильном легировании наблюдали тушение ФЛ.

Для определения эффективности вхождения кремния в алмаз содержание Si в эпитаксиальном слое было измерено методом вторичной ионной спектроскопии (ВИМС) на установке IMS 4f (CAMECA, Франция). Были проанализированы различные участки вдоль диагонали образца размером 4.2x3.7 мм, от края до края (Рис. 1б). Установлено, что уровень легирования слабо меняется от точки к точке и составляет около  $4 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Таким образом, найдено, что эффективность встраивания кремния из силана в монокристаллический алмаз в процессе его роста составляет  $(\text{Si}/\text{C})_{\text{ТВ.Т.}}/(\text{Si}/\text{C})_{\text{ГАЗ}} \approx 4 \times 10^{-4}$ , что выше, чем этот показатель для азота, но ниже, чем для бора, для CVD алмазов, легированных из прекурсоров  $\text{N}_2$  [3] и триметилборат [4], соответственно.



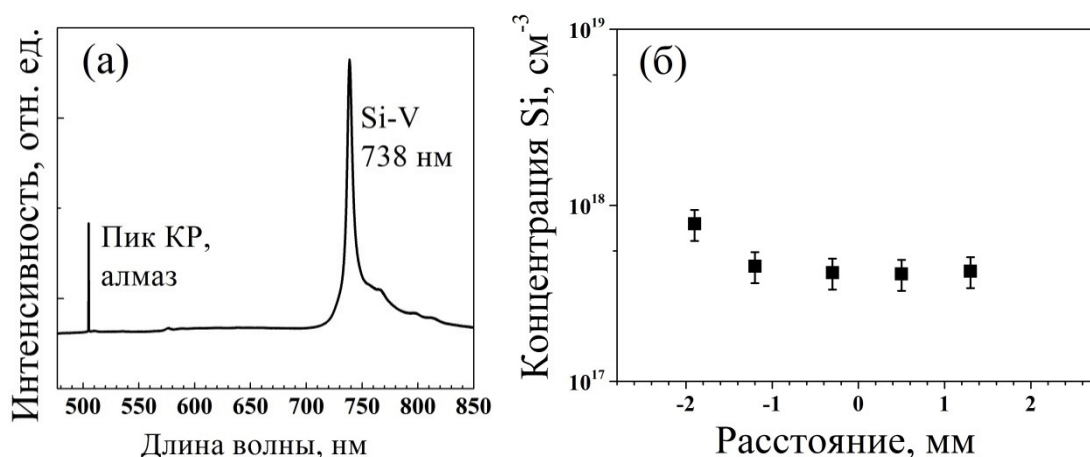


Рис. 1. Спектр ФЛ эпитаксиального CVD слоя монокристаллического алмаза, синтезированного с добавкой 0.6% SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> в реакционную смесь (а); радиальное распределение концентрации Si по данным ВИМС (б).

Также будут представлены результаты исследования ФЛ в нанокристаллических алмазных пленках, легированных кремнием из силана, синтезированных на подложках AlN.

Работа поддержана РФФИ (гранты N 15-52-04073 Бел\_мол, 14-02-31772\_мол\_a, и 14-02-31739\_мол\_a), БРФФИ (грант Ф15РМ-046) и грантом Президента РФ № СП-2575.2015.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D.A., Su C.-H., Greentree A.D. and Prawer S., Rep. Prog. Phys., 2011, 74, art. 076501.
2. GRUDINKIN S., FEOKTISTOV N., MEDVEDEV A., BOGDANOV K., BARANOV A., VUL A., GOLUBEV V., J. PHYS. D: APPL. PHYS., 2012, 45, ART. 062001.
3. Samlenski R Haug, C., Brenn R., Wild C., Locher R., and Koidl P., Appl. Phys. Lett. 1995, 67, 2798.
4. Samlenski R., Haug C., Brenn R., Wild C., Locher R., and Koidl P., Diamond Relat. Mater. 1996, 5, 947.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Сидоров Д.И.<sup>1,2</sup>, Мушинский С.С.<sup>2</sup>, Первадчук В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермская научно-производственная приборостроительная компания, г. Пермь, Россия

*sidorovdi@gmail.com*

Силоксановые полимеры имеют множество уникальных свойств, включая термическую и фото-стабильность, химическую устойчивость, а так же вариативность коэффициента преломления и механических свойств в зависимости от химического состава и плотности материала. Подобные полимеры можно рассматривать как гибридный материал. Для некоторых материалов наблюдается значительный термо-оптический эффект. Это позволяет использовать силоксановые полимеры не только в качестве материала для оптических волноводов при производстве устройств интегральной оптики, но и как материал для оптических переключателей и аттенюаторов [1].

Одной из наиболее перспективных технологий формирования тонких кремнийорганических пленок является улучшенное плазмой химическое осаждение из газовой фазы (PECVD), поскольку оно предоставляет высокие скорости осаждения при невысоких температурах. Это позволяет применять методы PECVD для особо чувствительных к энергетическому воздействию подложек.

Мощность источника плазмы влияет на диссоциацию и ионизацию исходных продуктов плазмохимической реакции, приводит к фрагментации исходного мономера. При большой прикладываемой мощности образуется наиболее плотно-сшитая матрица нестехиометрического оксида кремния, а с уменьшением мощности образуется кремнийорганический полимер с малой степенью сшивки. Поскольку PECVD технология позволяет варьировать свойства пленки в течение одного технологического процесса, открывается возможность для осаждения многослойных покрытий с различными свойствами слоев.

Образцы пленок были получены методами плазмохимического осаждения из газовой фазы с помощью высокочастотного индукционного разряда. Генерация и поддержание плазмы в реакторе установки осаждения осуществляется с помощью плоского индуктора – генератора трансформаторно-связанной плазмы – на частоте 13,56 МГц. Подложка устанавливается на плоский алюминиевый подложкодержатель, охлаждаемый водой. Пленки сформированы на пластинах (100)-кремния п-типа из смеси паров гексаметилдисилазана (расход 6,3 см<sup>3</sup>/мин), используемого в качестве исходного мономера, и кислорода (расход 41 см<sup>3</sup>/мин). Давление в реакторе составляло около 0,5 Па.

ИК спектры пленок получены с помощью Фурье-ИК спектрометра Nicolet 380 (рисунок 1). Показатель преломления и термо-оптический коэффициент были получены из результатов модовой спектроскопии (Metricon 2010/M Prism Coupler) на длине волны 632,8 нм. Элементный анализ пленок был проведен по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на растровом электронном микроскопе Hitachi S3400, оборудованным приставкой Oxford Instruments INCA.

При мощности источника плазмы выше 100 Вт показатель преломления не испытывает значительных изменений, а материал незначительно различается по химическому составу и плотности, что следует из результатов ИК-спектроскопии и элементного анализа. Ниже 100 Вт наблюдается режим образования кремнийорганического полимера, при этом с уменьшением мощности содержание органической составляющей увеличивается. Это проявляется на ИК-спектрах как увеличение высоты и площади пиков мод Si-CH<sub>x</sub> (1280 см<sup>-1</sup> и 780–850 см<sup>-1</sup>) и CH<sub>x</sub> (3100–2800 см<sup>-1</sup>), и как увеличение относительной концентрации углерода и снижение концентрации кислорода в составе пленок при элементном анализе. Колебанию связи Si-O-Si соответствует три полосы поглощения: асимметричная продольная (около 1080 см<sup>-1</sup>), изгибная (около 820 см<sup>-1</sup>) и маятниковая (около 450 см<sup>-1</sup>) моды. Пик, соответствующий асимметричной продольной колебательной моде сдвигается к меньшим волновым числам с уменьшением мощности источника плазмы, а его площадь и высота уменьшаются.

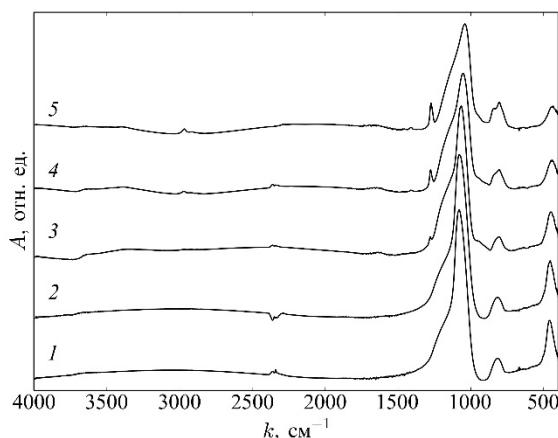


Рисунок 1 – Фурье-ИК спектры поглощения пленок в зависимости от мощности источника плазмы: 1 – 167 Вт, 2 – 116 Вт, 3 – 71 Вт, 4 – 51 Вт, 5 – 38 Вт

С увеличением мощности источника плазмы модуль термо-оптического коэффициента материала уменьшается:  $-1,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при 55 Вт;  $-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при 71 Вт (рисунок 2). Модуль термо-оптического коэффициента при мощности 85 Вт значительно ниже  $-0,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , что находится в области погрешности методики измерения. Данное значение близко к термо-оптическому коэффициенту плавленого кварца ( $-0,06 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) [2].

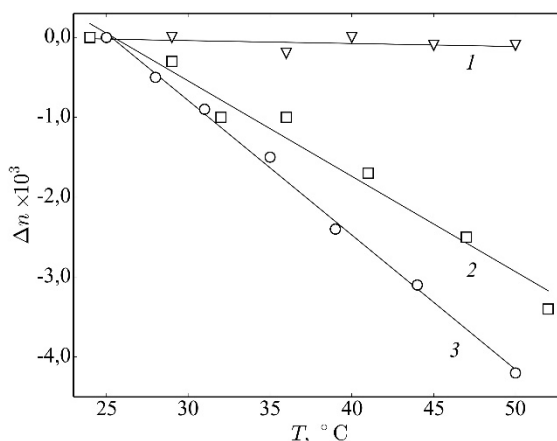


Рисунок 2 – Зависимость приращения показателя преломления пленок от температуры и мощности источника плазмы: 1 – 85 Вт,  $n(24\text{ }^\circ\text{C}) = 1,4796$ ; 2 – 71 Вт,  $n(24\text{ }^\circ\text{C}) = 1,4862$ ; 3 – 55 Вт,  $n(25\text{ }^\circ\text{C}) = 1,4776$

ЛИТЕРАТУРА

1. Siloxane Materials for Optical Applications / K. Su [et al.] // Proc. SPIE. – 2006. – Vol. 6029. – P. 1–8.
2. Ghosh, G. Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications / G. Ghosh. – San Diego: Academic Press, 1998. – 325 p.

**КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ ОКСИД ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА – ОКСИД-СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЬ**

Смирнов А. Д., Попова Н. А., Лукин Е. С.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия  
 legionist999@mail.ru

Применение двойных эвтектических систем типа оксид щелочно-земельного металла – оксид-стеклообразователь представляет интерес с точки зрения образования кристаллических фаз при более низкой температуре. Поскольку подобные материалы используют для изготовления конструктивных элементов электронных приборов, материал должен обладать удовлетворительной прочностью и трещиностойкостью. Перспективными считаются системы с использованием в качестве оксида-стеклообразователя  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{SiO}_2$  [1, 2].

Для повышения механической прочности и стабильности диэлектрических характеристик керамика должна обладать максимальной плотностью. LTCC технология изготовления электронных приборов включает совместный обжиг керамики с нанесенными проводящими слоями из легкоплавких металлов и сплавов. Для металлизации используют пасты на основе серебра, платины и палладия ( $t_{\text{плавл}} \approx 956 - 980\text{ }^\circ\text{C}$ ) [3].

В данной работе исследовалось влияние содержания  $\text{CaO}$  в системе  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$  на фазовый состав продуктов синтеза. Также исследовали влияние содержания добавки оксида алюминия на интегральные структурные характеристики для выбранного состава  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$ .

Для синтеза был выбран ряд составов с содержанием  $\text{CaO}$  от 10 до 70 % по массе с шагом 5 и 10%. Температуру для синтеза каждого состава выбирали исходя из данных дифференциального термического анализа и данных оптической микроскопии. Для работы с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  был выбран состав с содержанием  $\text{CaO} - 35\%$ .

Оксид алюминия вводили в матрицу на основании данных о диэлектрической проницаемости каждой фазы. Таким образом были выбраны составы с 30, 50 и 70 масс.% содержанием оксида алюминия.

Для исследованных составов определяли открытую пористость, прочность при изгибе, диэлектрическую проницаемость. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики обожженного материала.

Состав	Открытая пористость, %	Прочность при изгибе, МПа	Диэлектрическая проницаемость
Состав 30	25	38	4,6
Состав 50	4	59	5,0
Состав 70	3	75	6,5

Значения прочности на изгиб увеличиваются прямопропорционально содержанию  $Al_2O_3$  в материале. По полученным данным по открытой пористости можно судить о том, что данный материал не подходит для применения в качестве конструкционных материалов элементов микроэлектроники. В связи с этим, для создания керамических конструкционных материалов для микроэлектроники, перспективным является рассмотрение тройных эвтектик состава  $RO - B_2O_3 - SiO_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Погребенков В. М., Пашков Д. А. Стеклокерамические материалы низкотемпературного спекания для электронной техники // Сборник трудов ВТСНТ – 2014 – С. 139 – 141.
2. Вартамян М. А., Лукин Е. С., Попова Н. А. Керамика низкотемпературного обжига для подложек микросхем // Стекло и керамика. – 1998. - №1. – С. 28 - 30.
3. Кондратьев Р. LTCC – низкотемпературная совместно обжигаемая керамика // Наноиндустрия. – 2011. - №2. С. 26 - 30

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДОМ МАКРОСОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ МЫШЬЯК – СЕЛЕН

Фадеева Д.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии высококичистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,  
г. Нижний Новгород, Россия  
pim@ihps.nnov.ru, atstsky@yandex.ru

Халькогенидные стекла системы As – Se являются перспективными материалами для ИК-оптики. Они обладают высокой прозрачностью и нелинейностью оптических свойств. Характеристики стекол сильно зависят от содержания матричных компонентов. В настоящее время основными методами определения макросостава халькогенидных стекол являются рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный. Эти методы анализа обладают хорошими метрологическими характеристиками, но требуют наборы образцов сравнения для каждой конкретной системы стекол (не выпускаются), как можно более сходные с анализируемыми пробами. Приготовление наборов таких образцов сравнения является трудоемкой задачей. Поэтому актуальной остается разработка новых методик определения макросостава халькогенидных стекол, которые лишены этих недостатков.

Исходя из литературных данных, для определения матричных компонентов в халькогенидных стеклах перспективен метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Это объясняется следующим: 1) широкий динамический диапазон градуировочных зависимостей, составляющий 5 – 6 порядков; 2) возможность анализа малых аналитических навесок проб ~ (1 – 100 мг), что важно для дорогостоящих стекол со смещенным изотопным составом; 3) возможность использования образцов сравнения в виде растворов, которые намного легче приготовить, чем твердые образцы сравнения; 4) доступность и широкая распространенность оборудования; 5) высокая сходимость результатов анализа ( $S_r = 0.001 - 0.005$ ).

Цель работы – разработка методики определения макросостава стекол системы As – Se методом АЭС-ИСП с низкой погрешностью. Выбран оптимальный способ растворения проб. На основе зависимости аналитического сигнала и его относительного стандартного отклонения от концентрации мышьяка и селена в растворе выбран рабочий диапазон (50 – 150) мкг/мл, в котором градуировочные функции линейны, а относительное стандартное отклонение аналитического сигнала минимально ( $S_r \approx 0.003$ ). Определение вели по наиболее интенсивным линиям, что позволило анализировать сильно разбавленные растворы для исключения взаимного влияния (спектрального и несспектрального) матричных элементов. Градуировочные растворы готовили на основе очищенных мышьяка и селена, навески которых взвешивали с высокой точностью. Градуировочные графики строили с использованием следующих градуировочных функций:

$$1) I_{As} = f(C_{As}), I_{Se} = f(C_{Se});$$

$$2) (I_{As}/I_{Se}) = f(C_{As}/C_{Se}).$$

В представленных выражениях  $I$  – аналитический сигнал,  $C$  – концентрация.

Второй способ позволяет снизить относительную суммарную погрешность результатов анализа до уровня 0.002. Правильность результатов анализа подтверждали сопоставлением результатов анализа модельных смесей мышьяка и селена с аттестованными значениями.

## ТЕКСТУРА И СТРУКТУРА СПЛАВОВ МАГНИЯ С НЕОДИМОМ ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Харькова М.А., Лукьянова Е.А., Серебряный В.Н., Рохлин Л.Л.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия  
 markharkova@gmail.com

Сплавы системы Mg-Nd имеют наилучшие акустические характеристики для использования в качестве материалов звукопроводов, так как обладают низким затуханием ультразвука. На коэффициент затухания ультразвука (КЗУ) данных сплавов значительное влияние оказывают структурные и текстурные параметры. Значения КЗУ уменьшаются при формировании в сплаве однородной рекристаллизованной мелкозернистой структуры [1]. Однако изотропность акустических свойств также зависит от кристаллографической текстуры, чему не было уделено должное внимание предыдущими исследователями.

Целью настоящей работы является исследование текстурных и структурных параметров сплавов системы Mg-Nd при горячей деформации, оказывающих влияние на анизотропию КЗУ.

В работе исследовали полосы сплава Mg-4,5%Nd после горячего прессования и плиты из сплава МДЗ-2 системы Mg-Nd-Ca-Mn после горячей прокатки. Текстуру центральных слоев по толщине образцов сплавов исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в  $Co_{K\alpha}$  – излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных прямых полюсных фигур {00.4}, {10.0}, {10.1}, {10.2}, {10.3}, {11.0} с максимальным углом наклона  $\alpha_{max}=70^\circ$  и шагом по углам  $\alpha$  и  $\beta$ , равным  $5^\circ$  ( $\alpha$  и  $\beta$  – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). Функцию распределения ориентировок и объемные доли основных ориентировок рассчитывали методом аппроксимации большим числом Гауссовских нормальных распределений [2]. Средний размер рекристаллизованного зерна матрицы и средний размер частиц вторичной фазы  $Mg_{12}Nd$  определяли на оптическом микроскопе «Me-f Reichert» (Вена, Австрия) в обычном свете. Обработка полученных фотографий и построение гистограмм распределения размеров зерен и частиц вторичной фазы производились в программе Image Expert 3.3.

Представленный сплав Mg-4,5%Nd содержал частицы вторичной фазы  $Mg_{12}Nd$  с массовой долей 20%. В процессе горячего прессования частицы вторичной фазы выстраиваются вдоль границ зерен и коагулируют (рисунки 1а и 2а). Средний размер частиц, определенный по гистограмме распределения частиц по размерам, составляет 1,68 мкм (рисунок 1б). Микроструктура сплава преимущественно равноосная и рекристаллизованная, средний размер зерен составляет 5,12 мкм (рисунок 2б).

Текстура горячедеформированной полосы из сплава Mg-4,5%Nd характеризуется набором преимущественных ориентировок, представленных в таблице 1. Эти ориентировки представлены на полюсной фигуре {00.4} в виде рассеянного максимума базисных полюсов, наклоненного на угол  $\sim 25^\circ$  к направлению нормали вдоль направления прокатки (рисунок 3а). Прямая полюсная фигура {00.4} для сплава МДЗ-2 после горячей прокатки также характеризуется рассеянными максимумами базисных полюсов, наклоненных на тот же угол к направлению прокатки (рисунок 3б).

Таблица 1 – Объемные доли основных ориентировок для сплава Mg-4,5%Nd

(hkil)<uvw>	Углы Эйлера			Объемная доля
	$\phi_1$	$\Phi$	$\phi_2$	
(25-7.30)[-1-231]	95	21	45	0,23
(13-4.15)[1-873]	70	25	45	0,20
(13-4.11)[-12-5.17.8]	115	30	45	0,15
Бестектурная компонента				0,17

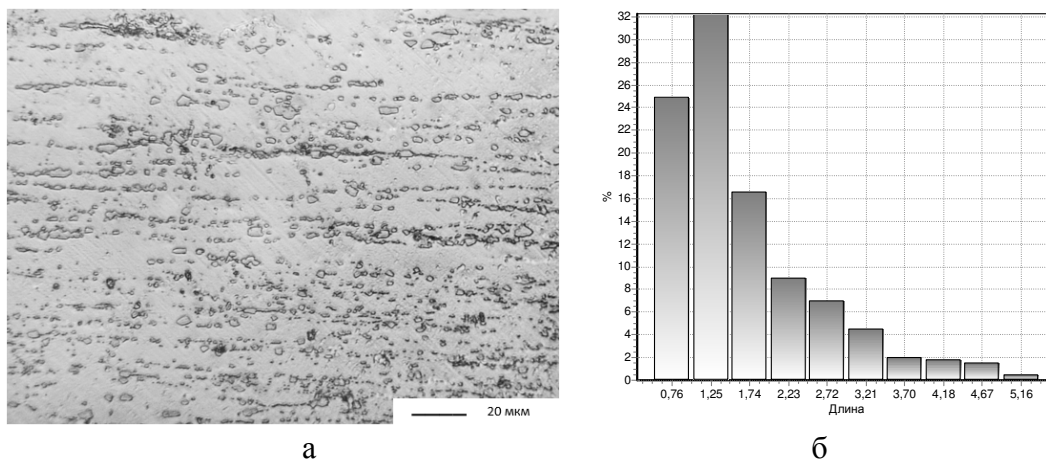


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Mg-4,5%Nd с выделениями второй фазы Mg<sub>12</sub>Nd (а) и распределение частиц второй фазы по размеру (мкм) (б)

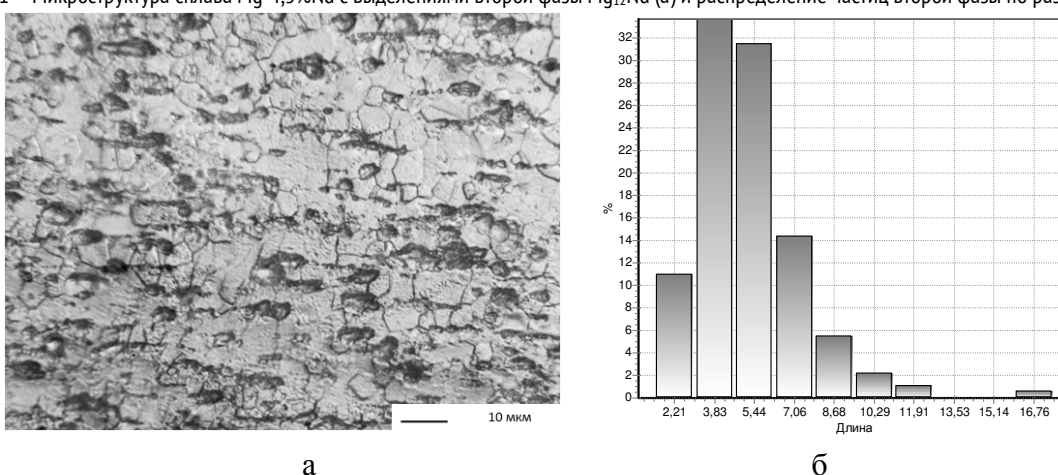


Рисунок 2 – Зеренная структура сплава Mg-4,5%Nd (а) и распределение зерен по размеру (мкм) (б)

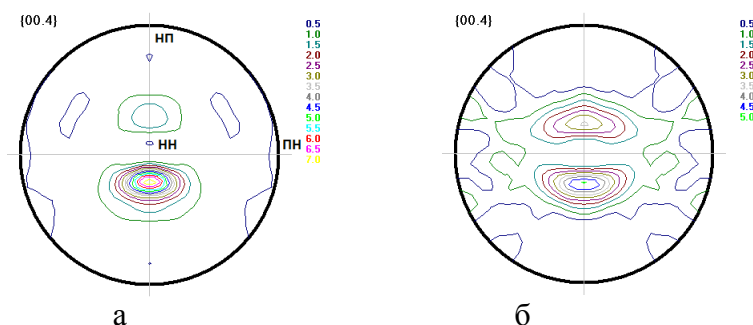


Рисунок 3 – Прямые полюсные фигуры {00.4} для сплавов Mg-4,5%Nd (а) и МДЗ-2 (б) после горячей деформации

Тип текстуры исследуемых сплавов одинаков, несмотря на различие в химических составах и условиях обработки. Возможной причиной данного типа текстуры является влияние частиц вторичной фазы на процесс деформации и динамической рекристаллизации сплавов. Выявленный тип текстуры и «строчечность» частиц второй фазы, по-видимому, определяют уровень анизотропии КЗУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ гранта 15-03-02829\_a).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л. Магниеые сплавы с особыми акустическими свойствами. М.: Metallurgia, 1983, 128 с.
2. Куртасов С.Ф., Заводская лаборатория, 2007, 73, № 7, 41-44.

### УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА В ТЕЛЛУРИДЕ СВИНЦА

Шаров М.К., Тарабрина Н.М., Сухоруких В.А.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия  
[viktoria.kondratenko1@yandex.ru](mailto:viktoria.kondratenko1@yandex.ru)

Прямозонная структура PbTe позволяет создавать на его основе высокоэффективные инфракрасные сенсоры и лазеры, а довольно низкая теплопроводность в сочетании с высокими значениями коэффициента Зеебека, обуславливают его высокодобротные термоэлектрические свойства.

Для управления электрофизическими свойствами данного материала, в зависимости от практической задачи, применяют легирование как донорными, так и акцепторными примесями. Галогены в PbTe проявляют донорные свойства [1-3].

В настоящей работе была исследована удельная электропроводность кристаллов твердых растворов  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbBr}_2)_x$  и  $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{PbI}_2)_x$  в зависимости от состава.

Выращивание монокристаллов твердых растворов проводили методом направленной кристаллизации в эвакуированных кварцевых ампулах из шихты, состоящей из свинца, теллура,  $\text{PbBr}_2$  или  $\text{PbI}_2$ , соответственно. Использовали особо чистые реактивы корпорации Sigma-Aldrich. Поверхность полученных образцов тщательно полировали.

Измерения удельной электропроводности проводили четырехзондовым методом с линейным расположением зондов при комнатной температуре [4].

Практически для всех полученных образцов удельная электропроводность не зависела от направления электрического тока, что указывает на равномерное легирование кристаллов.

Введение легирующих примесей ( $\text{PbBr}_2$  и  $\text{PbI}_2$ ) в PbTe приводит к немонотонным зависимостям удельной электропроводности от состава. Они проходят через максимум при  $x = (0.003 \pm 0.0005)$ , а при  $x > (0.008 \pm 0.001)$  остаются практически постоянными. Такие результаты хорошо согласуются с литературными данными [1], по которым концентрации электронов в PbTe легированном хлором, бромом и иодом проходят через максимум при содержании примесей около 0.3 - 0.4 ат. %. Если содержание галогенов превышает 0.8 ат.%, то концентрации электронов практически не зависят от состава.

Такое поведение удельной электропроводности возможно связано со сложным механизмом самокомпенсации легирующего действия примеси, имеющего место в PbTe [2]. Введение донорных примесей вызывает образование акцепторных вакансий свинца, это приводит к тому, что концентрация электронов, а значит и электропроводность, растут лишь до определенного предела. Далее, с ростом содержания галогенов, акцепторные вакансии свинца начинают подавлять рост концентрации электронов, что приводит к уменьшению электропроводности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И., Дереза А.Ю. Физ. и тех. полупроводников, 1985, 19, 1857-1860.
2. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. Физ. и тех. полупроводников, 1994, 28, 369-393.
3. Шаров М.К., Яценко О.Б., Самойлов А.М. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010, 7, 77-79.
4. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов : учебник для вузов. – М.: Высш. шк., 1987. – 239 с.

**СЕКЦИЯ 4. БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.**



## БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГЕЛЬ-ПЛЕНКИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *GLUCONACETABACTER XYLINUS* И НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Архарова Н.А.<sup>1</sup>, Северин А.В.<sup>2</sup>, Клечковская В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия  
natalya.arkharova@yandex.ru

Для целенаправленного лечения и замещения костной ткани необходимо, чтобы замещающий материал был приближен к ней по своим структурным, механическим и биологическим характеристикам. Известно, что бактериальная целлюлоза (БЦ) обладает рядом свойств, которые делают ее перспективным заменителем коллагена, а гидроксиапатит (ГАП) наиболее близок по составу к минеральной компоненте костной ткани. В экспериментах, проведенных *in vivo* и *in vitro*, показано, что композиты на основе БЦ/ГАП биосовместимы с организмом, однако литературных сведений о микроструктуре и свойствах таких материалов не обнаружено.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных и физических характеристик образцов БЦ/ГАП и сравнению полученных результатов с данными о костной ткани. Биокompозиты БЦ/ГАП были приготовлены с помощью биомиметического подхода, имитирующего процесс образования костной ткани в организме: синтез наночастиц ГАП осуществляли на микрофибриллах бактериальной целлюлозы *Glucacetobacter xylinus* с разными массовыми соотношениями: БЦ/ГАП\_1 -0,04/1 г, БЦ/ГАП\_2 -0,24/1 г, БЦ/ГАП\_3 -1/1 г.

Микроструктура полученных композитов была исследована с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Обнаружено, что нанокристаллы ГАП располагаются осью с вдоль направления фибрилл, образуя текстуру, аналогично ориентации коллагеновых волокон и минеральной составляющей в костной ткани (Рис.1.). Размеры наночастиц ГАП в композитах коррелируют с известными данными о размерах минеральных кристаллов в костной ткани.

Механические характеристики композитов БЦ/ГАП были определены в режиме одноосного сжатия. Обнаружена зависимость величин модуля упругости и условного предела текучести от состава композита: увеличение доли целлюлозы в композите приводит к повышению прочностных характеристик материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-02-31258 мол\_а.

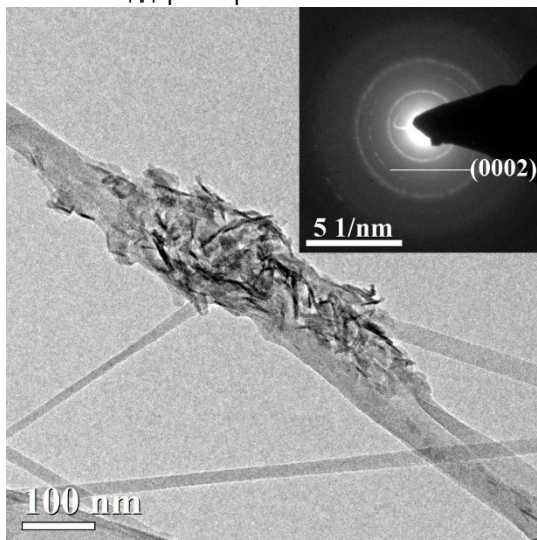


Рис.1. ПЭМ изображение агломерата наночастиц гидроксиапатита на фибрилле БЦ и электронограмма от него.

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Баикин А.С., Севостьянов М.А., Федотов А.Ю., Насакина Е.О., Тетерина А.Ю., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Леонова Ю.О., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г.

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

Полимерные покрытия для доставки лекарственных средств - одно из наиболее перспективных медицинских применений для хитозана. Лекарственные средства, внедренные в полимерную матрицу дисперсно, в виде включений, дают возможность контролируемого высвобождения лекарства путем диффузии. В зависимости от количества хитозана, толщины пленки и среды растворения [1-3] темп выхода лекарственных веществ из хитозановых покрытий может варьироваться от быстрого к медленному.

В данной работе описана технология введения лекарственных средств в хитозан.

Разработка технологии введения лекарственных препаратов проводилась на хитозановых пленках с уксусной, соляной, фосфорной и глутаминовой кислотой, в которые вводились антибиотики широкого спектра (Линкомицин, Цефотаксим, Гентамицин).

В качестве исходных материалов использовали следующие реактивы: хитозан высокомолекулярный (500 кДа, поставщик Aldrich), хитозан среднемолекулярный (500 кДа, поставщик Aldrich), глутаминовая кислота (99%, Acros Organics), ортофосфорная кислота (осч. 16-4, ТУ 6-09-5204-85, поставщик ООО «Иреа 2000»), уксусная кислота (ледяная хч., ГОСТ 61-75, плотность 1,05 г/мл, поставщик ООО «Иреа 2000»), соляная кислота (хч., ГОСТ 3118-77, поставщик ООО «Иреа 2000»).

Хитозановые покрытия получали методом литья раствора полимера с последующим испарением растворителя. После приготовления хитозана проводилось перемешивание до гомогенного состояния в течение полутора часов с помощью верхнеприводной мешалки. Для введения лекарственных средств, в однородный раствор добавляли порошки антибиотиков широкого спектра действия (гентамицин сульфат, линкомицин гидрохлорид и цифотаксим) в различных массовых соотношениях. Полученный раствор разливали по 6 мл в пластиковые формы размером 50x30 мм и заливали фиксирующим раствором на 20 минут. По истечении этого времени фиксирующий раствор сливали и сушили пленки.

Сухие пленки с лекарственным препаратом отмывали в фиксирующем растворе с последующей промывкой. После отмывки пленки сушили.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «14-29-10208-офи\_м»

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.И. Новиков, В.В. Рошупкин, А.Г. Кольцов, М.И. Ляховицкий, М.А. Покрасин, Н.А. Минина, А.И. Чернов, Н.Л. Соболев, М.А. Севостьянов. Акустические свойства никелида титана. // Перспективные материалы, 2012. - №5. - С. 95-99.
2. Е.О. Насакина, А.С. Баикин, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, К.А. Солнцев. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология. - 2013. - № 1. - С. 14-23.
3. В.Т. Заболотный, А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, Е.О. Насакина. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
4. М.А. Севостьянов, А.Ю. Федотов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, С.М. Баринов, Б.А. Гончаренко, В.С. Комлев, А.С. Баикин, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Е.О. Насакина, Ю.О. Леонова, А.В. Леонов. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол – хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
5. А.Ю. Федотов, М.А. Севостьянов, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Ф.М. Цванг, А.А. Егоров, В.С. Комлев, А.Г. Колмаков, С.М. Баринов. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение, 2014. - №2. - С. 15-18.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА С ЭФ

Баикин А.С., Насакина Е.О., Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии  
Наук, г. Москва, Россия  
baikinas@mail.ru

Сплавы на основе NiTi получили широкое признание как в медицине, так и в других областях человеческой деятельности, за счет присущих им уникальных механических свойств (сверхэластичности, закону запаздывания, эффекту памяти формы (ЭПФ)), а наноструктурирование материала должно приводить к желаемому изменению физико-химических свойств материала и геометрических характеристик изделия [1 - 4]. Целью данной работы является исследование коррозионного поведения и механических свойств наноструктурированного нитинола в зависимости от обработки материала.

Использовали проволоку диаметром 280 мкм из наноструктурного нитинола состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас. % Ti. Образцы подвергали последовательной шлифовке поверхности. Для стабилизации структуры проводили отжиг на воздухе при температуре 450 °С в течение 15 мин. Исследование коррозионной стойкости в исходном состоянии, после отжига

и шлифовки проводили методом погружения в растворы, имитирующие физиологические, с pH 1,68 – 9,18, включая физраствор, искусственную плазму и стандартные буферные растворы, приготовленные из соответствующих фиксаналов фирмы «Merck». Выход ионов металлов в растворы анализировали с помощью последовательного атомно-эмиссионного спектрометра с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon». Характерный вид и размер зерен наноструктурированного никелида титана определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа TECNAI 12. Образцы были подготовлены с помощью установки ионного травления GATAN 691. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку". Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL. Статические свойства образцов определялись на механической 10 – тонной машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний не более 2 мм/мин. Микротвердость образцов определялась на микротвердомере WOLPERT GROUP 402MVD с компьютерным управлением по микро-Виккерсу.

Обнаружено, что наноструктурирование приводит к повышению всех эксплуатационных характеристик по сравнению с микроструктурным сплавом: микротвердость повысилась на 38 %, прочность и пластичность на 4-16 %, наноструктурирование способствовало меньшему растворению материала, но приводило к выходу на начальном этапе ионов титана за счет растворения поверхностных нанозерен в отличие от коррозии микроструктурного материала. Шлифовка поверхности способствовала повышению коррозионной стойкости  $\approx$  в 3 раза, статических свойств - на 8-15 %, микротвердости -  $\approx$  на 17,5 %. Отжиг приводил к значительному ухудшению коррозионного процесса, но приводил к повышению микротвердости еще на  $\approx$  2,3%, а статических свойств - на 14-17 %.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-08-31772 мол\_а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.
2. Гюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 742 с.
3. 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.
4. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Гончаренко Б.А. и др. Доклиническая разработка перспективных биосовместимых наноматериалов с эффектом памяти формы и медицинских изделий из них для лечения широкого круга социально значимых заболеваний // Фундаментальные науки – медицине. – М.: «Слово», 2013. – 280 с. – С. 184 – 185

#### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Леонова Ю.О.,  
Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г.

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

Покрyтия и поверхностное легирование может влиять на различные свойства (механические, коррозионные, химические, магнитные и другие) материала в целом.

Сплавы TiNi активно использованы за последние 20÷25 лет в качестве механических силовых датчиков и, главным образом, в медицине, как биосовместимые имплантаты. Их отличает достаточно высокий процент восстановления памяти формы (ЭПФ) в изделиях, высокая работоспособность в режимах циклического нагружения до механического разрушения, хорошая коррозионная стойкость. Из TiNi изготавливаются различные устройства для их применения в эндоваскулярных операциях, т.е. операции осуществляются без хирургического вмешательства к подходу оперируемого участка организма (пищевод, аденома предстательной железы, задержание и удаление тромбов, нейрохирургии, коронарное шунтирование, желчные протоки и др.). Покрyтие из Ta отличается высокой коррозионной стойкостью в активной среде, что является определяющим фактором для ее применения в медицине.

В данной работе проводили исследования композиционного материала «Ta-TiNi».

Поверхностный слой наносили с помощью магнетрона, осаждая тантал на проволочные образцы из нитинола диаметром 760 мкм. Перед нанесением покрытия образцы были подвергнуты механической и ионно-лучевой обработке. Нанесение покрытий проводилось на модернизированной установке ННВ-6.6-И1, оснащенной планарным магнетроном постоянного тока и ионным источником ИИ-4-0,15 «Радикал». Исследуемые образцы с длиной рабочей части 76 мм испытывали на универсальной испытательной машине ИНСТРОН 3382 на статическое растяжение со скоростью нагружения 2 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-5 образцов.

Фрактографические исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-430i, производства Leica&Carl Zeiss. Съемка осуществлялась во вторичных электронах при одинаковом для всех снимков увеличении  $\approx 10000$ .

После нанесения покрытия происходит улучшение прочностных характеристик предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предел фазовой текучести ( $\sigma_{фт}$ ) 6...10%, предела прочности  $\sigma_b$  1...3% и показатель пластичности: относительное сужение ( $\psi$ ) увеличилось на 7...12%.

Исследуемые образцы разрушались с образованием шейки (рисунок 1). Поверхность представляет собой совокупность разновеликих самоподобных пор («чашек») вязкого излома. В глубине наиболее крупных «чашек» при большом увеличении можно заметить осколки частиц выделений. Местом зарождения приводящей к разрушению магистральной поперечной трещины, в которую сливаются образующиеся поры, являются наиболее крупные дефекты на поверхности образца в зоне шейки.

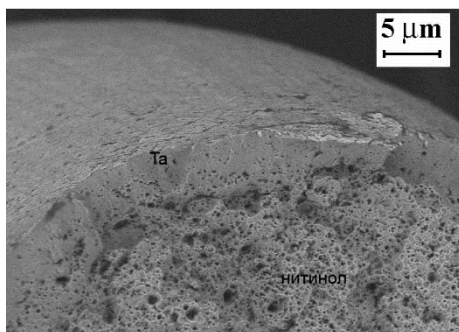


Рисунок 1. Вид поверхности разрушения излома.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «14-29-10208-офи\_м»

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.В. Молоканов, В.Т. Заболотный, П.П. Умнов, Н.В. Куракова. Особенности деформации и разрушения композиционного материала на основе высокопрочной мартенситно-старяющей стали с быстрозакаленным поверхностным слоем из сплава Co69Fe4Cr4Si12B11 // Деформация и разрушение материалов, 2010 - №3. - С.28-35.
2. И.И. Новиков, В.В. Рошупкин, А.Г. Кольцов, М.И. Ляховицкий, М.А. Покрасин, Н.А. Минина, А.И. Чернов, Н.Л. Соболев, М.А. Севостьянов. Акустические свойства никелида титана // Перспективные материалы, 2012. - №5. - С. 95-99.
3. Е.О. Насакина, А.С. Баикин, М.А. Севостьянов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, К.А. Солнцев. Свойства наноструктурного никелида титана и композита на его основе. // Химическая технология. - 2013. - № 1. - С. 14-23.
4. В.Т. Заболотный, А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, Е.О. Насакина. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
5. М.А. Севостьянов, А.Ю. Федотов, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный, С.М. Баринов, Б.А. Гончаренко, В.С. Комлев, А.С. Баикин, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Е.О. Насакина, Ю.О. Леонова, А.В. Леонов. Механические свойства композиционного материала «наноструктурный нитинол – хитозан» // Материаловедение, 2014. - № 3. - С. 34 – 37
6. E.O. Nasakina, A.G. Kolmakov, M. A. Sevostyanov, V.T.Zabolotny, K.V. Sergiyenko. Dynamics of nonlinear processes of corrosion of nickel-titanium and transition of nickel ions in biological medium // Eurasian Physical Technical Journal, 2014. - Vol.11, No.1(21). – P. 12 – 18
7. Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, Б.А. Гончаренко, Ю.О. Леонова, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - № 7. - С.37-49.
8. Е.О. Насакина, М.А. Севостьянов, Б.А. Гончаренко, Ю.О. Леонова, А.Г. Колмаков, В.Т. Заболотный. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола // Перспективные материалы, 2014. - № 9. - С. 19 – 33.
9. Е. О. Насакина, М. А. Севостьянов, М. А. Гольдберг, К. Ю. Демин, А. С. Баикин, Б. А. Гончаренко, В. А. Черкасов, А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - № 8. - С. 40 – 46. ISSN:1684-579X

10. Е. О. Насакина, М. А. Севостьянов, М. А. Гольдберг, К. Ю. Демин, А. С. Баикин, Б. А. Гончаренко, В. А. Черкасов, А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - № 8. - С. 40 – 46.
11. А.Ю. Федотов, М.А. Севостьянов, К.В. Сергиенко, А.Ю. Тетерина, Ф.М. Цванг, А.А. Егоров, В.С. Комлев, А.Г. Колмаков, С.М. Баринов. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение, 2014. - №2. - С. 15-18.
12. Е. О. Насакина, А. С. Баикин, К. В. Сергиенко, М. А. Севостьянов, А. Г. Колмаков, Б. А. Гончаренко, В. Т. Заболотный, Р. С. Фадеев, И. С. Фадеева, С. В. Гудков, К. А. Солнцев. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады академии наук, 2015, том 461, No 1, с. 1–4

### **АЛЬГИНАТ КАЛЬЦИЯ - БИМЕДИЦИНСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОГО ПРЕПАРАТА**

Бахыткызы И., Мусабеков К.Б., Мусабеков Н.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

inbakh@gmail.com

Специфика лечения туберкулеза – комплексная терапия (лечение одновременно несколькими противотуберкулезными препаратами), длительность лечения, необходимость назначения многократных приемов больших доз медикаментов и возникновение из-за этого токсико-аллергических осложнений – выдвигает актуальную задачу создания противотуберкулезных препаратов пролонгированного действия. Такие противотуберкулезные препараты можно получить, включая в полимеры – носители, в частности в частицы биосовместимых препаратов. Это позволяет целенаправленно изменять физико-химические и медико-биологические свойства препаратов [1].

Значительный интерес для получения полимерных носителей лекарственных препаратов, представляют гели на основе солей альгиновой кислоты, полученные из морских водорослей рода ламинарий. Альгинаты способны образовывать гели в присутствии дивалентных катионов, в частности ионов кальция. Са-альгинатные частицы используются для контролируемого высвобождения лекарственных средств [2,3].

В данной работе представлены результаты исследования иммобилизации противотуберкулезных препаратов рифампицина и флуконазола в гидрогели альгината кальция. Изучена кинетика высвобождения рифампицина и флуконазола из набухших микрочастиц альгината кальция. Выявлено, что скорость высвобождения препаратов из набухших микрочастиц выше чем из высушенных. Также, изучено высвобождение рифампицина из модифицированных адсорбционным слоем хитозана альгинатных микрочастиц при различной толщине хитозанового покрытия. Установлено, что с повышением толщины оболочки выход препарата значительно снижается. Так, при толщине хитозанового покрытия 25 мкм рифампицин диффундирует из микрочастиц практически на 95-100% за 600-720 мин. При использовании альгинатных частиц с покрытием толщиной 65 и 125 мкм за этот промежуток времени выделяется, соответственно, 60-70% препаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ш.А. Шомуратов, Э.А. Мурадов, А.С. Тураев Синтез и исследование комбинированного противотуберкулезного препарата на основе карбоксиметилцеллюлозы // Химия растительного сырья, 2006, 2, 25-28.
2. L. Li, L. Wang, Y. Shao, R. Ni, T. Zhang and S. Mao Drug release characteristics from chitosan – alginate matrix tablets based on theory of self – assembled film // International Journal of Pharmaceuticals, 2013, 450, 197-207.
3. G. Murtaza, A Waseem and I. Hussain Alginate microparticles for biodelivery: A review// African Journal of Pharmaceutics and Pharmacology, 2011, 5, 2726-2737.

### **КРИОСИНТЕЗ НОВОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДИНА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ НА ЕЕ ОСНОВЕ**

Верная О.И.<sup>1</sup>, Шабатин В.П.<sup>1</sup>, Семенов А.М.<sup>2</sup>, Шабатина Т.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Биологический факультет г. Москва, Россия

По мере увеличения сроков и масштабов практического применения антибактериальных препаратов и антибиотиков растет число устойчивых штаммов бактерий. Перед современными исследователями стоят проблемы модифицирования имеющихся или получения новых лекарственных препаратов, способных воздействовать на большинство патогенных микроорганизмов.

В рамках настоящей работы, благодаря разработанным нами методам криохимического синтеза, получена стабильная наноформа новой полиморфной модификации антибактериального препарата диоксида (2,3-бис-(оксиметил)хиноксалина 1,4-ди-N-оксида) и гибридная система на ее основе, включающая наночастицы серебра.

Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) и газовой хроматографии установлена идентичность химического состава исходного диоксида и его новой кристаллической модификации. Сравнение результатов рентгенофазового анализа исходного диоксида и полученного из него вещества свидетельствует о том, что оно является новой кристаллической  $\beta$  - модификацией 2,3-бис-(гидроксиметил)хиноксалин-N,N'-диоксида. Кривые ДСК исходного диоксида и полученной из него новой кристаллической  $\beta$  - модификации различаются положением и величиной эндотермических эффектов.

Методом просвечивающей электронной микроскопии определены распределения по размерам частиц диоксида и серебра. Диаметр частиц новой кристаллической модификации диоксида составил 0,1-0,8 мкм, диаметр включенных наночастиц серебра составил 3-30 нм

Определение удельной поверхности полученных наночастиц проводили методом низкотемпературной адсорбции и десорбции аргона. Удельная площадь поверхности исходного диоксида составляет 0,7 м<sup>2</sup>/г (средний размер частиц 5,7 мкм), в то время как удельная площадь поверхности новой кристаллической  $\beta$  - модификации 2,3-бис-(гидроксиметил)хиноксалин-N,N'-диоксида и ее гибридной наночастицы составляют 16 м<sup>2</sup>/г (средний размер частиц 0,25 мкм).

Устойчивость *E. coli* 52, *St. aureus* к разным формам диоксида определяли диско-диффузионным методом. Полученная нами новая кристаллическая  $\beta$  - модификация диоксида, а также антибактериальная композиция с наночастицами серебра на ее основе оказались более активны к процессам подавления роста микроорганизмов по сравнению с исходным диоксидом и обладали более выраженным противомикробным, антибактериальным и бактерицидным действием.

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ МАТРИЦЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ GLUCONACETOBACTER XYLINUS НА АНТИСЕПТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА**

Гоглева О.А.<sup>1</sup>, Андреев В.А.<sup>2</sup>, Сапрыкина Н.Н.<sup>1</sup>, Назарова О.В.<sup>1</sup>, Некрасова Т.Н.<sup>1</sup>, Ткаченко А.А.<sup>3</sup>, Хрипунов А.К.<sup>1</sup>,  
Панарин Е.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова» Министерства обороны Российской Федерации, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия.  
ggvlvg@inbox.ru

Поиск новых перевязочных средств обусловлен необходимостью активного дренирования раны, внесением в структуру раневого покрытия современных антибактериальных и иммунных препаратов, позволяющих значительно сократить сроки лечения [1]. Кроме этого раневое покрытие должно обладать необходимой прочностью, не оказывать травматического и местно раздражающего действия, быть устойчивым к стерилизации, комфортным к ране, простым и удобным в обращении. Всеми вышеперечисленными свойствами обладает гель-пленка целлюлозы *Gluconacetobacter xylinus* (ЦГХ), уникальный по своим свойствам нано-полимер. Известно [2], что она может быть получена методом поверхностного биосинтеза в виде нано-гель-пленки ЦГХ (НГП ЦГХ) или методом глубинного биосинтеза в виде суспензии частиц различной формы и размера. В представленной работе для исследования влияния морфологии ЦГХ на антисептическую активность раневых покрытий, содержащих наночастицы серебра, использовали НГП ЦГХ и пленки на основе ее дезинтегрированной формы. Биосинтез ЦГХ осуществляли при культивировании бактерий штамма CALU 1629.

Актуальной задачей является и поиск новых антибактериальных препаратов. Благодаря широкому спектру противомикробного действия, в том числе к штаммам, устойчивым к антибиотикам, серебро давно применяется в качестве действующего вещества в бактерицидных и дезинфицирующих препаратах. Одной из перспективных форм использования серебра являются его наночастицы. В данной работе использовался наноконпозит серебра на основе сополимера 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы (МАГ) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), сочетающего одновременно свойства восстановителя ионов серебра и стабилизатора образующихся наночастиц [3].

Экспериментальная часть работы включила в себя подготовку образцов из нано-гель-пленки целлюлозы *Glucanacetobacter xylinus* (НГП ЦГХ): удаление избытка воды из нативной пленки под прессом или ее дезинтеграция blenderом в течение 15 минут при 2000 об/мин для получения суспензии, из которой готовили пленки отливом на стекло и последующим высушиванием. Затем полученные образцы помещали в раствор наночастиц серебра и выдерживали в нем в течение 1 и 7 суток. Антибактериальную активность образцов определяли дисково-диффузионным методом на бактериях трех штаммов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Было установлено, что при использовании образцов из нативной БЦ, выдержанных в растворе наночастиц Ag<sup>0</sup> с концентрацией 1 мг/мл, наблюдается максимальная по диаметру зона ингибирования роста бактерий на чашке Петри. Дальнейшее увеличение концентрации сополимера в растворе не приводило к увеличению антисептической активности образцов.

При сравнении антимикробной активности растворов наночастиц Ag<sup>0</sup> и препарата «Повиаргол» одной и той же концентрации (C=1 мг/мл) диаметры зон задержки роста микроорганизмов близки по своим значениям. Использование в качестве растворителя смеси вода/ДМСО приводило к увеличению зоны ингибирования роста бактерий.

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены микрофотографии, отражающие структуру образца нативной НГП ЦГХ, выдержанного в водном растворе наночастиц Ag<sup>0</sup> в течение 1 и 7 суток. На снимках видны наночастицы Ag<sup>0</sup> двух размеров: с диаметром 18 – 100 нм и более крупные с диаметром 1 мкм.

Также были проведены эксперименты с другим видом обработки матрицы: НГП ЦГХ была предварительно дезинтегрирована в суспензию. Изменение морфологии матрицы-носителя антисептического раствора – замена гель-пленки на пленку, полученную высушиванием дезинтегрированной в суспензию гель-пленки, привело к уменьшению количества десорбируемого вещества, рост бактерий был ограничен только размерами образца, на их поверхности следов микроорганизмов не обнаружено. В течение 7 суток изменений не произошло, поверхность образцов оставалась свободной от бактерий.

Таким образом, установлено, что нативная НГП ЦГХ представляет собой перспективный материал для раневых покрытий: её структура позволяет абсорбировать, а затем десорбировать достаточное количество раствора различных биологически активных веществ. Учитывая другие положительные свойства НГП ЦГХ это позволяет получить многофункциональное средство для лечения ран, ожогов и других травм, способствуя их максимально быстрому заживлению. Другой вид морфологии – суспензия дезинтегрированной НГП ЦГХ, показала высокую способность к сорбции и удержанию в своей структуре биологически активных веществ. Поскольку для антибактериального раневого покрытия существует необходимость ингибирования роста патогенных микроорганизмов на всей поверхности раны, то такой материал может найти более эффективное применение, например, в качестве антибактериального покрытия в пищевой промышленности и в косметике.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Раны и раневая инфекция: руководство для врачей/ под ред. М. И. Кузина, Б. М. Костюченко. – 2-е изд., перераб. и доп., – М. : Медицина, 1990. – 592 с.
2. Пат. 2141530 Российская Федерация, МПК C12P19/02, C12N1/20. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты). Хрипунов А.К., Ткаченко А.А.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет. - 98108987/13; заявл. 05.05.1998 ; опубл. 20.11.1999.
3. Пат. 2189394 Российская Федерация, МПК C12P019/04, C12N001/20, C12N001/20, C12R001/02. Состав питательной среды культивирования *Acetobacter xylinum* для получения бактериальной целлюлозы (варианты). Хрипунов А.К., Ткаченко А.А.;з заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет.- 98100669/13; опубл. 20.09.2002.
4. Пат. 2485051 Российская Федерация, МПК C01G 5/00, B82B 3/00. Способ получения наноконпозиций серебра на основе синтетических водорастворимых полимеров/ Некрасова Т.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель ИВС РАН. – 2011146245/04; заявл. 16.11.2011 ; опубл. 20.06.2013.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий». Направление: 1 – физико-химические основы конструирования и управления свойствами наночастиц. Проект: Создание на основе гидрофильных синтетических и природных полимеров наноконпозиций серебра с полифункциональной биологической активностью.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ ЧАСТИЦ В ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Горбачевский О.С., Королева М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
osgorbachevski@gmail.com

В последнее время твердые липидные частицы (ТЛЧ) активно рассматриваются как потенциальные носители лекарственных препаратов для направленной доставки в организм человека. Среди методов получения ТЛЧ наиболее перспективным является получение частиц в прямых эмульсиях. Метод основан на получении эмульсии при температурах, превышающих температуру плавления веществ, входящих в состав дисперсной фазы, и последующем охлаждении с образованием суспензии твердых частиц. Данный метод позволяет получать дисперсии частиц диаметром менее 1 мкм, при этом он отличается относительной простотой аппаратного оформления и невысокими затратами энергии.

В данной работе проводилось изучение условий получения ТЛЧ из парафина. Стабилизация ТЛЧ осуществлялась Eumulgin 010 и поливиниловым спиртом ПВС ( $M \approx 60\ 000$ ).

Были определены концентрации стабилизаторов, необходимые для образования устойчивых дисперсий ТЛЧ. С увеличением концентрации Eumulgin 010 средний диаметр частиц уменьшался. При низких концентрациях ПВС средний диаметр ТЛЧ не изменялся с ростом содержания данного стабилизатора. При более высоких концентрациях ПВС наблюдалось снижение дисперсности, что обусловлено агрегацией частиц парафина из-за мостиковой флокуляции капель до их затвердевания.

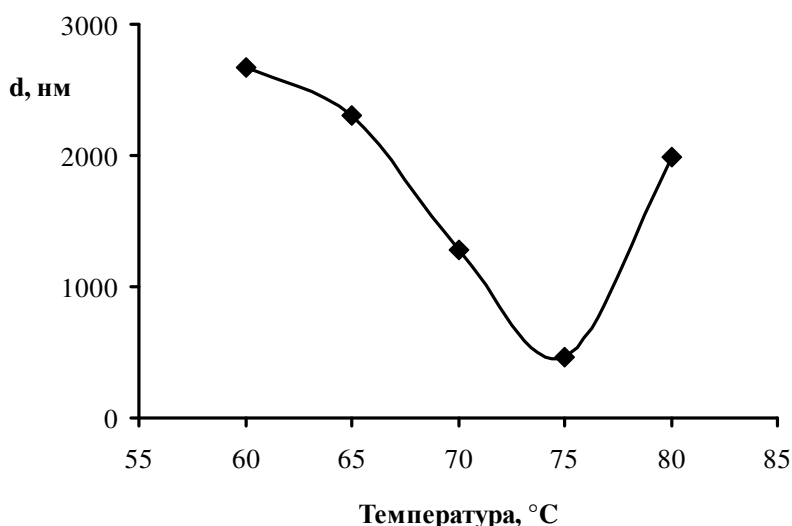


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц от температуры получения дисперсий. Массовая доля парафина - 0,1, концентрация ПВС - 0,5 мас.%, Eumulgin 010 - 1 мас.%

С ростом температуры получения эмульсий размер ТЛЧ уменьшался (рис. 1), так как уменьшалась вязкость фаз, составляющих эмульсии, и диспергирование было более эффективным. При температурах  $> 75\ ^\circ\text{C}$  средний диаметр частиц увеличивался из-за того, что требовалось большее время на охлаждение эмульсии до затвердевания капель дисперсной фазы, соответственно более интенсивно протекала коалесценция капель. ТЛЧ наименьшего размера 460 нм были получены при  $75\ ^\circ\text{C}$ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания и проекта № 16.962.2014.



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОСОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ МОЧЕВОЙ КИСЛОТЫ

А.П. Лещинская<sup>1</sup>, Н.М. Ежова<sup>1</sup>, О.А. Писарев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург  
E-mail: nastya.leschinskaya@gmail.com

Мочевая кислота (МК) – (2,4,6 – триоксипурин) маркер уремических токсинов. В избыточных количествах при сывороточном уровне МК > 420 мкмоль/л возникает риск развития гиперурикемии, подагры, хронической почечной недостаточности. Более того, четко прослеживается тесная взаимосвязь между гиперурикемией и артериальной гипертензией, метаболическим синдромом, ишемической болезнью сердца, хронической сердечной недостаточностью. Уменьшение содержания МК в крови является основополагающим фактором базисной терапии [1, 2]. Поэтому, представляется весьма актуальной разработка высокоспецифичных сорбентов, позволяющих значительно повысить элиминацию МК. В данной работе с помощью молекулярного импринтинга [3, 4] синтезированы новые полимерные сорбенты с молекулярными отпечатками МК. Целью работы являлась разработка масштабируемого способа синтеза новых сшитых полимерных сорбентов на основе биосовместимых сомономеров с введением МК, как молекулы-шаблона и получение механически прочных гранул, обладающих высокой сорбционной емкостью.

На начальном этапе исследования осуществлялась разработка методов суспензионной полимеризации биогенных сомономеров диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) [5]. Сетчатые полимеры были синтезированы при соотношениях ГЭМА и ДМЭГ, равных 50:50 и 20:80 (таблица 1, контрольные неимпринтированные полимеры NIP-1 и NIP-2). Размер гранул контрольных полимеров NIP-1 и NIP-2 варьировался в диапазоне 160-350 мкм. Величины коэффициентов набухания и насыпной плотности свидетельствовали об образовании гелевой матрицы сшитых полимеров. При синтезе молекулярно импринтированных сополимеров МК вводилась в полимеризационную среду в количестве 5, 15 и 30 масс. % (MIP-5, MIP-15, MIP-30). Данные полимеры были получены в виде гранул с размером в диапазоне 100-350 мкм.

Таблица 1. Синтез сорбентов на основе ГЭМА и ДМЭГ.

№	Полимер	Соотношение сомономеров (моль%)		Масс. выход %	масс. % введения МК	% удаления МК	K <sub>наб</sub>	ρ, г/см <sup>3</sup>
		ГЭМА	ДМЭГ					
1	NIP-1	20	80	98	-	-	1,1	0,56
2	MIP-5			95	5	58	1,2	0,60
3	MIP-15			97	15	76	1,3	0,69
4	NIP-2	50	50	98	-	-	1,1	0,56
5	MIP-30			98	30	78	1,3	0,71

Импринтированные полимеры обладали большим коэффициентом набухания, чем контрольные, что свидетельствовало о наличии в матрице молекулярных отпечатков МК. Изучение сорбции из водных растворов МК показало, что сорбенты MIP-5 и MIP-15 способны извлекать МК (в сравнении с контрольными сорбентами) с большей равновесной сорбционной емкостью. Сорбционная емкость на полимере MIP-30 значительно возросла по сравнению с контрольным полимером NIP-2 и импринтированными полимерами MIP-5 и MIP-15. Сорбент MIP-30 способен извлекать МК из физиологического раствора с максимальной сорбционной емкостью – 50 мкмоль/г и максимальным значением импринт-фактора  $I/F = 2,32$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-03-07968).

ЛИТЕРАТУРА

1. Stellato D., Morrone L.F., Di Giorgio C., et al. Internal and emergency medicine. 2012. V. 7. №1. P. 5-8.
2. Leshchinskaya A.P., Groshikova A.R., Polyakova I.V., et al. Journal of Molecular Imprinting. 2013. V. 1. № 1. P. 17-26.
3. Brüggemann O., Haupt K., Lei Ye, et al. J. Chromatogr. A. 2000. V. 89. №4. P.15 – 24.
4. Spivak D.A. // Advanced Drug Relivery Reviews. 2005. V. 57. № 4. P. 1779-1794.
5. Биосовместимые материалы. / Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. М.: ООО «Издательство «Медицинское информгенство». 2001. 544 с.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ  
ФЛУОРОФОРАМИ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ЦЕЛЕЙ**

Марченко И.В.<sup>1,2</sup>, Ванцян М.А.<sup>1</sup>, Кочетков А.А.<sup>1</sup>, Кирюхин Ю.И.<sup>1</sup>, Набатов Б.В.<sup>2</sup>,  
Артемов В.В.<sup>1,2</sup>, Букреева Т.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, г. Москва, Россия  
iramarchenko85@mail.ru

Пористые наноструктурированные частицы карбоната кальция представляют интерес в качестве носителей лекарственных и диагностических препаратов в силу биосовместимости, высокой сорбционной способности, простоты приготовления, растворимости в кислой среде. Из всех существующих модификаций карбоната кальция для создания контейнеров доставки лекарственных веществ ватерит является наиболее перспективным, так как он может образовывать высокопористые частицы, обладающие высокой сорбционной способностью.

В настоящей работе представлены результаты модификации пористых сферических микрочастиц карбоната кальция (модификация – ватерит) флуоресцентными красителями. В качестве флуорофоров б выбраны фотосенс, фотодитазин - препараты для фотодинамической терапии рака, и родамин бЖ, также имеющий широкое применение в медицине. Для оценки возможности практического использования этих систем в медицинских целях исследована десорбция красителей с поверхности носителей в воде и растворе хлорида натрия физиологической концентрации.

Пористые микрочастицы карбоната кальция получали смешением водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия [1]; модификацию частиц красителями проводили двумя способами: адсорбцией флуорофора на предварительно синтезированные частицы карбоната кальция (Методика 1) и добавлением вещества в реакционную смесь при формировании частиц (Методика 2).

При соосаждении флуорофоров с карбонатом кальция наблюдается большая загрузка по сравнению с адсорбцией из растворов. Наибольшее содержание на частицах карбоната кальция достигается для фотодитазина при использовании Методики 2 (0,124 г красителя /г CaCO<sub>3</sub>). При этом на поверхности частиц формируется оболочка из молекулярных агрегатов красителя, препятствующая перекристаллизации частиц. Установлено, что на адсорбцию красителей существенное влияние оказывают рН среды и заряд молекулы флуорофора.

Десорбция флуорофоров происходит в течение первых 5-8 дней, после чего в растворе устанавливается равновесие. В случае родамина бЖ выход красителя происходит наиболее быстро и обусловлен перекристаллизацией частиц ватерита. Фотосенс также высвобождается, вероятно, за счет частичной перекристаллизации носителя. При выдерживании в воде пористых частиц карбоната кальция, содержащих фотодитазин, десорбция красителя существенно выше, чем в случае родамина бЖ, частицы при этом сохраняют сферическую форму. Во всех случаях введение хлорида натрия приводит к увеличению десорбции флуорофоров, вероятно, за счет снижения межмолекулярных взаимодействий. Для всех используемых в работе красителей интенсивная флуоресценция частиц сохраняется при длительном выдерживании систем в воде и физиологическом растворе соли.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005) и РФФИ (Грант № 13-03-00913).

ЛИТЕРАТУРА

1. Volodkin D. // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. - V. 207. - P. 306-324.

## УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРОМ И СТРУКТУРОЙ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЗАГРУЗКИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И.В.Марченко<sup>1,2</sup>, Д.Б. Трушина<sup>2,3</sup>, Т.Н. Бородина<sup>2</sup>, С.Н. Сульянов<sup>2</sup>, Т.В. Букреева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт кристаллографии РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

iramarchenko85@mail.ru

Благодаря высоким показателям биосовместимости, адсорбционной способности и мягким условиям растворения частицы  $\text{CaCO}_3$  могут быть успешно использованы в качестве основы для создания микроконтейнеров для пролонгированного и контролируемого высвобождения функциональных соединений.

Для управления размером пористых сферических частиц карбоната кальция, получаемых осаждением из пересыщенного раствора, использовали белок бычий сывороточный альбумин в качестве органической добавки, и этиленгликоль и глицерин в качестве соразтворителей реакционной смеси. Рассмотрены структурные аспекты формирования таких частиц, влияющие на возможность регулирования их размеров. Размер и морфологию поверхности полученных частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии, полиморфный состав образцов – методом порошковой рентгеновской дифракции. Было обнаружено влияние времени перемешивания реакционной смеси на размер и структуру частиц карбоната кальция. Высокопористые частицы ватерита со средним размером около 500 нм были получены при добавлении в реакционную смесь этиленгликоля и глицерина и выдержке системы не менее 30 мин.

Показано, что с уменьшением размера пористых сферических частиц ватерита механизм их формирования меняется от кристаллического роста к ориентированному сращиванию первичных наночастиц, форма которых хорошо описывается двусосным эллипсоидом. Благодаря такой структуре полученные субмикрочастицы ватерита обладают высокой пористостью, что делает их перспективными в качестве неорганических носителей для доставки лекарственных веществ. Площадь поверхности частиц диаметром 500 нм, определенная методом газовой адсорбции/десорбции, составила  $16.1 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний размер пор – 30-80 нм.

В работе определена и оптимизирована загрузка предварительно синтезированных частиц ватерита модельными лекарственными веществами: центральным анестетиком лоперамидом и снотворным золпидемом. Лоперамид и золпидем были адсорбированы на поверхность частиц карбоната кальция из водно-спиртового и водного раствора соответственно. Максимальное количество включенного лекарственного вещества было определено спектрофотометрически и составляло 0.8 массовых процента для лоперамида и 5.6 массовых процентов для золпидема. Проведено нанесение на частицы, загруженные золпидемом, полиэлектролитной оболочки из полисахаридов. Исследовано высвобождение золпидема из частиц, покрытых полиэлектролитными оболочками различного типа. Изучено влияние фермента декстраназы на высвобождение золпидема из частиц с полиэлектролитной оболочкой из диэтиламиноэтил-декстрана.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62114X0005) и РФФИ (Грант 14-03-31889).

## ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЕТ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИОКОМПОЗИТА

Медведева Д.С.<sup>1</sup>, Рубштейн А.П.<sup>2</sup>, Яковенкова Л.И.<sup>2</sup>

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Россия, Екатеринбург

Институт физики металлов им.М.Н.Михеева УрО РАН, Россия, Екатеринбург medvedeva.ds@gmail.com

При длительном контакте пористых металлов с костной тканью образуется биокompозит, эффективные механические свойства которого зависят от свойств его компонент. Свойства биологической компоненты (костной ткани) зависят от времени контакта. Эксперименты по получению биокompозитов являются сложными, длительными и дорогостоящими. Поэтому развитие численных методов моделирования их упругого поведения является актуальной задачей.

Цель работы - численный расчет модуля Юнга биокompозитов с использованием полидисперсной и трехфазной моделей [1] с учетом экспериментальных данных по свойствам пористой титановой матрицы и костной ткани [2,3]. Полидисперсная модель основана 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. Однако расчетные модули сдвига при использовании полидисперсной модели носят только оценочный характер в случае, когда модули сдвига матрицы и включения сильно отличаются. В нашем случае модули сдвига титана и костной ткани отличаются – в 4-5 раз. Поэтому рассматривается также трехфазная модель, в которой одна составная сферическая частица окружена эквивалентной гомогенной средой.

В полидисперсной модели использованы следующие основные уравнения:

$$k = k_M + \frac{c(k_I - k_M)}{1 + \frac{(1-c)(k_I - k_M)}{k_M + \frac{4}{3}\mu_M}} \quad (1)$$

$$\frac{\mu}{\mu_I} = 1 - \frac{\left(1 - \frac{\mu_M}{\mu_I}\right) \left(7 - 5\nu_M + 2(4 - 5\nu_M) \frac{\mu_I}{\mu_M}\right)}{15(1 - \nu_M)} (1 - c) \quad (2)$$

$$k = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad \mu = \frac{E}{3(1 + \nu)} \quad (3)$$

где  $k$  и  $\mu$  – объемный модуль упругости и модуль сдвига композита; индекс  $I$  относится к включению, индекс  $M$  – матрице;  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона.

В трехфазной модели для нахождения модуля сдвига композита решается квадратное уравнение следующего вида:

$$A \left( \frac{\mu_{PTi}}{\mu_{Ti}} \right)^2 + 2B \left( \frac{\mu_{PTi}}{\mu_{Ti}} \right) + C = 0 \quad (4)$$

Эффективные модули  $k_M$  и  $\mu_M$  матрицы рассчитываются из уравнений 1 и 2 при приравнении коэффициентов включения к нулю, модуль Юнга из соотношения (3).

Для учета особенностей структуры пористого титана в модель закладываются поправочные коэффициенты для  $k_M$  и  $\mu_M$ . Для биологической компоненты делается предположение, что модуль Юнга костной ткани находится в прямой зависимости от прочности [2,3]. На рис.1 представлены результаты расчета модуля Юнга биокompозита, а также экспериментально полученная зависимость. В расчетах использованы следующие значения модуля Юнга костной ткани: 5, 10, 15 и 20 ГПа.

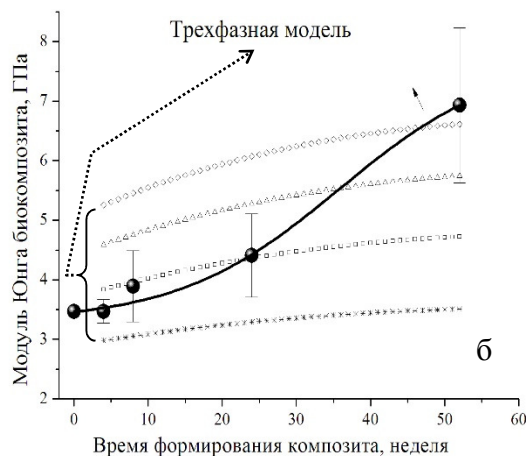
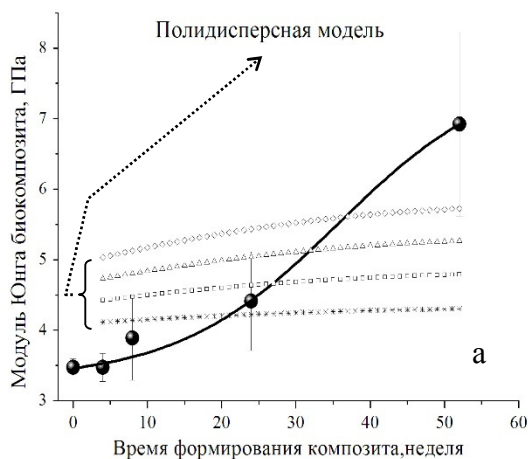


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные зависимости эффективного модуля Юнга биокомпозита от времени его формирования. а, б – в расчетах использована полидисперсная и трехфазная модель соответственно; черные кружки – эксперимент.

До 24 недель формирования композита расчеты по полидисперсной модели при условии формирования костной ткани с модулем Юнга от 5 до 15 ГПа хорошо согласуются с экспериментальными данными. В трехфазной модели – при условии формирования костной ткани с модулем Юнга от 5 до 10 ГПа. При длительности формирования композита более 24 недель расчеты на основе трехфазной модели лучше всего согласуются с экспериментом при условии формирования костной ткани с модулем Юнга от 10 до 20 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-02-96031.

#### Литература

1. Р. Кристенсен. Введение в механику композитов. М.: Мир. 1982.
2. 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. – 137 с.
3. A.P. Rubshtein, E.B. Makarova, A.B. Rinkevich et al. Elastic properties of a porous titanium-bone tissue composite. Materials Science and Engineering C. 2015. V. 52. P. 54-60.

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Подзорова М.В.<sup>1,3</sup>, Тертышная Ю.В.<sup>2,3</sup>, Шибряева Л.С.<sup>2,3</sup>, Попов А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»,  
г. Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН», г. Москва, Россия

<sup>3</sup> ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт  
механизации сельского хозяйства», г. Москва, Россия  
mariapdz@mail.ru

Биоразлагаемые полимеры активно изучают последнее десятилетие, из них делают различные материалы, в том числе для медицины. К таким полимерам относятся биodeградируемые полиэфиры – группа биodeградируемых материалов, состоящих из цепи повторяющихся остатков короткоцепочных органических кислот, таких как молочная и гликолиевая.

Наиболее яркими представителями, зарекомендовавшими себя как в экспериментальных, так и в клинических исследованиях, являются полиэфиры молочной и гликолиевой кислот (PGA, PLA, PGLA).

Особое внимание уделяется PLA (ПЛА). (рис.1). Полилактид – прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают как синтетическим способом (путем поликонденсации молочной кислоты или полимеризации лактида - в промышленности используют сочетание этих двух методов получения полимеров), так и из природного сырья путем молочнокислого брожения суслу кукурузы, картофеля, зерновых культур и другого сырья природного происхождения. [1].

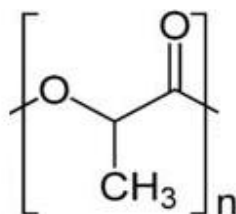


Рис.1. Структурное звено полилактида.

Как молочная кислота, так и лактид, проявляют оптическую активность, то есть существуют в виде двух L- и D-стереоизомеров, являющихся зеркальным отображением друг друга, а также сополимер этих двух форм – L-DPLA.

PLA подвергается биодеструкции, распадаясь на низкомолекулярные вещества, такие как углекислый газ и воду. Хотя полилактид более устойчив к биодеструкции, чем, например, поли-3-гидроксibuтират, многие авторы считают его перспективным [1-4].

Полилактид широко применяется в медицине, для производства хирургических нитей и штифтов, а также в системах доставки лекарств.

На рынок всех биоразлагаемых пластмасс 43% приходится на полилактид. [5]

Вывод: В связи с тем, что в условиях окружающей среды PLA под воздействием света и тепла может разлагаться на простые вещества без образования токсичных отходов, он считается наиболее перспективным биополимером, который хорошо биосовместим с живыми тканями. Все вышеуказанное позволяет говорить о том, что в перспективе композиции на основе PLA будут активно использоваться для создания изделий различного назначения с прогнозируемым сроком службы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А. Экологически безопасные пленки на основе поли-3-гидроксibuтирата и полилактида (ОБЗОР) // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 9, С. 57.
2. Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С. Деструкция поли-3-гидроксibuтирата и смесей на его основе под действием ультрафиолета и воды // Высокомолекулярные соединения. Б. 2013. Т. 55. № 3. С. 363.
3. Signori F., Coltelli M.-B., Bronco S. // Polymer Degradation and Stability. 2009. V.94. P.74–82.
4. Fukushima K., Abbate C., Tabuani D., Gennari M., Camino G. // Polymer Degradation and Stability. 2009. V.94. P. 1646–1655.
5. Gree Bang, Seong Woo Kim Biodegradable poly(lactid acid) – based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. № 18. P. 1063-1068.

### ВЛИЯНИЕ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СТАЛИ

Расковалова Ю.А.<sup>1</sup>, Березовская В.В.<sup>1</sup>, Уймин М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

raskovalovaja@gmail.com

Благотворное влияние добавления азота в высокохромистые стали многообразно. Преимущества включают в себя: (1) высокие предел текучести и прочности, (2) хорошую пластичность, (3) повышенную стабильность к мартенситному превращению, (4) динамичное деформационное упрочнение, (5) высокую устойчивость к точечной и щелевой коррозии, а также (6) низкий уровень или отсутствие магнетизма. Сбалансированный состав и термомеханическая обработка за счет совокупного вклада твердорастворного, зернограничного и деформационного упрочнения могут обеспечить этим сталям очень высокий уровень прочности. Однако вопросам взаимосвязи структуры упрочненного аустенита и его магнитных свойств уделено недостаточно внимания.

Цель работы – исследование магнитных свойств высокоазотистой стали в различных структурных состояниях, полученных в процессе термической или термопластической обработки.

В качестве материала исследования выбрана промышленная коррозионностойкая аустенитная сталь марки 07X16AG13M3, выплавленная под высоким давлением азота. Магнитные исследования проводили на образцах размером 1×1×1 мм<sup>3</sup> с использованием магнитометрической установки типа весов Фарадея в лаборатории прикладного магнетизма Института физики металлов УрО РАН.

Результаты магнитных исследований показаны на рис. 1–4. Несмотря на парамагнитные свойства стали 07X16AG13M3, результаты исследований показали значимую зависимость намагниченности во внешнем магнитном поле от структуры стали. С повышением температуры отжига перед закалкой выявлен максимум намагниченности при температуре 1150 °С (рис. 1). Причем, с повышением продолжительности отжига намагниченность увеличивалась, в то время как тепловая выдержка при 500 °С, напротив, уменьшала степень намагниченности образца (рис. 2).

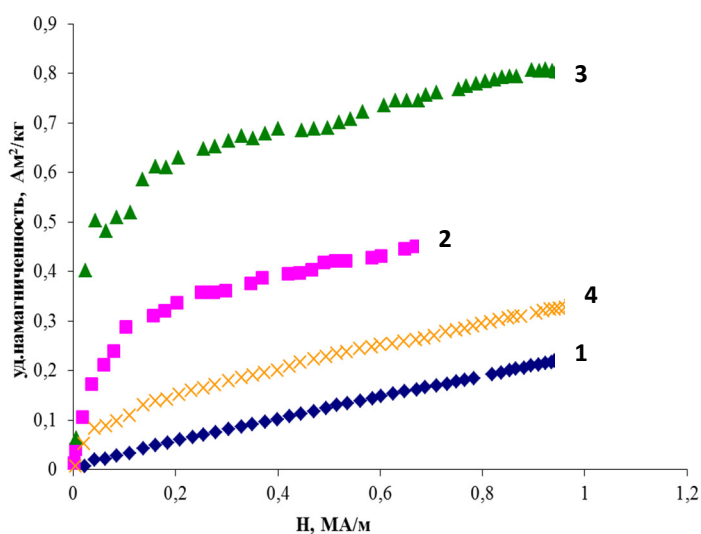


Рис. 1. Кривые намагничивания стали после отжига (1 ч) и закалки в воде: 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1150; 4 – 1200 °С

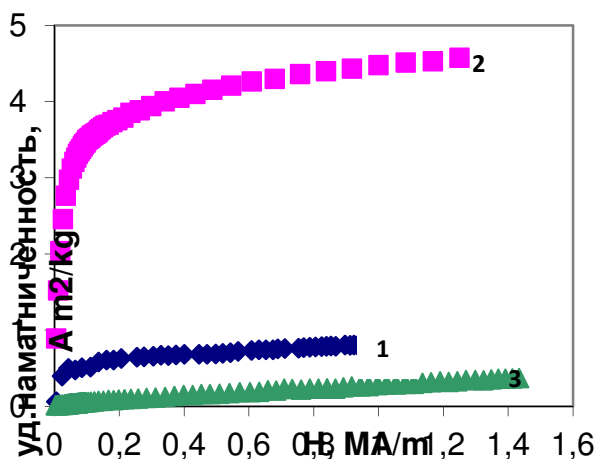


Рис. 2. Кривые намагничивания стали: 1 – отжиг 1150 °С, 1 ч, закалка в воде; 2 – 1150 °С, 6 ч, вода; 3 – 1150 °С, 1 ч + тепловая обработка при 500, 12 ч

Имея после часовой выдержки меньшую степень намагниченности после отжига при 1100 °С, чем при 1150 °С с той же выдержкой, исследованная сталь после 6-часового отжига показала такую же степень намагниченности, что и после короткого отжига при 1150 °С (рис. 3). Было показано также, что холодная пластическая деформация не активизирует процессы распада аустенита, протекающие при 500 °С (рис. 4).

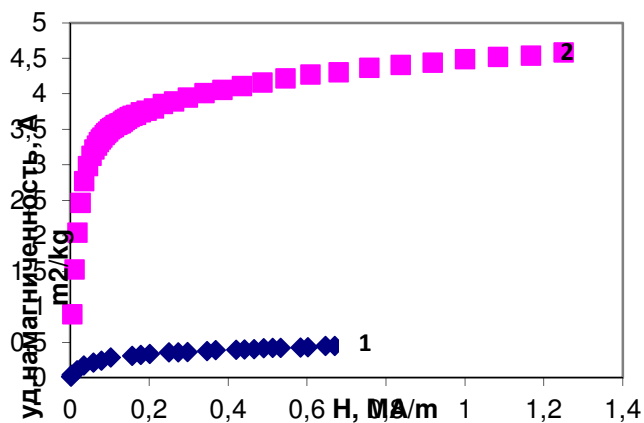


Рис. 3. Кривые намагничивания стали: 1 – отжиг 1100 °С, 1 ч, закалка в воде; 2 – отжиг 1100 °С, 6 ч, вода

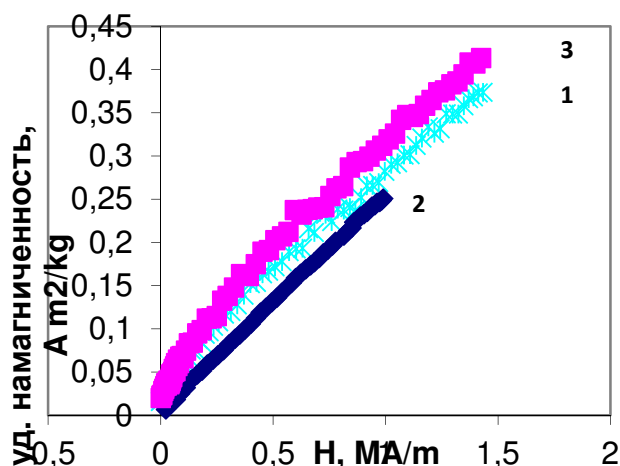


Рис. 4. Кривые намагничивания стали: 1 – отжиг 1150 °С, 1 ч, закалка в воде + тепловая обработка при 500, 12 ч; 2 – отжиг 1150 °С, 1 ч, вода + ХПД (e=0,8) + 500, 2 ч; 3 – отжиг 1150 °С, 1 ч, вода + ХПД (e=0,8) + 500, 12 ч

Таким образом, выявлена связь магнитных свойств стали 07X16AG13M3 с ее структурным состоянием.

### ФЕРМЕНТАТИВНАЯ КИНЕТИКА НАНОКОМПОЗИТОВ СЕЛЕНА С ХИМОТРИПСИНОМ

Титова А.В.<sup>1</sup>, Боровикова Л.Н.<sup>1</sup>, Писарев О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия  
anutta999@mail.ru

В работе изучены особенности ферментативной кинетики наноконпозитов химотрипсина (ХТ) с наночастицами селена в сравнении со свободным ХТ. Синтез наноконпозитов Se-ХТ осуществлялся путем проведения окислительно-восстановительной реакции между селенистой и аскорбиновой кислотами в присутствии ХТ, в результате чего образовывались стабильные растворы красновато-оранжевого цвета [1]. Температура синтеза варьировалась и составляла 4, 20 и 37°С. Концентрация ХТ в наноконпозитах составляла 0.2 вес.%, а концентрация селена – 0.02 вес.% ( $C_{ХТ}=0.2$  вес.%,  $C_{Se}=0.02$  вес.%).

Для проведения экспериментов готовился ряд растворов белка-субстрата (казеината натрия) с концентрацией от 0.1 до 1 вес.% объемом по 10 мл (белок растворялся в универсальном буфере Уб<sub>3</sub>, рН 8.0). Из полученных растворов 2 мл отбиралось в качестве контрольных проб. В оставшиеся 8 мл раствора белка добавлялось 0.4 мл раствора фермента (наноконпозита). Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирались пробы по 2 мл. Для прерывания реакции и денатурации белка каждая проба (в том числе и контрольные) смешивались с 3 мл 0.5н. трихлоруксусной кислоты. Затем пробы подвергались центрифугированию, и измерялась оптическая плотность надосадочной жидкости, характеризующая количество расщепленного белка.

В качестве характеристики кинетики ферментативной реакции была взята константа скорости расщепления белка, которая определялась как тангенс угла наклона начального линейного участка зависимости изменения оптической плотности надосадочной жидкости от времени ( $k=dD/dt$ ,  $c^{-1}$ ). Результаты экспериментов представлены на рис.1.



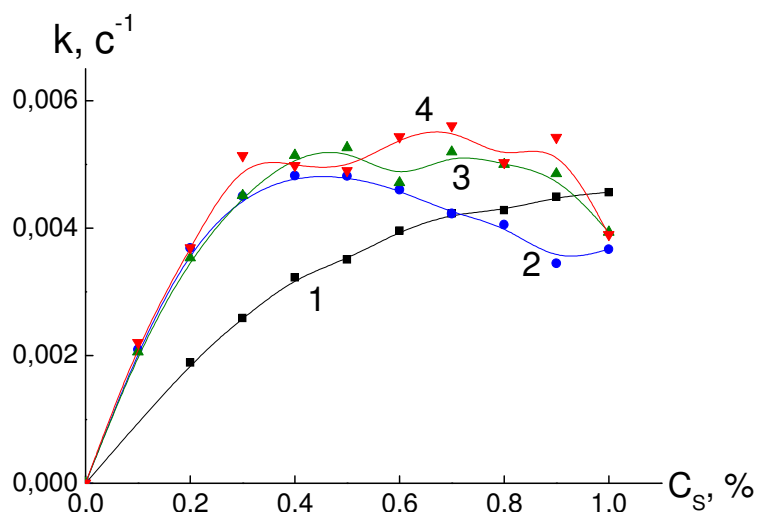


Рис.1. Зависимость константы скорости расщепления субстрата от исходной концентрации субстрата (рН 8,0): 1 – свободный химотрипсин; 2 – Se-ХТ ( $t_{\text{синтеза}}=4^{\circ}\text{C}$ ); 3 – Se-ХТ ( $t_{\text{синтеза}}=20^{\circ}\text{C}$ ); 4 – Se-ХТ ( $t_{\text{синтеза}}=37^{\circ}\text{C}$ )

Как видно из рис.1, в отличие от кривой для свободного химотрипсина (кр. 1), имеющей вид классической зависимости Михаэлиса-Ментен, наноконпозиты селена с ХТ обладали более сложной зависимостью константы скорости реакции от концентрации субстрата (кр. 2,3,4). Причем практически во всем диапазоне исследованных концентраций субстрата константа скорости расщепления белка ферментом в составе наноконпозита превышала таковую для свободного ХТ. Это свидетельствовало об изменении механизма ферментативной реакции. Согласно [2], в случае свободного фермента механизмы, приводящие к появлению «немихаэлисовых» зависимостей, связаны с взаимодействием с ферментом нескольких молекул субстрата. Для наноконпозитов можно полагать, что молекулы ХТ, связанные с наночастицей селена, создают на поверхности этой наночастицы повышенную локальную концентрацию активных центров. Это, во-первых, приводит к повышению вероятности столкновения и взаимодействия между молекулами субстрата и активными центрами фермента. Во-вторых, становится возможным расщепление одной молекулы субстрата одновременно несколькими ферментами, в то время как вероятность взаимодействия одной молекулы субстрата с несколькими молекулами фермента в случае свободного фермента довольно низка. Таким образом, можно полагать, что образование наноконпозитов ХТ с наночастицами селена приводит к повышению вероятности взаимодействия активных центров фермента с субстратом. Это, по всей видимости, и является причиной повышения константы скорости гидролиза казеината натрия ХТ в составе наноконпозита по сравнению со свободным ХТ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда фундаментальных исследований №15-03-07968.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Н Боровикова, А.В. Титова, Н.А. Матвеева, О.А. Писарев, Журнал физической химии, 2013. Т.87, № 6 С.1009-1012.
2. Варфоломеев С.Д., Гуревич К.Г. Биокинетика: Практический курс. – М.: ФАИР-ПРЕСС, 1999, 720с.

#### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва, Россия  
eyfad@yandex.ru

Получение наноразмерных фосфатов кальция является важной задачей, стоящей перед исследовательскими группами всего мира. Фосфаты кальция нетоксичны, биосовместимы, поэтому они могут быть использованы для создания новых материалов медицинского назначения. При этом очень важны такие параметры как кристалличность, размер, морфология и атомарное соотношение между кальцием и фосфором в полученном соединении.

В данной работе было исследовано влияние концентрации стабилизаторов неионогенного ПАВ полиоксиэтилен(20)сорбитанмоноолеата (Tween 80) и цитрата натрия на размер и морфологию наночастиц фосфата кальция, полученных методом контролируемого осаждения в водной фазе.

Синтез наночастиц фосфата кальция проводили следующим образом: в водный раствор, содержащий  $\text{CaCl}_2$  (0,05 М) и Tween 80 или цитрата натрия (0,02 - 0,125 М), со скоростью 1 мл/мин добавлялся 0,03 М водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ . Синтез проводился при температуре 40 °С. pH реакционной смеси поддерживали равным  $9,0 \pm 0,1$  добавлением  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученная суспензия подвергалась старению в течение 24 ч при комнатной температуре. Далее суспензию фильтровали, осадок многократно промывали дистиллированной водой.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа был определен количественный состав полученных образцов. В случае стабилизации цитратом натрия соотношение между кальцием и фосфором было равно 1,40 - 1,45, а при использовании Tween 80 оно составляло 1,33. Данные соотношения компонентов практически не зависели от концентраций стабилизаторов в исследованном диапазоне.

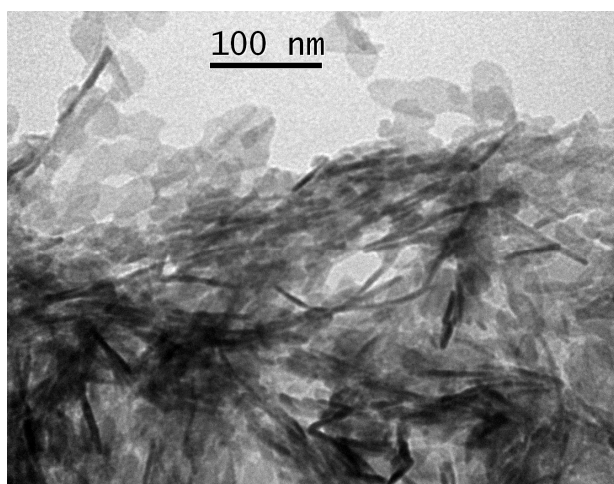


Рис. 1. Микрофотография наночастиц фосфата кальция, синтезированных при концентрации Tween 80 0,1 М

Размер и морфология синтезированных наночастиц изменялись в зависимости от типа и концентрации стабилизатора. При использовании Tween 80 происходило образование наностержней и нанопластин размером 100-150 нм (Рис. 1), а в присутствии цитрата натрия - наностержней длиной 150-200 нм. В обоих случаях протекала агломерация наночастиц и формирование иерархических структур.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания.

### **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПРИ ОБРАБОТКЕ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ И МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ БИОКЕРАМИКИ**

А.А. Фомиц, И.В. Родионов, В.А. Кошуро, Е.Ю. Пошивалова, М.А. Фомина,

И.А. Тукмаков, А.Ю. Щелкунов

Саратовский государственный технический университет

имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия

afominalex@rambler.ru

Конструктивной основой многих медицинских имплантируемых изделий долговременного функционирования чаще всего служат различные металлические материалы, например, титан и сплавы на его основе. Их поверхность чаще всего подвергается микротекстурирующей (абразивно-струйной) обработке и нанесению биофункционального покрытия [1]. При формировании покрытий широкое распространение получили различные методы окислирования, основными из которых являются газотермическое, электрохимическое и микродуговое [2]. К их недостаткам относятся значительная энергоемкость и продолжительность процесса, а также необходимость использования специально подготовленных реакцион-

ных окислительных смесей. Упрочненное микро- и нанопористое покрытие также можно получить при использовании комбинации процессов, например традиционного плазменного напыления в сочетании с термической активацией металлической основы или электроискрового модифицирования биоинертными металлами, например, цирконием, танталом, и последующим оксидированием [3,4]. В связи с указанным целью данной работы является изучение влияния режимов термической обработки на структурные изменения поверхности титановых имплантатов, полученных интенсивной обработкой токами высокой частоты (ТВЧ) и последующей коллоидной модификацией наночастицами биоактивной керамики, например, гидроксиапатита (ГА).

Экспериментальные металлические образцы представляют собой цилиндры из технического титана ВТ1-00 и титанового сплава ВТ16. Поверхность образцов оксидируется за счет термохимического воздействия ТВЧ. Для достижения заданной температуры обработки от 600 до 1200 °С потребляемая мощность  $P_{max}$  лабораторного устройства нагрева ТВЧ составляет 0,08...0,55 кВт.

Фазово-структурное состояние поверхности образцов после обработки ТВЧ изучается с применением рентгенофазового анализа на приборе Gemini/Xcalibur (CuK $\alpha$ -излучение). Морфология покрытий исследуется электронно-микроскопическим методом для выявления закономерностей структурообразования. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) в сочетании с энергодисперсионным анализом химического состава покрытий образцов проводится на приборе MIRA II LMU с детектором INCA PentaFETx3.

На поверхности титана, имеющего исходную структуру  $\alpha$ -Ti, при рассматриваемых режимах термообработки образуются оксидные покрытия. Фазовый состав поверхности в основном представлен диоксидом титана TiO<sub>2</sub>, находящимся в фазе рутила, и титаном различного типа кристаллической структуры.

Поверхностный слой оксидных покрытий модифицируется коллоидными наночастицами ГА (рис.1а-в). При благоприятных условиях обработки ТВЧ создаются необходимые условия для равномерного распределения коллоида по морфологически гетерогенной поверхности. Далее за счет оптимальной продолжительности (от 30 до 180 с) обработки ТВЧ происходит формирование прочного композиционного покрытия. Наночастицы ГА керамики проникают в микроуглубления и иммобилизируются на поверхности диоксида титана (рис. 1б). Для определения фазового состава необходимо получить утолщенные покрытия, это позволяет исключить из дифрактограммы прочие фазы, входящие в состав металлической основы или оксидной матрицы (рис. 1а).

При проверке биосовместимых качеств используется методика культивирования клеток (остеобластов или фибробластов). С помощью РЭМ также можно визуализировать процессы адгезии и пролиферации (рис. 1д). При этом отмечается проникновение внеклеточных структур (филоподий и ламеллоподий) в микро- и нанопористую структуру покрытий. Полученные данные позволили установить, что многочисленные субмикро- и нанометровые элементы рельефа способствуют ускоренной адгезии клеток, а также их инфильтрации с образованием более полного геометрического контакта.

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4, гранта Президента РФ № МД-3156.2015.8 и проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

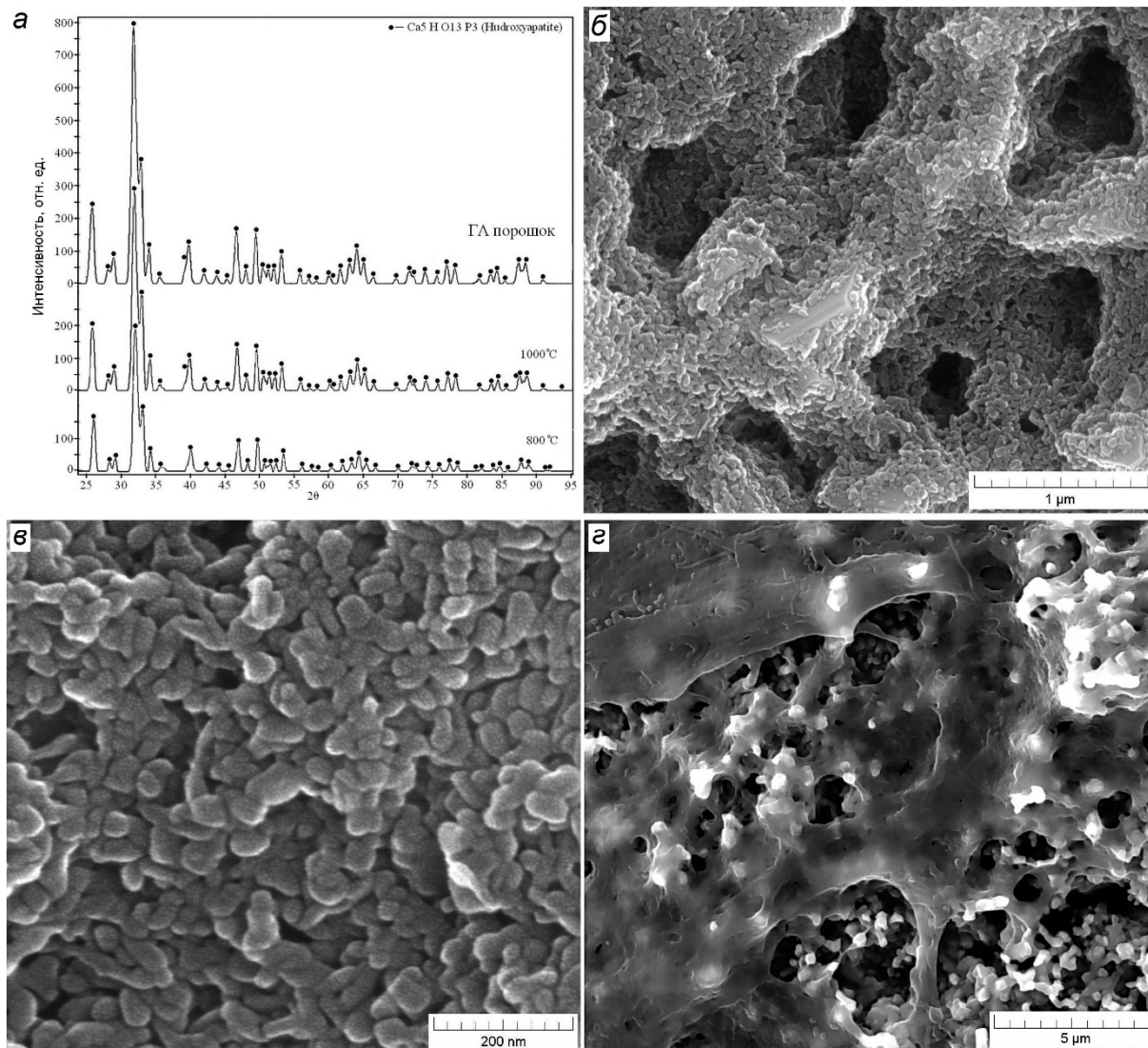


Рис. 1. Структурное состояние биоактивных покрытий: *a* – дифрактограмма толстослойного покрытия; *б, в* – микро- и наноструктура ГА слоя; *д* – клетки на поверхности покрытия

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Paital S.R., Dahotre N.B. Mat. Sci. and Eng. R, 2009, 66, 1-70.
2. Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В., и др. Письма в ЖТФ, 2013, 39, 70-75.
3. Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Лясников В.Н., и др. Письма в ЖТФ, 2012, 38, 64-69.
4. Koshuro V.A., Fomin A.A. 10th Int. Vac. Elect. Sources Conf. (IVESC), 2014, 145-156.

## **СВЕРХТВЕРДЫЕ ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ТЕХНИЧЕСКОМ ТИТАНЕ ПРИ ОБРАБОТКЕ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ**

**А.А. Фомин<sup>1</sup>, М.А. Фомина<sup>1</sup>, А.Б. Штейнгауэр<sup>1</sup>, В.А. Кошуро<sup>1</sup>, Е.Ю. Пошивалова<sup>1</sup>,  
И.В. Родионов<sup>1</sup>, Н.В. Петрова<sup>2</sup>, А.А. Скапцов<sup>2</sup>, А.М. Захаревич<sup>2</sup>, В.С. Аткин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет  
имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
г. Саратов, Россия  
afominalex@rambler.ru

Биокерамические материалы, получаемые в виде биосовместимых покрытий на имплантационных конструкциях (дентальных имплантатах, эндопротезах, остеофиксаторах и др.), имеют ограниченное применение по ряду причин, основной из которых является отсутствие единого стандарта и общепринятого мнения относительно их эффективности. Прогрессивная технология получения биосовместимых материалов для восстановительной медицины должна обеспечивать необходимые структурно-морфологические характеристики, химико-биологические и физико-механические свойства взаимодействующих тел. Особое внимание должно быть уделено строению твердой ткани (кортикальной и губчатой кости) на микро- и нанометровом уровне структуры (клеток и внеклеточных органно-минеральных биоструктур), сопутствующему коррозионному влиянию биожидкостей организма, а также механическим характеристикам поверхности имплантатов, в частности стойкости к царапанию и твердости покрытий [1,2].

При обработке поверхности имплантационных конструкций широкое распространение получила кальций-фосфатная керамика на основе гидроксиапатита, которая имеет характеристики сходные с минеральной частью кости и обладает высокой биологической совместимостью [3]. Однако низкие прочностные показатели гидроксиапатита, в том числе в виде покрытий, сильно ограничивают его применение в условиях воздействия высоких механических напряжений и, особенно, сосредоточенных нагрузок, носящих царапающий и знакопеременный (стирающий) характер. Указанное приводит к тому, что в данных экстремальных условиях на первый план, помимо характеристик биосовместимости, выходят прочностные характеристики поверхности, например, твердость и устойчивость к царапанию в микро- и нанометровом масштабе [1,4].

В ряде исследований для повышения прочности пористых биокерамических материалов применяется модификация ультрадисперсными сверхтвердыми материалами. Обработку поверхности металлических имплантатов производят также с помощью ресурсосберегающих методов оксидирования [1,5]. Изучением процессов окисления тугоплавких металлов, в том числе технического титана, занимались ученые-материаловеды Кофстад П., Лайнер Д.И., Войтович Р.Ф., имеются и современные работы в данном направлении, выполненные Солнцевым К.А. и др. [6]. Несмотря на наличие большого количества научных трудов, посвященных модифицированию титана, остается открытой проблема получения на поверхности титана механически прочных и устойчивых к износу при царапании покрытий, характеризующихся высокими качествами биосовместимости при функционировании в медицинской биотехнической системе «имплантат – кость» [1,5,7].

В данной работе исследуются структура и свойства оксидных покрытий, полученных на техническом титане ВТ1-00, а также предлагаются рекомендации по формированию биосовместимых сверхтвердых и устойчивых к царапанию покрытий за счет использования метода индукционно-термического оксидирования (ИТО).

Согласно экспериментальным данным, с помощью термического воздействия токов высокой частоты и индуцированного ими структурного превращения в приповерхностном и глубинных слоях титановых образцов имплантатов, а также физико-химического взаимодействия с кислородсодержащей средой (например, воздухом) возможно получение устойчивых к царапанию и сверхтвердых оксидных покрытий рутила (рис.1а) [1,5].

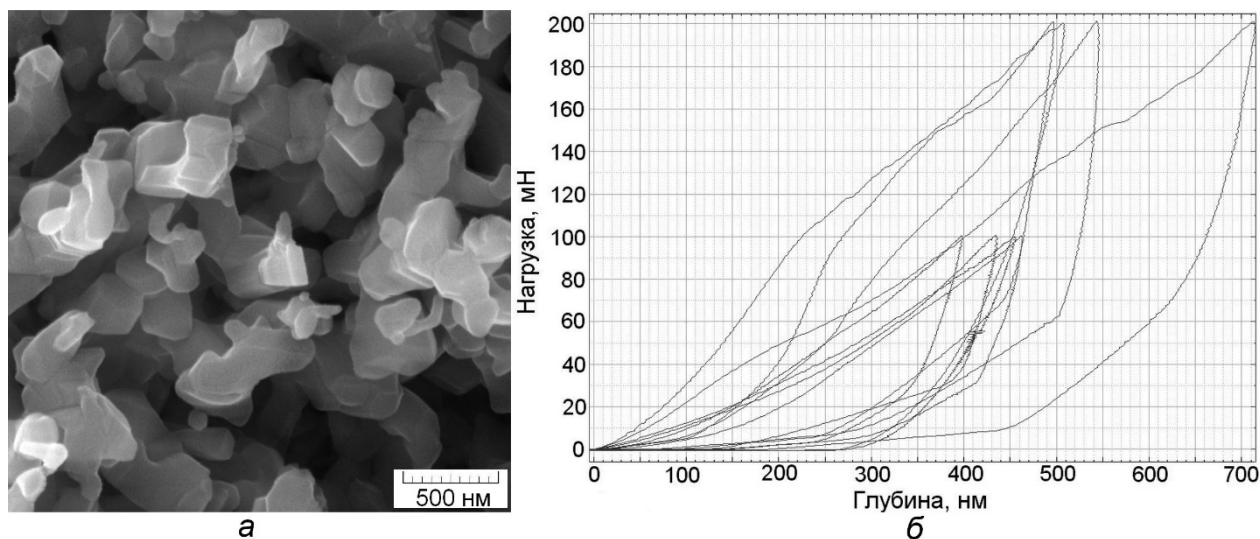


Рис.1. Морфология сверхтвердого оксидного покрытия с субмикрометровыми кристаллами диоксида титана (а) и диаграммы измерения физико-механических свойств (б)

В результате ИТО образцов при температуре от 800 до 1200 °С и продолжительности обработки от 30 до 300 секунд на поверхности формируются сверхтвердые оксидные покрытия. При малой нагрузке 10 мН, прикладываемой к индентору Берковича при наноиндентировании, средняя величина твердости для оксидных покрытий достигает  $78 \pm 28$  ГПа и модуля упругости – около 1000 ГПа при глубине индентирования от 80 до 130 нм. При нагрузке от 100 до 200 мН, используемой в общепринятом методе измерения микротвердости согласно ГОСТ 9450-76, данные по средней величине твердости составляют  $61 \pm 34$  ГПа, модуля упругости – от 280 до 680 ГПа, а в отдельных случаях – 930...1000 ГПа (рис.1б). Полученная твердость превышает или соизмерима с известными значениями для большинства сверхтвердых технических керамик, например, корунда, карбидов титана, кремния и бора, а также кубического нитрида бора.

Формируемые покрытия диоксида титана также характеризуются морфологически гетерогенной микроструктурой и толщиной от десятых долей и нескольких микрометров, а также высокой биосовместимостью [5,8]. Полученные оксидные покрытия имеют высокую стойкость к царапанию, которая составляет около  $10,0 \pm 0,5$  ГПа при температуре ИТО 950...1100 °С и продолжительности 180...250 с. Управление параметрами структуры покрытий и приповерхностного слоя способствует изменению величины твердости и модуля упругости в широких пределах, что необходимо учитывать при создании высокоадаптивного интерфейса «кость – имплантат».

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4, гранта Президента РФ № МД-3156.2015.8, программы «У.М.И.К.» (контракт 4432ГУ2/2014), а также проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В. и др. Трение и износ, 2014, 35, 43-51.
2. Paital S.R., Dahotre N.B. Mat. Sci. and Eng. R, 2009, 66, 1-70.
3. Dorozhkin S.V. Biomaterials, 2013, 31, 1465-1485.
4. Лапай Л., Маркушевский Я., Рыбак Т., и др. Трение и износ, 2013, 34, 43-49.
5. Фомин А.А., Штейнгауэр А.Б., Родионов И.В., и др. Мед. техника, 2013, 279, 24-27.
6. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., и др. Неорг. матер., 2008, 44, 969-975.
7. Гриценко Б.П., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Трение и износ, 2012, 33, 236-242.
8. Фомин А.А., Родионов И.В., Фомина М.А., и др. Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2014, 11, 481-494.

## БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ В-ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Григорьева М.А.<sup>1</sup>, Фомин А.С.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Филипов Я.Ю.<sup>2</sup>, Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт механики Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия.  
alex\_f81@mail.ru

В современных регенеративных методах лечения предполагается использование конструкций тканевой инженерии (КТИ) для восстановления биологических функций кости. Создание КТИ для устранения костных дефектов особенно важно, если размер дефекта превосходит критический, и для восстановления костной ткани собственных возможностей организма недостаточно [1]. Основу КТИ составляют биодеградируемые пористые матрицы, заселенные клетками, способными к формированию костной ткани. Остеокондуктивная биокерамика с открытой пористостью – перспективный материал для различных областей медицины, где возникает потребность в остеопластике [2]. Для эффективного врастания новообразованной костной ткани в такой материал необходимо иметь сообщающиеся между собой поры размером 100-500 мкм и связывающие их каналы диаметром не менее 50 мкм [3, 4]. Тем не менее, существуют серьезные, до конца не преодоленные, технологические сложности получения такой керамики.

Кальций-фосфатные цементы (КФЦ) лишены недостатков, присущих керамическим материалам, они просты в использовании врачами в процессе операций, позволяют заполнить пространство дефекта любой конфигурации, являются остеокондуктивными материалами, т.е. способны поддерживать рост клеток костной ткани. В работах исследователей принято классифицировать КФЦ по основному конечному продукту, получаемому в результате процессов схватывания и твердения: КФЦ делят на апатитовые и брушитовые. Последние достижения в области КФЦ представлены в обзорах [5, 6]. Апатитовые цементы, как правило, обладают более высокими показателями механических свойств, но недостаточной для применения в регенеративных методах скоростью биорезорбции, брушитовые цементы – значительно быстрее резорбируются в организме человека, но обладают низкими показателями механических свойств. Отсюда возможны два подхода для создания КТИ: на основе апатитовых цементов – повышать их биорезорбцию, или же на основе брушитовых – повышать показатели их механических свойств.

В настоящей работе представлены результаты исследований механических свойств, фазового состава, микроструктуры брушитового цемента на основе  $\beta$ -трехкальциевого фосфата в зависимости от дисперсности исходных компонентов и способа затворения цементной пасты. Для повышения механических свойств цемента и стабилизации кислотности использовали наполнитель – керамические гранулы из 6%-ного карбонат-замещенного гидроксипатита (КГА) сферической формы [7]. Получены цементы, прочность при сжатии которых до 10 МПа спустя 10 суток после схватывания, значение pH в первый час после схватывания – 5,0-6,3.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 15-08-06860-а.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Porter J.R. et al., Bone Tissue Engineering: A Review in Bone Biomimetics and Drug Delivery Strategies // American Institute of Chemical Engineers Biotechnol. Prog. 2009. Т. 25. С. 1539–1560.
2. Woodard J.R., Hilldore A.J. et al. The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity // Biomaterials. 2007. Т. 28. С. 45–54.
3. Klawitter J.J., Bagwell J.G., Weinstein A.M., and Sauer B.W. An evaluation of bone growth into porous high-density polyethylene // J. Biomed. Mater. Res. 1976. Т. 10, № 2. С. 311-323.
4. Egli P.S., Mueller W., Schenk R.K. Porous hydroxyapatite and tricalcium phosphate cylinders with two different pore size ranges implanted in the cancellous bone of rabbits. A comparative histomorphometric and histologic study of bony ingrowth and implant substitution // Clin. Orth. Rel. Res. 1988. Т. 232. С. 127-138.
5. Баринов С.М., Комлев В.С. Кальцийфосфатные костные цементы (обзор). Часть 1. Вяжущие системы. // Материаловедение. 2014. № 1. С. 33-39.
6. Баринов С.М., Комлев В.С. Кальцийфосфатные костные цементы (обзор). Часть 2. Композиты и применение в медицине // Материаловедение. 2014. № 2. С. 35-45.
7. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н. и др. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксипатитовой керамике на ее поведение *in vivo* // Неорг. Матер. 2009. Т. 45, № 3. С. 373-378.

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ СЕРЕБРА В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА**

Широкова Л.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
лаборатория химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров,  
Москва, Россия  
E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Методы синтеза наночастиц металлов при восстановлении ионов металлов непосредственно в полимерных матрицах под действием излучений высоких энергий привлекают большой интерес исследователей. Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обуславливает выбор полисахарида КМХ в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц серебра.

Радиационно-химическое восстановление наночастиц из ионов серебра осуществляли непосредственно в матрице КМХ (степень карбоксиметилирования 1.0) с использованием  $\gamma$ -облучения. Установлено, что исходная концентрация раствора КМХ и ионов серебра, а также доза  $\gamma$ -облучения (2–10 кГр) оказывает существенное влияние на размер и форму образующихся наночастиц серебра, наличие которых подтверждали с использованием УФ-Вид-спектроскопии и ПЭМ.

На рис. 1 представлены электронные спектры продуктов радиолитического восстановления водных растворов КМХ в различной концентрации при постоянной концентрации  $\text{AgNO}_3$ . Увеличение концентрации КМХ, помимо усиления роли диффузионного фактора, сопровождалось повышением доли связанных полимером ионов серебра. Это существенно замедляло процессы формирования кластеров (рис. 1, 3 и 4). При использовании более низких концентраций менее 0.1 мас. % стабилизирующий эффект полимера значительно снижался, так, в частности, при концентрации 0.05 мас. % образование наночастиц серебра не наблюдалось (рис. 1, 1).

При радиационно-химическом восстановлении ионов серебра в водном растворе 2.0 мас. % КМХ и 15.6 мМ  $\text{AgNO}_3$  (в растворе КМХ) происходило резкое увеличение вязкости раствора и образование гелей, что, вероятно, связано с формированием специфических координационных поперечных сшивок между линейными макромолекулами КМХ, где в роли координационно-сшивающего агента выступают ионы серебра (рис. 1, 4).

В случае  $\gamma$ -облучения ионов серебра в 0.5 мас. % КМХ наблюдалось повышение интенсивности оптического поглощения раствора и заметное изменение в структуре спектра (рис. 1, 2). При действии  $\gamma$ -облучения в электронном спектре системы наблюдали появление широкой полосы поглощения в области 300–500 нм. Форма этой полосы поглощения изменялась при дальнейшем увеличении дозы облучения. Это свидетельствует о том, что в данной области поглощения представлено сочетание оптических полос, характерных для промежуточных кластеров серебра. При этом происходило постепенное исчезновение полосы с максимумом при 275 нм (кластеры  $\text{Ag}_4^{2+}$ ) и появление отчетливой полосы с максимумом при 290 нм (кластеры  $\text{Ag}_8^{2+}$ ). Кроме того, на этой стадии радиационно-химического восстановления ионов серебра отчетливо проявлялись полосы с максимумом при 360–370 нм и 480–510 нм ( $\text{Ag}_n$ -олигомерные кластеры), принадлежащие квазиметаллическим частицам серебра. Далее рост интенсивности поглощения квазиметаллических частиц сопровождался постепенным исчезновением полосы поглощения с максимумом при 290 нм. При этом также происходило постепенное смещение полосы поглощения квазичастиц к 390–420 нм и дальнейший рост интенсивности этой полосы, которая обусловлена поглощением наночастиц серебра, возникающих на заключительной стадии агрегации промежуточных кластеров. Смещение оптической полосы квазиметаллических частиц вызвано трансформацией их в частицы с металлическими свойствами (наночастицы серебра).



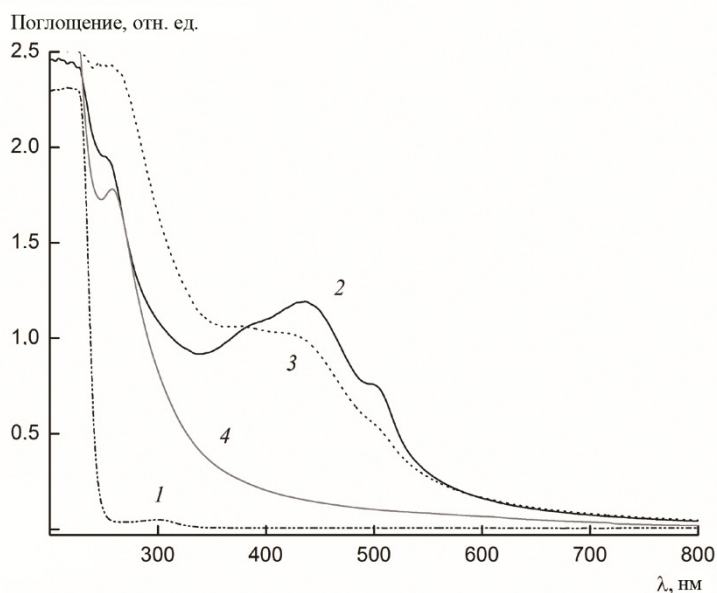


Рис. 1. Электронные спектры водных растворов, содержащих КМХ в концентрации 0.05 мас. % (1), 0.5 мас. % (2), 1.0 мас. % (3) и 2.0 мас. % (4), 7.8 мМ  $\text{AgNO}_3$  и 0.05 мл изопропилового спирта, полученные в 1 сутки после  $\gamma$ -радиолиза при поглощенной дозе 2 кГр

По мере увеличения дозы облучения от 2 до 10 кГр происходило повышение интенсивности оптического поглощения в области  $\lambda_{\text{макс}}$  (420 нм) и заметное изменение в структуре спектра. Установлено, что даже при малых дозах облучения в наносистеме из раствора КМХ с концентрацией 0.5 мас. % в течение месяца в темноте после  $\gamma$ -облучения в системе наблюдался рост интенсивности полосы поглощения с максимумом при 420 нм, который можно отнести к наноразмерным частицам серебра. Такое поведение наночастиц серебра было отмечено ранее и объяснялось тем, что образовавшаяся коллоидно-металлическая фаза катализирует последующее восстановление ионов металла. Согласно данным ПЭМ, размер наночастиц в наносистеме из раствора КМХ с концентрацией 0.5 мас. % находился в интервале 1–5 нм.

В опытах *in vitro* установлено, что созданные коллоидные растворы наночастиц серебра и биodeградируемые пленочные наноматериалы проявляют выраженную концентрационнозависимую бактерицидную активность по отношению к штаммам как грамположительных *Staphylococcus aureus*, так и грамотрицательных *Salmonella tythimurium* бактерий [1].

Такие металл-полимерные нанокомпозиты могут найти применение в медицине, в биотехнологии, а также в пищевой промышленности и в производстве косметики.

**Благодарность.** Автор выражает признательность научным руководителям в.н.с., к.х.н. Александровой Валентине Андреевне и г.н.с., д.х.н. Бондаренко Галине Николаевне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. АЛЕКСАНДРОВА В.А., ШИРОКОВА Л.Н. 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.

**СЕКЦИЯ 5. НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ.**

**STUDY OF PHASE TRANSITION IN RH-DOPED FePt THIN FILMS**

Kamzin A.S.<sup>1</sup>, Ishio S.<sup>2</sup>, Hasegawa T.<sup>2</sup>, Valiullin A.A.<sup>3</sup>, Ganeev V.R.<sup>3</sup>, Tagirov L.R.<sup>3</sup>, Zaripova L.D.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Akita University, 1-1 Gakuen-machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan

<sup>3</sup>Kazan Federal University, Kazan, 420008, Republic of Tatarstan, Russia

fess98@rambler.ru

Bit-patterned media (BPM), which consist of ferromagnetic (FM) nanodots regularly arranged in a nonmagnetic matrix, are a promising candidate to replace continuous film media for ultrahigh density magnetic recording. For the fabrication of BPM, lithographic patterning, chemical methods, and flat patterning methods that modify the physical properties of films while maintaining a smooth, flat surface, have been proposed. An  $L1_0$  (CuAu I type) FePt alloy, which features a face-centered tetragonal (fct) structure ( $a=b < c$ ), has a high magnetocrystalline anisotropy ( $K_u \approx 7.0 \times 10^7$  erg / cm<sup>3</sup>) owing to the atomic arrangement of alternating Fe and Pt layers along the [001] c axis. The large  $K_u$  value is suitable for BPM because of its implied good thermal stability [1]. By substituting Rh for Pt in the equiatomic alloy, the  $L1_0$  phase is stabilized. The FePt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> bulk alloy with  $x < 0.8$  has the  $L1_0$  structure, and it exhibits three different magnetic phase transitions depending on the temperature: (1) a second-order ferromagnetic (FM)-paramagnetic (PM) transition ( $0 < x < 0.19$ ), (2) a first-order antiferromagnetic (AF)-FM transition ( $0.19 < x < 0.28$ ), and (3) a first-order AF-PM transition ( $0.28 < x < 0.80$ ) [2,3]. The physical properties of a thin film frequently differ from the bulk behavior due to dimensionality effects.

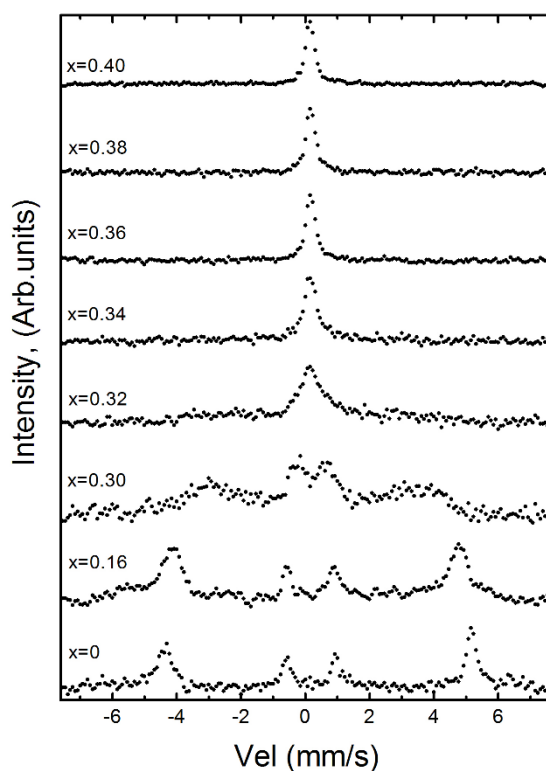


Fig.1 CEMS spectra of Fe<sub>50</sub>(Pt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>)<sub>50</sub> films.

In this work, we report the magnetic properties of a thin [001]-oriented  $L1_0$  FePtRh film ( $t_{\text{FePtRh}} = 20$  nm) and the FM-PM transition. FePt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> films were deposited onto MgO(100) single crystal substrate by a magnetron sputtering method. The composition ( $x$ ) of the FePt<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub> films was controlled by changing the Rh thickness ( $t_{\text{Rh}}$ ). An energy dispersive X-ray spectroscopy, a transmission electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), a vibrating sample magnetometer (VSM), a supercon-

ducting quantum interference device (SQUID) magnetometer, an X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) and Conversion Electrons Mossbauer Spectroscopy (CEMS) (Fig. 1) were used for studying film properties. The temperature variation of the hyperfine field was investigated in the films in range  $0 < x < 0.40$ .

[001]-oriented L10 FePt $_{1-x}$ Rh $_x$  films with a degree of long-range chemical order parameter of  $S \approx 0.83$  were prepared. At room temperature, the films with  $0 < x < 0.32$  showed ferromagnetism ( $800 \leq M_s \leq 1100$  emu / cm $^3$ ) with a high magneto-crystalline anisotropy, and the films with  $0.34 \leq x \leq 0.40$  were in a paramagnetic (PM) phase (Fig. 2). At  $x = 0.32$ ,  $M_s$  were about 500 emu / cm $^3$ .

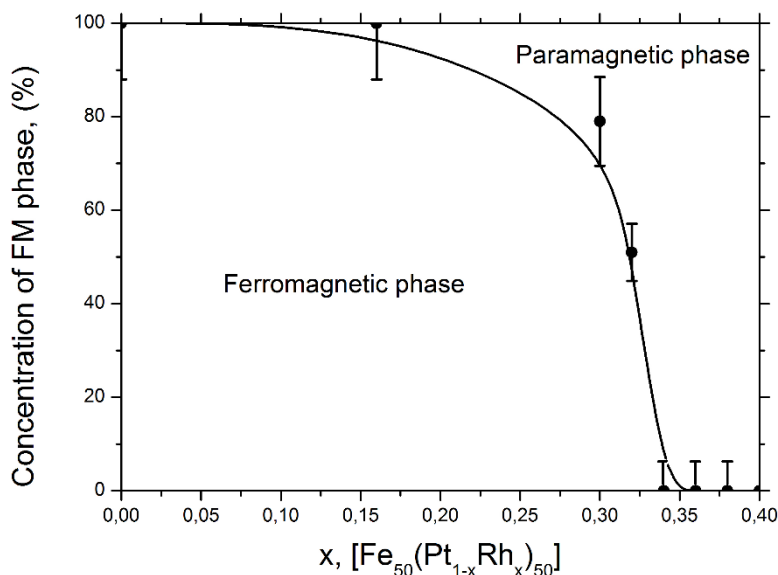


Fig. 2 Concentration of FM phase in Fe $_{50}$ (Pt $_{1-x}$ Rh $_x$ ) $_{50}$  thin films.

This materials system has enough thermal stability for future use in high-density magnetic storage media, and its  $K_u$  can be controlled easily by changing  $x$ .

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 14-02-91151 GFEN\_a).

#### LITERATURE

1. Menshikov A.Z., Antropov V.P., Gasnikova G.P., Dorofeyev Yu.A., Kazantsev V.A. JMMM, 1987, 65, 159-166.
2. Hasegawa T., Miyahara J., Narisawa T., Ishio S., Yamane H., Kondo Y., Ariake J., Mitani S., Sakuraba Y. and Takanashi K. J. Appl. Phys., 2009, 106, 103928
3. Yuasa S., Miyajima H. and Otani Y. J. Phys. Soc. Jpn, 1994, 63, 3129.

#### INFLUENCE OF ADDITIONAL ELEMENTS (AL, O, AND N) ON THE PROPERTIES OF FECo FILM STRUCTURES

Kamzin A. S.<sup>1</sup>, Fulin Wei<sup>2</sup>, Ganeev V.R.<sup>3</sup>, Valiullin A.A.<sup>3</sup>, Jiangwei Cao<sup>2</sup>, Jianmin Bai<sup>2</sup>, L.D.Zaripova<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of the Ministry of Education, Research Institute of Magnetic Materials, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China

<sup>2</sup>Ioffe Physico-Technical Institute of RAS, St. Petersburg 194021, Russia

<sup>3</sup>Kazan Federal University, Kazan, Tatarstan, 420008 Russia

corvinuz@mail.ru

Soft magnetic thin films as Fe $_{100-x}$ Co $_x$  at  $X$  around 30 have saturation magnetic flux density ( $B_s$ ) more than 2.4T has been used to fabricate inductor devices in communication apparatus, electrical power and computers. However, the coercivity of FeCo alloy films prepared by a conventional sputtering method is quite high 50-100 Oe and such films are not suitable to be used as a magnetic core of inductor. Therefore, it is necessary to find out a method to prepare FeCo films with good soft magnetic properties and high  $B_s$ . One way to get good soft magnetic properties of FeCo films is adding the third element, such as N, C to FeCo alloy films.

In this paper were studied effects of adding Al, O or/and N, influence of film thickness and annealing temperature on structure and magnetic properties of FeCo films.

The FeCoAlON thin films were fabricated by reactive RF magnetron sputtering of a 6-in Fe $_{70}$ Co $_{30}$  alloy disk covered with 12 pieces of Al $_{2}$ O $_3$  (10×10×2 mm $^2$ ) chips. The sputtering gas was a mixture of Ar+N $_2$ . The background pressure in the

chamber was below  $5.0 \times 10^{-7}$  Torr and depositing pressure was 4 mTorr. The sputtering power density was 14.2 W/in<sup>2</sup>. A DC magnetic field of 1500 Oe was utilized to induce a uniaxial anisotropy.

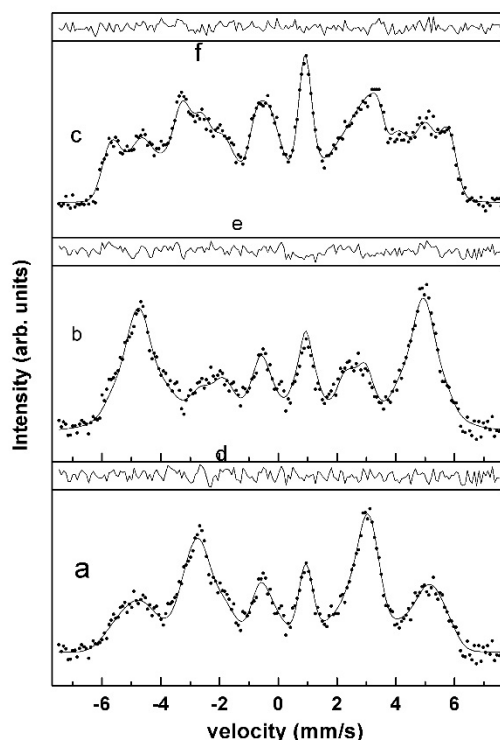


Fig. 1. Mössbauer spectra FeCoAlON thick films (a) 55 nm, (b) 320 nm and (c) 550 nm. Curves (d, e, f) is the deviation from the experimental model spectra.

The magnetic properties of the films were measured using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The film structures were identified by X-ray diffraction (XRD) with Cu K $\alpha$  radiation. The magnetic structure was measured by Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) with <sup>57</sup>Fe at room temperature. The magnetic domain structure was observed using Magnetic Force Microscopy (MFM).

Analysis of anisotropy of FeCoAlON films shown that if the film thickness smaller than 55nm, the magnetization vector lay in film plane. As the film thickness increased to 210 nm, there was a fine irregular dense stripe domain, but it was not continuation in length direction. With a further increasing of the film thickness, the clear and regular stripe domain structure formed, and the width of stripe became wide.

Mössbauer study of the properties of the films on the annealing temperature, held to 300 °C, showed a complex dependence of the film properties of the duration and the annealing temperature.

### PROPERTIES OF (Na,K)NBO<sub>3</sub> NANOFIBERS WITH ERBIUM ADDITIVE

Markova N.P., Kirienco D.A.

Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia  
*khomlyk@mail.ru*

Ferroelectric NKN (sodium potassium niobate Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>) was patented as a biocompatible material for implants [1].

In this work, we have obtained NKN nanofibers with the addition of erbium by means of electrospinning in a manner similar to that described in [1]. Electrospinning is a simple and inexpensive method for producing fibers of submicron and nanometer diameter. The formation of nanofibers occurs in an electrostatic field in the jet of polymer solution or polymer melt. The ensuing nanofibers are then dried and heat treated.

To prepare NKN precursor solution by the sol-gel method, sodium NaO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> and potassium KO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O acetates were mixed in 2-methoxyethanol at room temperature and stirred for 1 h to achieve a clear and transparent solution. Niobium

ethoxide  $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$  and erbium nitrate pentahydrate  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  were dissolved at room temperature in acetyl acetone (used as a chelating agent), stirred for 1 h, then added to the Na/K precursor solution, and continued stirring for 24 h in a closed cap glass ware. Polyvinylpyrrolidone (PVP) was added to the precursor mixture to prepare the solution for electrospinning.

Viscous polymer jet was ejected from a syringe pump NE-300 that feeds the PVP/NKN solution at a constant rate an electric field 1.2 kV/cm between metallic needle and aluminum foil.

The diameter of synthesized fibers ranges in a diapason of 1.3-1.7 microns.

Beadfree nanofibers mat was collected from the surface of the collector, annealed in the vacuum oven OTF-1200X. Annealing parameters were chosen experimentally. The purpose of annealing is the burning of PVP (polymer binder vaporization) and fiber crystallization. The diameter of fibers after annealing varies between 600 nm to 1  $\mu\text{m}$ .

The fiber images obtained with an electron microscope HITACHI SU1510 are shown in figure 1.

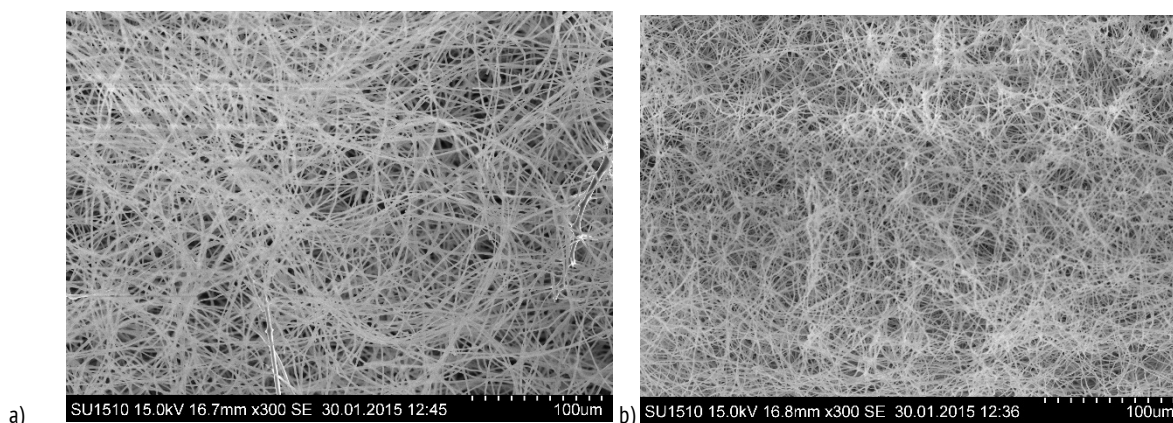


Figure 1 - NKN nanofibers before annealing (a); after annealing (b) - magnification is x300.

Unpolarized backscattered Raman spectra of NKN fibers with erbium additive were recorded at room temperature using a spectrometr Nicolet Almega XR at wavelength 532 nm with a power of 15 mW and at 785 nm with a power of 300 mW.

A broad peak in the spectrum appears after annealing (figure 2, b) which can be attributed to the presence of luminescence in the green spectral region. Upon irradiation with a red laser (wavelength 785 nm), the luminescence was not observed.

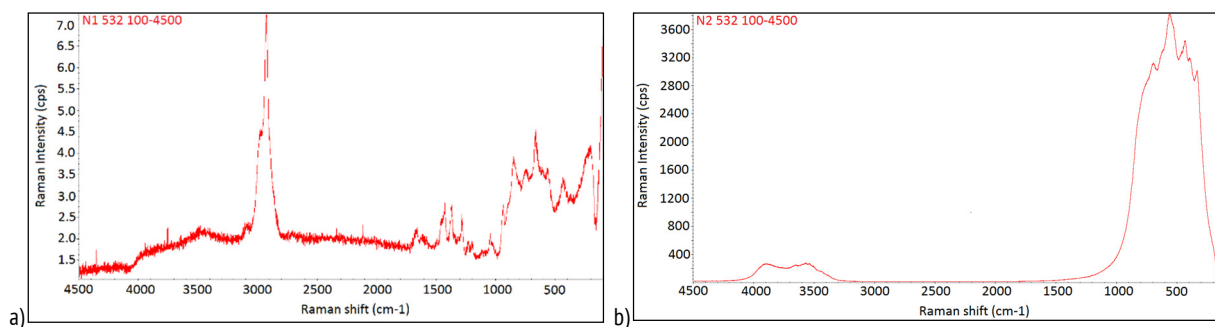


Figure 2 - Raman spectra of NKN:Er fibers before (a) and after (b) annealing.

XRD pattern of NKN:Er fibers (figure 3) was obtained using a Siemens D-5000 diffractometer with  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation. The pattern indicates the presence of NKN ( $\text{K}_0.3\text{Na}_0.7\text{NbO}_3$ ) and potassium niobate ( $\text{K}_6\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ) phases. Erbium in small concentrations can not be detected by XRD. In order to obtain a more stoichiometric composition, further refinement of annealing conditions is required.

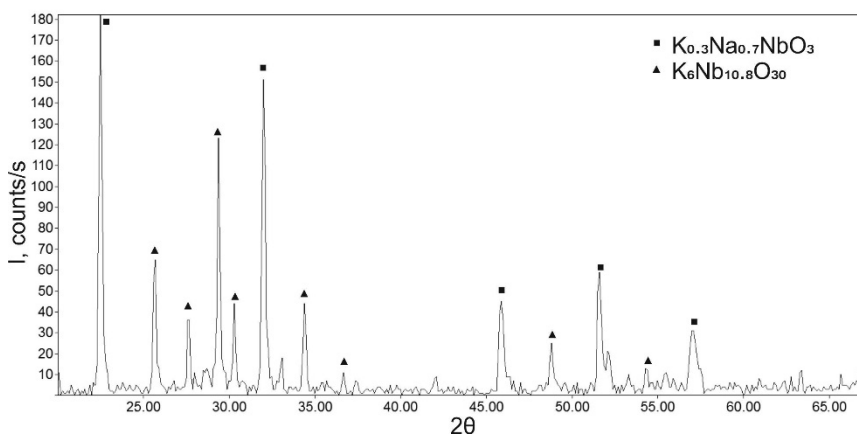


Figure 3. XRD pattern of NKN:Er fibers.

In conclusion, biocompatible NKN fibers 0.6 -1 μm in diameter with the erbium additive are obtained, and luminescence is observed in these fibers in the green spectrum region.

This work was supported by the RF Ministry of Education and Science as a base part of state program no. 2014/154 in the scientific field, project no. 1426.

REFERENCES

1. Jalalian A., Grishin A. M. Applied physics letters, 2012, 100, 012904.

**MEASUREMENTS OF MAGNETIC PROPERTIES OF MAGNETIC FLUIDS**

Tantsyura A.O., Storozhenko A.M., Shabanova I.A.

Southwest State University, Kursk, Russia

storogenko\_s@mail.ru

Magnetic fluids are magnetic colloids, in which solid ferromagnet or ferrimagnet particles have a characteristic dimension of  $d \sim 10$  nm [1]. The main magnetic characteristics of magnetic fluids are initial magnetic susceptibility and saturation magnetization. There is a variety of standard methods that can be used to get a magnetization curve of a ferrofluid. Among them, there is ballistic method, which is described in detail in [2]. The measuring region of the experimental setup is schematically shown in Fig. 1.

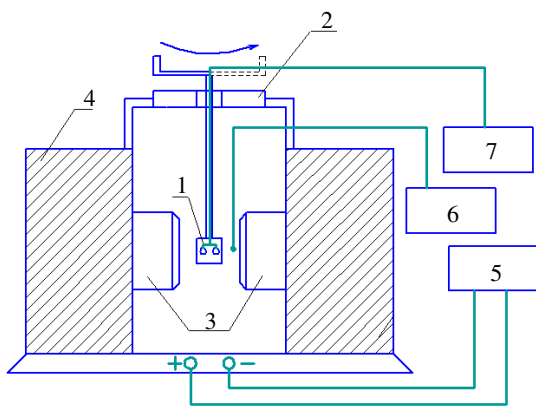


Fig. 1

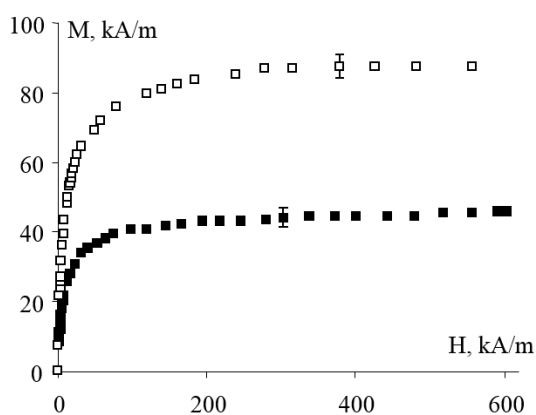


Fig. 2

The measuring cell 1, which includes capsule with magnetic fluid and two inductive coils, is fixed on the movable tripod 2. Magnetic field is created by two poles 3 of electromagnet 4 connected with power supply unit 5. Magnetic field is homogenous and its strength is measured by Hall detector connected with teslameter 6. When measuring cell rotates, microwave meter 7 measures the change of magnetic flux. Magnetization of magnetic fluid is calculated using the expression

$$M = 2\Delta\Phi / \pi\mu_0 d 2NK(1-N),$$

where  $M$  is magnetization,  $\Delta\Phi$  is magnetic flux change,  $\mu_0$  is magnetic constant,  $d$  is diameter of capsule with magnetic fluid,  $NK$  is a number of turns in the inductive coils,  $N$  is demagnetizing factor. The accuracy of this method is about 95%.

Using this experimental setup, we got dependences of magnetic fluids magnetization on external magnetic field strength – see Fig. 2. Based on analysis of magnetization curve  $M(H)$ , magnetogranulometric method [3] allows to estimate parameters of magnetic nanoparticles in magnetic fluid. These results are presented in Table 1.

Table 1

Sample	$\rho$ , kg/m <sup>3</sup>	$\phi$ , %	$\chi$	$M_s$ , kA/m	$m^* \text{max} \cdot 10^{19}$ , A·m <sup>2</sup>	$m^* \text{min} \cdot 10^{19}$ , A·m <sup>2</sup>	$d_{\text{max}}$ , nm	$d_{\text{min}}$ , nm
MF-1	1315	11.6	3.4	45.8	7.52	2.74	14.6	10.4
MF-2	1852	23.7	6.8	89.6	7.59	2.63	14.5	10.1

Here  $\rho$  is the density,  $\phi$  is the volume concentration of the solid phase,  $\chi$  is the initial magnetic susceptibility,  $M_s$  is the saturation magnetization,  $m^*$  is the magnetic moment of nanoparticle,  $d$  is diameter of magnetic nanoparticle. These results are in a good agreement with data described in [3].

This work is supported by the Scholarship of the President of Russian Federation.

#### REFERENCES

1. R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* / Cambridge Univ. Press, New York, 1985.
2. V. M. Polunin, *Acoustical Properties of Nanodispersed Magnetic Liquids* / Fizmatlit, Moscow, 2012.
3. Pshenichnikov A.F., Mekhonoshin V.V., Lebedev A.V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996. Vol. 161. pp. 94-162.

### ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Алексеевко А.А.<sup>1</sup>, Гутерман В.Е.<sup>1</sup>, Волочаев В.А.<sup>1</sup>, Федоренко А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Химический факультет Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>НИИ нейрокибернетики им. А.Б. Когана Южного федерального университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

an-an-alekseenko@yandex.ru

На сегодняшний день наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью рассматриваются в качестве наилучших каталитически активных материалов для низкотемпературных топливных элементов.

Методы синтеза в жидкой фазе с использованием восстанавливающих агентов дают широкую возможность влиять на характеристики получаемых катализаторов посредством варьирования различных параметров, таких как: состав раствора, температура, наличие поверхностно-активных и стабилизирующих веществ, pH раствора, природа и концентрация восстановителя [1]. Несмотря на большое количество публикаций, описывающих применение того или иного восстановителя для получения Pt/C материалов, однозначного выбора оптимальной методики до сих пор не сделано. В этой связи сравнительный анализ структурных и каталитических характеристик Pt/C материалов, получаемых разными методами, по-прежнему актуален.

Задачами исследования являются: подбор и оптимизация способа синтеза Pt/C катализаторов в рамках методики химического восстановления, изучение их микроструктуры, определение электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) и удельной активности.

Синтез Pt/C катализаторов проводили посредством химического восстановления прекурсора Pt (IV). Расчетная массовая доля Pt в синтезируемых материалах - 20%. В качестве восстанавливающих агентов использовали формальдегид, боргидрид натрия, этиленгликоль и муравьиную кислоту. В качестве углеродного носителя - графитизированную углеродную сажу Vulcan XC-72, площадь поверхности ~ 270 м<sup>2</sup>/г.



Таблица 1 - Некоторые характеристики, полученных Pt/C материалов

Наименование образца	Массовая доля Pt, %	Средний размер кристаллитов Pt, нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> *гPt-1	Восстановитель
Ф	18	1,4	146	Формальдегид
ЭГ	19	2,0	99	Этиленгликоль
МК	17	4,9	54	Муравьиная кислота
БГ	19	5,5	37	Боргидрид натрия

Массовую долю Pt в образцах определяли методом термогравиметрии по массе остатка после сжигания (800°C, 40 минут). Расчет среднего размера кристаллитов проводили по результатам рентгенографии для характерного отражения 111 с использованием формулы Шеррера [2]. ЭХАП платины в катализаторе определяли по количеству электричества, затраченному на электрохимическую десорбцию атомарного водорода, адсорбированного в процессе регистрации 2й циклической вольтамперограммы при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, как это описано в [3].

Рентгенограммы электрокатализаторов, полученных химическим восстановлением платины с использованием разных восстановителей (рис. 1-А), имеют вид, характерный для Pt/C материалов. Уширение рефлексов платины, обусловленное малым размером кристаллитов [4] наиболее велико, а средний диаметр кристаллитов, соответственно, минимален в случае ЭГ и Ф материалов (табл. 1). Применение в качестве восстановителя боргидрида натрия (образцы БГ) и муравьиной кислоты (образцы МК) привело к формированию сравнительно крупных кристаллитов Pt (табл. 1)

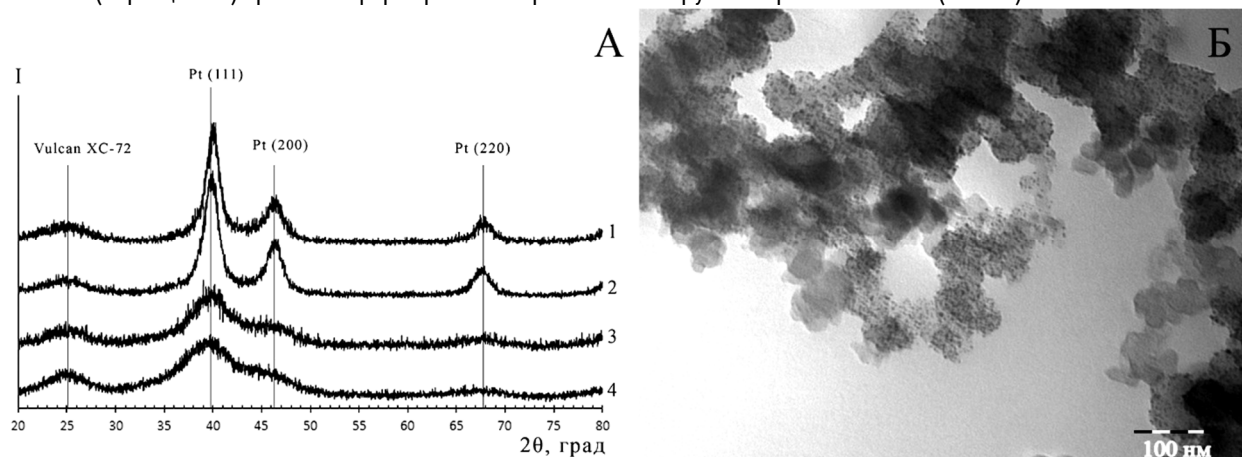


Рисунок 1 - А - Рентгенограммы образцов, полученных с использованием различных восстановителей: 1 – МК, 2 – БГ, 3 – ЭГ, 4 - Ф. Б - Фотография просвечивающей электронной микроскопии для образца ЭГ. Ускоряющее напряжение 120 кВ.

Проведенные вольтамперометрические измерения показали, что с учетом различий в фактической загрузке платины значения ЭХАП в целом коррелируют с размером наночастиц (табл. 1). Так, наибольшую ЭХАП – 146 м<sup>2</sup>/г(Pt) имеет образец Ф с минимальным размером кристаллитов. Наименьшие значения ЭХАП характерны для образцов БГ и МК, у которых большой размер кристаллитов (4,9 - 5,5 нм) сочетается с относительно высоким – около 20% масс. содержанием платины.

В результате работы определены оптимальные способы синтеза Pt/C, позволяющие получить катализаторы с очень высокими значениями ЭХАП (более 100 м<sup>2</sup>/г(Pt)). На основе разработанных методик предполагается изучить влияние состава газовой атмосферы на зарождение и рост наночастиц металла, а также оценить возможность использования промежуточного носителя для первоначального формирования наночастиц платины на активных центрах его поверхности. Разработанные способы синтеза также будут использованы для получения Pt-M/C материалов со структурой биметаллических наночастиц «оболочка-ядро».

## ЛИТЕРАТУРА

- Беленов С.В., Гутерман В.Е. Альтернативная энергетика и экология, 2011, 9, 105–110.
- Guterman V.E., Lastovina T.A., Belenov S.V. et al. J. of Solid State Electrochem., 2014, V. 18, P. 1307–1317.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОИАНИЛИНОМ

Аносова И.В.

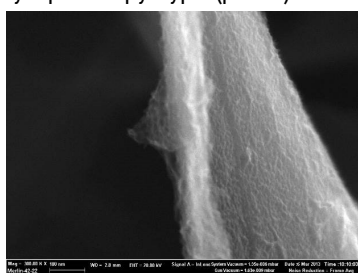
Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия

anosowa\_i\_w@mail.ru

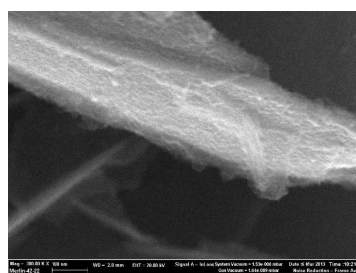
Модифицирование углеродных нанотрубок (УНТ) полианилином позволяет получить композиционные материалы с высокими и стабильными показателями электропроводности и емкости двойного электрического слоя. Сочетание графена с полианилином (ПАНИ) позволяет увеличить проводимость и механическую прочность, что открывает возможность использования гибридного материала ПАНИ/графен в суперконденсаторах. Для получения композитов ПАНИ/УНТ, ПАНИ/графен используют методы химической [1–2] и электрохимической полимеризации [3–4].

В работе представлены результаты исследования свойств углеродных нанотрубок и многослойного окисленного графена (МГО), модифицированных полианилином. В проведенном исследовании композиционные материалы были получены методом окислительной полимеризации. Осаждение полианилина проводили на поверхность нативных и окисленных углеродных нанотрубок «Таунит-М» ( $d = 8 \div 15$  нм,  $l = 2$   $\mu$ м;  $S_{уд} = 300 \div 320$  м<sup>2</sup>/г), на поверхность многослойного окисленного графена. МГО характеризуется чешуйчатой структурой, средняя толщина отдельных структурных единиц составляет около 5 нм. Чешуйки содержат на периферии графеновых слоев окисные группы, которые формируются в процессе получения МГО из графита. Для получения стабильной водной дисперсии МГО в виде не агломерированных чешуек требуется добавка поверхностно-активных веществ и обработка ультразвуком или другим диспергирующим устройством.

Кислородсодержащие группы на поверхности графеновых слоев улучшают совместимость этого материала со многими полимерами, в том числе с макромолекулами полианилина, которые формируют на поверхности МГО относительно однородный слой гранулярной структуры (рис. 1).



А)



Б)

Рисунок 1 - SEM-изображения композитов ПАНИ/МГО, полученных без добавления диспергатора (а) и с диспергатором HF (б)

Для синтезированных образцов были определены значения удельного электрического сопротивления и удельной электрической емкости. Снижение электропроводности при значительных величинах степени функционализации (Df) поверхности УНТ карбоксильными группами можно объяснить усилением взаимодействия углеродных нанотрубок с полианилином и сопровождающим его ослаблением взаимодействия отдельных УНТ друг с другом (таблица 1). При этом фрагменты перколяционной сетки оказываются изолированными друг от друга прослойками из менее электропроводного полианилина.

При проведении окислительной полимеризации анилина при начальном значении  $pH=1$  неглубокая предварительная функционализация УНТ  $COOH$ -группами способствует улучшению емкостных свойств композитов (таблица 1). Материалы на основе модифицированных полианилином УНТ с низкой степенью функционализации  $COOH$ -группами (0,33 ммоль/г) показывают наилучшие емкостные свойства. Однако и остальные композиты ПАНИ/УНТ характеризуются стабильно высокими значениями электроемкости, сохраняющимися в течение не менее 100 циклов заряда-разряда.

При модифицировании поверхности УНТ «Таунит-М» в менее кислой среде ( $pH=2$ ) наилучшие емкостные свойства показывает материал с использованием нефункционализированных УНТ (таблица 1). Композитный материал ПАНИ/УНТ «Таунит-М» со средним значением степени предварительной функционализации УНТ (0,65 ммоль/г) характеризуется наименьшим значением емкости.

Таблица 1 - Удельное электросопротивление и электроемкость ПАНИ и его композитов с УНТ с различными степенями функционализации при начальном значении pH реакционной смеси, равном 1 и 2

Материал	pH	Df, ммоль/г	Удельное электросопротивление, Ом·см	Удельная электроемкость, Ф/г
ПАНИ + «Таунит-М»	1	0	5,8	162
		0,33	2,5	191
		0,54	4,1	164
		1,3	2,9	164,7
	2	0	1,93	150
		0,65	0,25	63
		1,245	1,56	128

Композиты ПАНИ/МГО с более высоким содержанием нанокремниевых компонентов характеризуются хорошей электропроводностью, наличие ПАВ в реакционной смеси при их синтезе практически не сказывается на величине удельного электрического сопротивления (таблица 2). Однако при получении материалов с меньшим содержанием МГО, введение диспергатора НФ способствует улучшению проводящих свойств.

Согласно данным, представленным в таблице 2, наличие МГО в реакционной массе способствует снижению доли процессов образования побочных олигомерных продуктов окислительной полимеризации и увеличению выхода полианилина. Введение ПАВ сказывается на эффективности протекания данного процесса лишь при невысоком содержании темплат (МГО) в реакционной массе.

Таблица 2 - Выход полианилина в реакциях окислительной полимеризации (в % от теоретически возможного) и удельное электрическое сопротивление полученных композиционных материалов

Содержание МГО, г/л	Диспергатор	Выход ПАНИ от теоретически возможного, %	Удельное электрическое сопротивление, Ом·см
1,0	-	12,96	3,6
2,5		40,48	0,45
1,0	НФ	20,72	1,2
2,5		41,37	0,45

Анализ приведенных данных показывает перспективность использования композитов ПАНИ/УНТ, ПАНИ/графен в качестве электродных материалов. Однако закономерности самого процесса модифицирования изучены не в достаточной степени.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Sharma, A.K. Solvent tuned PANI-CNT composites as advanced electrode materials for supercapacitor application / A.K. Sharma, Y. Sharma, R. Malhotra, J.K. Sharma // *Advanced Materials Letters*. – 2012. – Vol. 3. – P. 82–86.
- Liu, H. Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications / H. Liu, Y. Wang, X. Gou, T. Qi, J. Yang, Y. Ding // *Materials Science and Engineering B*. – 2013. – Vol. 178. – P. 293–298.
- Huang, J.-E. Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films / J.-E. Huang, X.-H. Li, J.-C. Xu, H.-L. Li // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 2731–2736.
- Zhang, Q. Electropolymerization of graphene oxide/polyaniline composite for high-performance supercapacitor / Q. Zhang, Y. Li, Y. Feng, W. Feng // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 90. – P. 95–100.

### СТАБИЛЬНОСТЬ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия  
 anokhin.evgeny@gmail.com

Наночастицы гексаферрита стронция SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> имеют сильно анизотропную пластинчатую форму и характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента. Кроме того, гексаферриты отличаются высокой химической и термической стабильностью, что особенно важно для материалов с размерами частиц в нанометровом диапазоне. Использование магнитных жидкостей на основе таких частиц

перспективно в медицине для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

Стабильные коллоидные растворы наночастиц гексаферрита стронция получены методом растворения стеклокерамического прекурсора, изготовленного термостратализацией в стекле в системе  $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-B}_2\text{O}_3$ . На основе данных растворов получены анизотропные покрытия наночастиц гексаферрита, исследованы их свойства и микроструктура.

По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы обладают пластинчатой формой с диаметром менее 80 и толщиной 5-7 нм. По данным рентгенофазового анализа частицы обладают структурой замещенного гексаферрита стронция. Измерения магнитных данных высушенных порошков показали, что частицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой 2800-5600 Э и намагниченностью насыщения 45-60 э.м.е./г.

Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована методом динамического светорассеивания в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне  $\text{pH} = 1.5\text{--}5$  и концентрации однозарядного электролита до 50 ммоль/л (NaCl).

Длительное воздействие гравитационного поля на коллоидный раствор вблизи границы стабильности ( $\text{pH} = 4.5$ ) приводит к конденсации коллоидных частиц в концентрированную магнитную жидкую фазу, которая долгое время остаётся стабильной. Сопоставление намагниченности насыщения жидкой фазы и чистых частиц гексаферрита этого же состава позволило определить концентрацию частиц в магнитной фазе – она составила 0,74 массовых процента. Полученная жидкость обладает значительными магнитоологическими свойствами.

Поскольку частицы обладают постоянным магнитным моментом, коллоидные растворы чувствительны к наличию внешнего магнитного поля. Так 50% и 95% от величины намагниченности насыщения достигаются при полях 5 и 150 Э соответственно. Анизотропия формы частиц и поворот вслед за линиями магнитного поля приводят к появлению магнитооптического эффекта – зависимости оптического пропускания от величины и направления магнитного поля. Различие оптического пропускания наблюдается в области малых полей вплоть до 4 Э. В переменных магнитных полях магнитооптический эффект наблюдается вплоть до частот величиной 1 кГц.

На основе данных растворов получены анизотропные покрытия наночастиц гексаферрита. При использовании матрицы анодного оксида алюминия в качестве темплата получены наноструктуры, представляющие собой магнитно анизотропные квазиодномерные стержни.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ TiN НА СТРУКТУРУ, ТВЕРДОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА**

Антонов А.А., Артемьев А.А., Соколов Г.Н.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия  
nanomaterial-vstu@yandex.ru

Различные детали машин и инструменты работают в условиях абразивного изнашивания при повышенных до 500 °С температурах. Наплавка рабочих поверхностей промышленными типами износостойких сплавов не позволяет значительно увеличить их ресурс, поэтому разработка новых сплавов для упрочнения быстроизнашиваемых изделий является актуальной задачей. Известно, что модифицирование наплавленного металла путем введения в состав наплавочных материалов наноразмерных частиц тугоплавких химических соединений позволяет повысить его механические свойства. Целью работы является исследование влияния модификатора на основе нитрида титана TiN на структуру, твердость и износостойкость наплавленного дуговым способом металла системы Fe-Cr-Mo-Ni-Ti-C-B.

Использовали модификатор, содержащий микро- и наночастицы TiN, который вводили в состав наполнителя электродной порошковой проволоки в количестве до 0,8 масс. %. Сравнение структур модифицированного сплава с немодифицированным показало, что под воздействием частиц TiN размер структурных составляющих в сплаве уменьшился, а также существенно возросло количество мелких (1...3 мкм) включений неправильной формы (рис.). Установлено, что в центральных областях большинства включений расположены образования размером 300-800 нм округлой и кубической формы, окруженные переходной зоной. Микрорентгеноспектральный анализ включений показал, что вне зависимости от их морфологии в них повышено содержание титана, молибдена и углерода, а в центральной области фиксируется азот. Выявлено,

что процесс модифицирования сплава сопровождается перераспределением в его структуре молибдена, выраженным в обеднении им твердого раствора и участии его в формировании упрочняющих металл фаз.

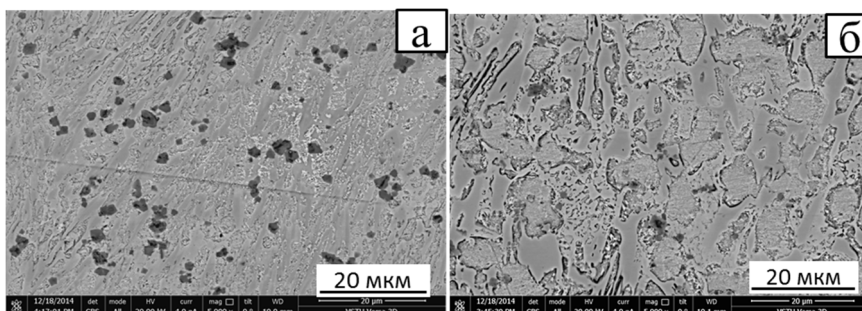


Рисунок – Характерная структура модифицированного (а) и немодифицированного (б) сплавов.

Анализ результатов исследований позволяет сделать вывод, что сохранившиеся от растворения частицы TiN округлой формы из состава модификатора, а также кристаллизовавшиеся из металлического расплава частицы TiN кубической формы становятся зародышами в сварочной ванне, инициируя формирование твердых фаз.

Трансформация структуры наплавленного сплава системы Fe-Cr-Mo-Ni-Ti-C-B под воздействием модификатора обуславливает изменение его механических и эксплуатационных свойств. Твердость сплава увеличивается с 59 до 64 HRC, стойкость к изнашиванию закрепленным абразивом при нормальной температуре возрастает на 14 %, стойкость к изнашиванию через абразивную прослойку (смесь железной окалины и электрокорунда) при температуре 500 °C возрастает на 12 %. Повысить эффективность модификатора при дуговой наплавке позволит его введение в металлический расплав сварочной ванны в составе электронейтральной присадочной проволоки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант №МК-4265.2014.8) и РФФИ (грант №14-08-00868а).

## МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4$ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Анучина М.М.<sup>1</sup>, Панкратов Д.А.<sup>1,2</sup>, Северин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет,  
Институт биологии и химии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru, anuchina\_mariya@mail.ru

В основе традиционных методов синтеза наноразмерных частиц одного из самых востребованных магнетиков - магнетита, лежит соосаждение из водных растворов в присутствии ПАВ солей железа (II) и (III) в соотношении 1 к 2 под действием щелочных реагентов. Несмотря на свою простоту, данный метод не лишен ряда недостатков, в частности, таких как невозможность контроля морфологии и стехиометричности образующихся частиц. В настоящей работе предлагается новый подход к синтезу наночастиц магнетита необходимого размера и состава, посредством контролируемой коррозии металлического железа в водных растворах природного полиэлектролита - гуминовых веществ (ГВ). В работе проведено всестороннее изучение процессов, происходящих в системе "водный раствор ГВ - металлическое железо". Для этого в течение более 30 суток протекания взаимодействия, контролировались такие параметры системы, как pH,  $E_{red/ox}$ , DLS, формальные концентрации ГВ и железа, перманганатная окисляемость растворов. Показано, что по окончании взаимодействия ГВ с металлом (при этом регистрируется резкое обесцвечивание раствора) образуется суспензия наноразмерного магнетита -  $Fe_3O_4$  с размерами частиц от 45 до 90 нм. Состав и свойства железосодержащих наночастиц подтверждены методами ПЭМ, СЭМ, РФА, ТГА, мессбауэровской и колебательной спектроскопии, магнитной восприимчивости, а также охарактеризованы методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Из полученных данных следует, что процесс окисления железа в присутствии ГВ протекает как минимум в две стадии: на первой наблюдается непосредственное взаимодействие ГВ и металла, а на второй, очевидно, протекает обычный процесс коррозии с участием кислорода воздуха.

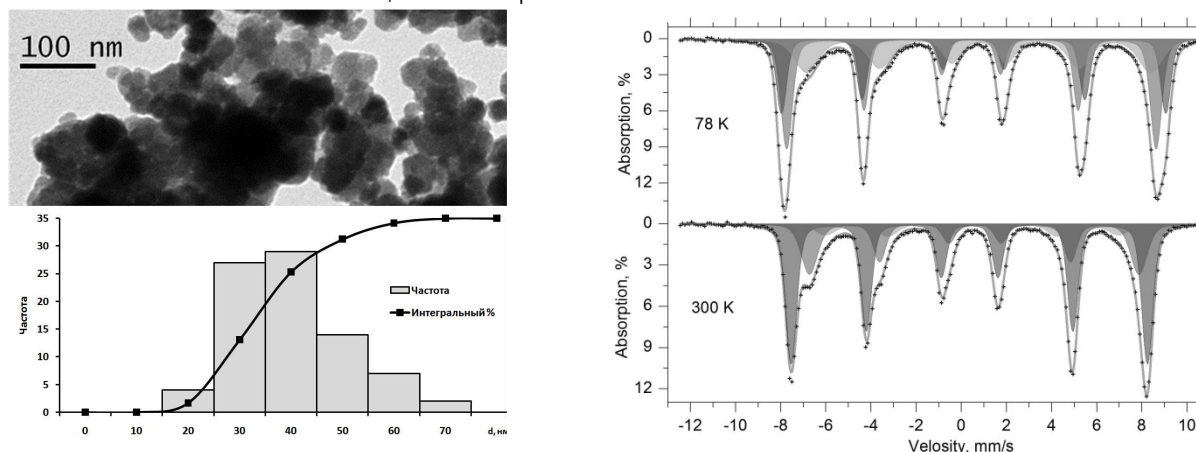


Рисунок 1 - Электронная микроскопия, распределение частиц по размерам и мессбауэровские спектры при различных температурах фракции частиц магнетита полученных из металлического железа под действием ГВ.

Из дополнительных экспериментов следует, что при окислении металлического железа в аналогичных синтезу условиях, но без присутствия ГВ, наблюдается образование только парамагнитного гидроксида железа (III).

Таким образом, показано, что гуминовые вещества выполняют не столько роль стабилизаторов наноразмерных частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , сколько роль активного реагента в окислительно-восстановительных реакциях приводящих к образованию магнетита из металла.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ НАНОЧАСТИЦ $\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ С СЕРОЙ В МОДЕЛЬНОМ РАСПЛАВЕ ЖЕЛЕЗА.

Анучкин С.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
ANC2@yandex.ru

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 взаимодействия НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiN с ПАВ-серой в модельной системе Ni-S (0,0775-0,1750 мас. %). Показали, 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. Настоящая работа является продолжением указанного цикла исследований и целью работы является, во-первых, исследование гетерофазного взаимодействия оксидной НЧТФ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с ПАВ-серой в модельной системе Fe-S и изучение влияния различного содержания ПАВ на адсорбционное взаимодействие, во-вторых, исследование указанного взаимодействия НЧТФ сложной алюмомагниево-шпинели с ПАВ-серой.

Термодинамический анализ. Выбранная в работе система Fe-S хорошо изучена, в которой сера является ПАВ. С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ с серой в работе использовали частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Выбор алюмомагниево-шпинели объясняется, во-первых, попыткой выяснения влияния более сложной кристаллической структуры адсорбента и связанные с этим пустотности, прочности катионно-анионных связей, нестехиометрии, дефектности решетки и т.д. [2] на адсорбцию ПАВ и, во-вторых, влияния возможного изменения межфазных характеристик вновь образованных НЧТФ в результате диссоциации нанопинели. Рассчитали стандартную энергию Гиббса реакций диссоциаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в Fe при 1873K, и значения  $\Delta G^\circ_{1873\text{K}}$  составили 479309 и 34670 Дж/моль, соответственно. Анализ данных показывает, что оксиды могут существовать в расплаве Fe и они лиофобны к этому расплаву.

С помощью термодинамических расчетов проанализировали возможные процессы удаления серы в виде газовых компонентов  $\text{S}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . В исследовании выбрали модельную систему Fe-S с двумя концентрациями серы: 0,0164 мас.%

(1 система) и 0,0693 мас.% (2 система), при содержании кислорода в металле 0,01 мас.%. По уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили значение  $PS_2$ , которое при 1873 К для первой системы составило  $2,16 \cdot 10^{-4}$  Па, а для второй системы -  $3,82 \cdot 10^{-3}$  Па. В связи с присутствием кислорода в расплаве и водорода в газовой фазе (10% объем) рассчитали значение  $PSO_2$  и  $PH_2S$ . Значение  $PSO_2$  при 1873 К для первой системы составило  $1,52 \cdot 10^{-4}$  Па и для второй системы -  $6,09 \cdot 10^{-4}$  Па, а значения  $PH_2S$  для первой системы составило 0,83 Па и для второй системы - 3,52 Па. Это свидетельствует о возможном удалении серы в газовую фазу, что, однако, мало вероятно в условиях эксперимента (см. ниже).

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  $Al_2O_3$  характеризовался следующим составом:  $d_{10} = 25$  нм;  $d_{50} = 51$  нм;  $d_{90} = 83$  нм, 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<sup>2</sup>/г. Форма частиц  $Al_2O_3$  сферическая, а состав характеризовался присутствием  $\delta$  – (50-60 %),  $\theta$  – (10-20 %) и  $\gamma$  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<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц  $d_{ср}$ . (БЭТ) для  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  равны 41 и 65 нм, соответственно.

Введение НЧТФ в жидкий расплав реализовали в виде композиционного материала Fe(97,5%)+НЧТФ(2,5%) (подробно см. [1]). Опыты с модельными сплавами Fe-S(0,0164%) и Fe-S(0,0693%) 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 оС) от 180 до 720 с. в зависимости от опыта. Содержание НЧТФ в расплаве после введения композиционного материала составляло 0,12%.

Результаты опытов и их обсуждение. Всего провели 25 опытов с 6 типами сплавов: Fe-S(0,0164%); Fe-S(0,0693%); Fe-S(0,0164%)- $Al_2O_3$ (41 нм); Fe-S(0,0164%)- $MgAl_2O_4$ (65 нм); Fe-S(0,0693%)- $Al_2O_3$  (41 нм) и Fe-S(0,0693%)- $MgAl_2O_4$ (65 нм), а результаты представили в виде степени удаления серы  $\alpha = (([S]_{исх} - [S]_{кон}) / [S]_{исх})$ , отн. %. Анализ результатов показал, что введение НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  при изотермической выдержке 180-720 с. привело к снижению содержания [S]. Степень удаления серы  $\alpha$  составила: для системы Fe-S(0,0164%)- $Al_2O_3$ (41 нм) – 17-32 отн.%; для Fe-S(0,0164%)- $MgAl_2O_4$ (65 нм) – 16-35 отн. %; для Fe-S(0,0693%)- $Al_2O_3$ (41 нм) – 27-31 отн.% и для Fe-S(0,0693%)- $MgAl_2O_4$ (65 нм) – 30-34 отн.%. Термодинамический анализ процессов удаления [S] позволяет считать (см. выше), что процессы удаления серы в виде  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  и сульфидов не могут определять значимое снижение содержания серы, поэтому зафиксированное экспериментальное снижение [S] является следствием гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплаве Fe-S и удалением ансамблей Fe-(НЧТФ+S).

Сравнение зависимостей после введения НЧТФ  $Al_2O_3$  и  $MgAl_2O_4$  показывает, что, во-первых, введение  $MgAl_2O_4$  приводит к более высокой степени удаления серы при более низких значениях удельной поверхности ( $Al_2O_3$  - 36,4 м<sup>2</sup>/г,  $MgAl_2O_4$  - 24,55 м<sup>2</sup>/г). Ранее [1] показали, что размер наночастиц играет важную роль на адсорбционное взаимодействие и удаление ПАВ, в системе Ni-S ввод НЧТФ  $Al_2O_3$  привел к увеличению значений  $\alpha$  от 12,8 до 35,1 отн. % с уменьшением размера частиц от 150 до 35 нм. Все это указывает на более высокие адсорбционные свойства шпинели, что, связано с влиянием либо более сложной кристаллической структурой шпинели, в отличие от оксидов [2], либо с диссоциацией наночастиц шпинели с образованием оксидов, обладающих поверхностной энергией, отличной от энергии экзогенных оксидов.

Автор благодарит Бурцева В.Т. и Самохина А.В. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – ГРАНТ 14-08-31197 мол-а

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анучкин. С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В., Гвоздков И.А. Металлы. 2012, 2, 11-19
2. Хорошавин Л.Б. Шпинелидные наногнеупоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2009. 600 с.

## ЗАПОЛНЕНИЕ ОТКРЫТЫХ ПОР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КОНДЕНСАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В ВАКУУМЕ

Багамаев Р.А.<sup>1</sup>, Белоногов Е.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, г.Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, г.Воронеж, Россия

rashidbagamaev@gmail.com, ekbelonogov@mail.ru

Синтез композитов, реализуемый заполнением открытых пор диэлектрической матрицы наноструктурированными металлическими включениями, – основа индустрии материалов с уникальными свойствами, необходимыми для модификации поверхности, создания магнитных сенсоров, устройств записи информации, селективных мембран, функциональных материалов.

Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), с целью установления закономерностей формирования рельефа конденсированного слоя на поверхностях с высокой открытой пористостью, исследовали степень и характер заполнения открытых пор оксида алюминия (анодное оксидирование) при конденсации углерода.

В работе использована катаная фольга алюминия, которую для увеличения размеров зерен отжигали резистивным методом в вакууме. Электрохимическое полирование и анодирование выполняли в электрохимической ячейке с Al-катадами. Использовали источник постоянного тока N8740A и цифровой мультиметр Agilent 34401a с относительной погрешностью не более 0,0015%. Формирование открытой пористости проводили методом анодного оксидирования фольги алюминия; после электрохимической полировки (в электролите  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$  при  $80^\circ\text{C}$ , 20 импульсами тока  $0,65 \text{ A/cm}^2$  длительностью 3 с и скважностью 40 с). Анодирование осуществляли в электролите  $0,3\text{M} (\text{COOH})_2$  при комнатной температуре в течение 30 мин. в потенциостатическом режиме ( $U=60$ ), далее снимали «жертвенный» слой в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$  при температуре  $80^\circ\text{C}$  и промывали образец водой. Методом электродугового распыления графита в вакууме на поверхность оксида алюминия с высокой открытой пористостью наносили слой углерода толщиной до 100 нм. Исследование морфологии поверхности пористого оксида алюминия осуществляли методом АСМ на приборе SOLVER-P47.

Исходная открытая пористость оксида алюминия имеет плотность  $\sim 3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в интервале латеральных размеров от 25 до 75 нм (рис. 1а). В пределах сканируемого участка оксида перепад высоты рельефа составляет 76 нм, а шероховатость не превышает 9 нм.

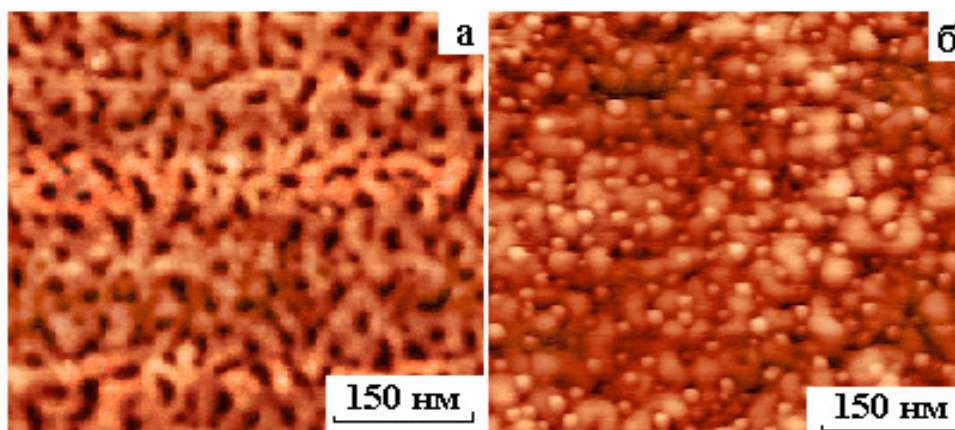


Рисунок 1 - АСМ-изображения исходного рельефа оксида алюминия (а) и после конденсации углерода (б)

Открытая пористость оксида алюминия с нанесенным слоем углерода (интегральная толщина углерода 60 нм) имеет плотность  $\sim 1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в интервале латеральных размеров от 50 до 75 нм (рис. 1б). На АСМ изображении, наряду с открытыми порами выявлены глобулярные выступы с плотностью  $\sim 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  в интервале латеральных размеров от 40 до 60 нм. В пределах сканируемого участка оксида перепад высоты рельефа составляет 82 нм, а шероховатость 8,5 нм. Таким образом, заполнение открытых пор углеродом вызвало увеличение ( $\sim 5\%$ ) перепада высот с одновременным уменьшением шероховатости ( $\sim 5\%$ ). Этот эффект обусловлен заполнением углеродом пор малого диаметра до полного выравнивания рельефа, а также изменением профиля крупных пор. На рис. 2 представлены АСМ профили, которые иллюстрируют изменение величины телесного угла раскрытия поры оксида алюминия вследствие заполнения её углеродом. Вычисление телесного угла раскрытия поры проводили аппаратными средствами SOLVER-P47 в пределах области АСМ сканирования.



Среднее значение угла раскрытия исходной поры составляет ~76° (см. рис. 2а), а после заполнения углеродом ~122° (рис. 2б).

Вакуумная конденсация углерода на поверхности пористого оксида алюминия инициирует залечивание пор с диаметром меньше интегральной толщины, конденсируемого слоя; более крупные поры сохраняют латеральные размеры и увеличивают телесный угол раскрытия поры. Незначительное изменение перепада высот рельефа обусловлено поступлением потока атомов углерода в процессе конденсации в направлении нормали к плоскости подложки. В противном случае, эффект отенения вызывает существенное развитие рельефа.

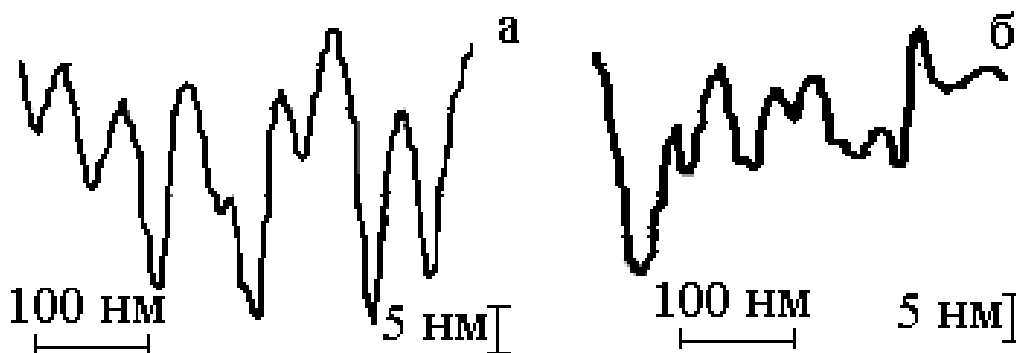


Рисунок 2 - АСМ профили открытых пор исходного оксида алюминия (а) и после нанесения углерода (б).

Таким образом, проблема получения беспористых наноструктурированных композиционных материалов методом вакуумной конденсации требует специальных технологических приемов, учитывающих дисперсию размеров открытых пор, интегральную толщину конденсируемого слоя и угол между направлением поступления материала и плоскостью подложки. Показано, что конденсация в вакууме аморфного углерода толщиной до 100 нм успешно залечивает открытые поры (диаметр 35-40 нм) без существенного изменения рельефа. Закрытие наиболее мелких пор приводит к снижению шероховатости. Процесс вакуумной конденсации углерода наряду с залечиванием открытых пор подложки приводит к формированию глобулярных выступов с плотностью, практически совпадающей с исходной пористостью.

Работа поддержана грантом РФФИ №13-08-12408 офи\_м2.

## ПОЛУЧЕНИЕ РЕПЛИК КОНИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ШАБЛОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ЭМИССИОННЫХ ЗАДАЧ

Бедин С.А.<sup>1,2</sup>, Ковалец Н.П.<sup>2</sup>, Коротков В.В.<sup>1,3</sup>, Загорский Д.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

bserg5@gmail.com

Суть метода шаблонного синтеза состоит в заполнении каким-либо материалом пор малого размера в пористой матрице (шаблоне). Интерес к данному методу синтеза связан с его достаточной простотой, а также с возможностью изготовления микро- или нанопроволок из различных материалов.

Технология получения металлических реплик на основе пористых шаблонов известна достаточно давно. В последнее время достигнуты успехи в получении на основе шаблонов из трековых мембран (ТМ) металлических нано- и микро-реплик в виде цилиндров (нано- и микропроволок). Подобные нано- и микропроволоки могут обладать уникальными физическими, химическими механическими и механическими свойствами.

Известен способ получения металлических острий в виде конусов методом репликации пор ТМ [1]. В этом случае использовали полимерный шаблон, полученный облучением на ускорителе полимерной плёнки из полиэтилентерефталата ПЭТФ толщиной 20 мкм ионами аргона с флюенсом 105 ион/см<sup>2</sup> и последующем одностороннем травлении в водно-спиртовом растворе щелочи КОН, получали микроразмерные конические поры.

В данной работе были использованы полимерные шаблоны с тупиковыми коническими порами [2]. Шаблон изготавливали путём облучения полимерной плёнки ионами аргона (с энергией 1-2 МэВ на нуклон), направленными перпендикулярно к ее поверхности, с флюенсом от 105 до 107 ион/см<sup>2</sup> после чего обрабатывают в водно-спиртовом растворе щелочи NaOH с молярной концентрацией от 2 до 4 при температуре от 20 до 80°C. В качестве спирта используют этиловый спирт.

Далее поры в матрицах гальванически заполнялись металлом (медь). Подбирая условия осаждения, добивались равномерного заполнения пор металлом и точного воспроизведения поровой структуры исходного шаблона. Затем полимерный шаблон удаляли путём растворения в концентрированном растворе щёлочи.

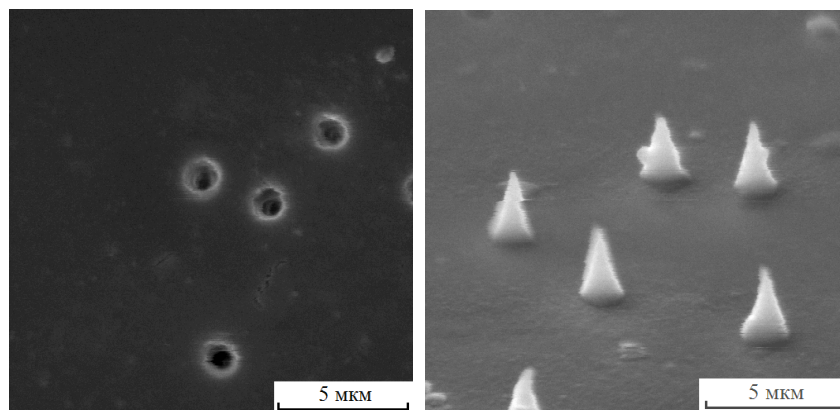


Рисунок 1 - Микрофотография полимерного шаблона с тупиковыми коническими порами (слева) и коническая реплика из меди полученная на основе данного шаблона (справа).

Нами были получены подложки с ансамблями металлических проволоки из меди (рис.1). Такие подложки, благодаря большой площади поверхности, могут быть использованы в качестве катализаторов или в системах охлаждения. Кроме того, подложки с острями могут применяться в автоэмиссионных системах для холодной эмиссии электронов или для лазерной десорбции/ионизации биологических молекул. Подложки с острями могут также применяться для исследования свойств макромолекул методом гигантского комбинационного рассеяния, причём особый интерес представляют подложки с острями из серебра или золота.

В данной работе предлагается использовать подложки с металлическими проволоками была проволоками для эмиссии ионов в масс-спектрометрии.

Органическая масс-спектрометрия используется для решения двух основных проблем: идентификация веществ и изучение фрагментации ионизированных молекул органических соединений в газовой фазе в ионном источнике. При анализе нейтральных молекул важнейшей задачей является их ионизация и последующая десорбция. Для больших биологических молекул решение этих задач достаточно сложно, т.к. молекулы легко разрушаются. Поэтому ведутся поиски методов «мягкой ионизации», позволяющих сохранять целостность молекулы. Одним из таких методов ионизации является метод поверхностной лазерной десорбционной ионизации SALDI (surface assisted laser desorption/ionization).

Принцип SALDI заключается в переносе лазерной энергии от активной поверхности (поглощающей лазерное излучение) к сорбированной на ней молекуле (не поглощающей лазерное излучение) с последующей десорбцией/ионизацией этой молекулы. Так как перенос энергии происходит не напрямую (от лазерного источника к молекуле), методика, основанная на использовании структурированных поверхностей дает возможность получения ионов молекул без их разрушения.

В настоящей работе исследована эмиссия ионов на примере белка грамицидина с подложек с коническими острями с целью их возможного применения в масс-спектрометрии.

Методами масс-спектрометрии были изучены процессы десорбции/ионизации биологических молекул (на примере грамицидина) с подложек с микропроволоками под воздействием лазерного излучения. Выявлены некоторые закономерности процессов десорбции/ионизации. В частности, обнаружено нелинейное увеличение интенсивности масс-спектрометрического сигнала с ростом мощности лазерного излучения и увеличением концентрации тестового вещества. Показано, что перекрытие локальных полей микроволокон при высокой плотности их расположения на поверхности, ведет к снижению эффективности десорбции/ионизации.

Благодарности. Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарны д.ф.-м.н. П.Ю.Апелю (ЛЯР ОИЯИ, г.Дубна) за предоставление облученных полимерных плёнок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Oleinikov V.A., Tolmачyova Yu.V., Berezkin V.V., Vilensky, A.I., Mchedlishvili, B.V. Polyethileneterephthalate track membranes with conical pores: etching by water-alcohol alkali solutions. // Radiation Measurements. 1995. Vol. 25. №1-4. P.713-714
2. Патент на изобретение №2497747 «Способ получения металлических реплик конической формы на основе полимерных шаблонов». Авторы: Бедин С.А., Апель П.Ю., Загорский Д.Л.

#### МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ $\text{EuFeO}_3$

Белашкова Ю.А., Баранова В.А., Бойков Н.И.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

belashkova.yulya@mail.ru

Среди функциональных оксидных материалов особое место отводится ферритам редкоземельных элементов. Ферриты редкоземельных металлов являются важными оксидными материалами, которые находят широкое применение в материаловедении и технологии благодаря своим ферромагнитным и магнито-оптическим свойствам, что позволяет использовать их в производстве запоминающих и считывающих устройств, вычислительной, высокочастотной и импульсной техники, СВЧ-техники [1].

Цель данной работы заключалась в синтезе феррита европия  $\text{EuFeO}_3$  под действием микроволнового излучения.

Микроволновое излучение стимулирует разложение солевых прекурсоров, дегидратацию и синтез  $\text{EuFeO}_3$  за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева и ускорения процессов «зародышеобразования» под влиянием «нетермических» эффектов [2].

В качестве прекурсоров для синтеза  $\text{EuFeO}_3$  в работе использовались кристаллогидраты нитратов железа (III)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ч, ТУ 6-09-02-553-96) и европия  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч, ТУ 6-09-4676-83). В качестве осадителя использовали 20% раствор  $\text{NaOH}$  (чда, ГОСТ 432877).

Приготовленная смесь прекурсоров предварительно подвергалась кипячению в течение 10 мин, потом на нее воздействовали микроволновым излучением мощностью 800 Вт в течение 20 мин. Полученный осадок охлаждали до комнатной температуры, отделяли от раствора фильтрованием, высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи при температуре 800°C в течение 60 и 120 мин.

Анализ фазового состава проводили на дифрактометре Thermo ARL X'tra, размер частиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Carl Zeiss LIBRA 120.

На дифрактограмме образца, отвечающего термическому отжигу в течение 60 мин, помимо рефлексов конечного продукта  $\text{EuFeO}_3$  присутствуют рефлексы оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ , являющихся продуктами разложения прекурсоров под действием микроволнового излучения. На дифрактограмме порошка, отожжённого в течение 120 мин, преобладающее число рефлексов соответствует ферриту европия (рис. 1). Таким образом, увеличение времени отжига резко снижает содержание в синтезированном порошке оксидов  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  исчезает.

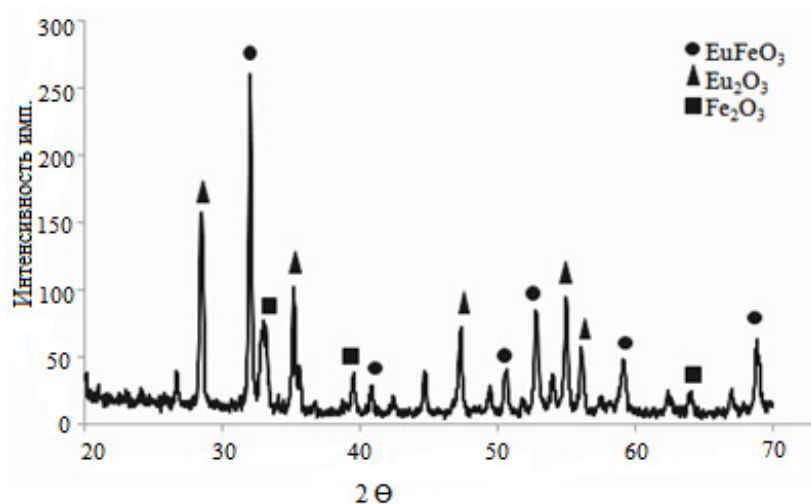


Рисунок 1 - Дифрактограмма порошка  $\text{EuFeO}_3$  отожжённого при  $800^\circ\text{C}$  в течение 120 мин.

По ПЭМ-изображению феррита европия видно, что образец, подвергавшийся отжигу в течение 120 мин, представлен частицами с четкими границами зерен, имеющими округлую форму (рис. 2, а), с выраженной степенью агломерации. Распределение частиц по размерам находится в интервале 10-50 нм (рис. 2, б), средний размер частиц составляет порядка 30 нм. Преобладающая фракция имеет размеры частиц в интервале 21-30 нм (рис. 2, б).

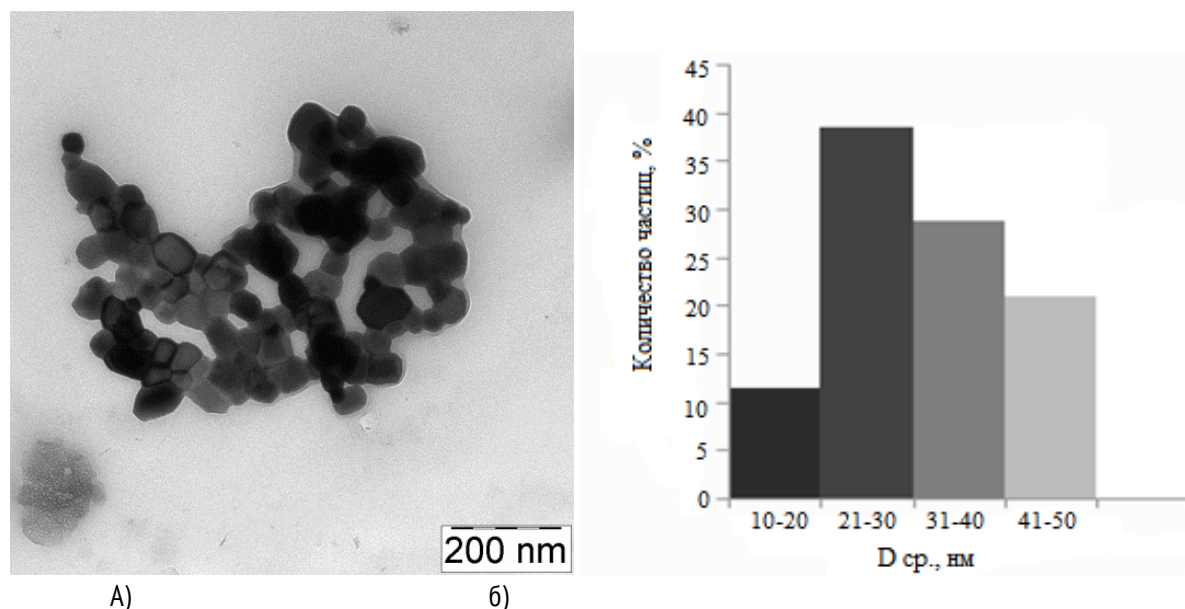


Рисунок 2 - Микрофотография порошка  $\text{EuFeO}_3$  после отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течение 120 мин (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стеблевская Н.И. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа / Н.И. Стеблевская, М.А. Медков, И.А. Ткаченко, М.В. Белобелецкая // Вестник ДВО РАН. – 2012. – № 5. – С. 59.
2. Ванецев А.С. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – № 5. – С. 435 – 440.

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Бирюкова М.И.<sup>1</sup>, Пророкова Н.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова Российской академии наук, г.Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов Российской академии наук, г.Иваново, Россия  
marino4cka.b@yandex.ru

Создание нанокompозитных текстильных нитей на основе термопластичных полимеров, предусматривающее введение наноразмерных наполнителей в полимер в процессе формования нитей, является одним из наиболее перспективных направлений получения волокон и нитей с новыми и улучшенными эксплуатационными характеристиками. Ключевой задачей, решаемой в таких работах, является необходимость обеспечения равномерного распределения наноразмерных наполнителей в нитях. При этом требуется избежать агрегирования наночастиц, в то время как тенденция к образованию агрегатов обусловлена их высокой поверхностной энергией. Нами предложен оригинальный подход к решению этой проблемы для случаев использования в качестве функциональных наполнителей металлосодержащих наночастиц. Он заключается в

применении наночастиц металлов и оксидов, предварительно стабилизированных за счет иммобилизации в инертной полимерной матрице.

В настоящей работе для получения полипропиленовых нитей, модифицированных железосодержащими наночастицами, в качестве функциональных наполнителей применяли железосодержащие наноконкомпозиты на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Железосодержащие наночастицы обладают сложной структурой: их ядро составляет металлическое железо, а оболочка сформирована из оксидов трехвалентного железа. Важным свойством этих наноконкомпозитов является то, что металлосодержащие наночастицы прочно связаны с полиэтиленовой матрицей. Получение обычных и модифицированных полипропиленовых комплексных нитей осуществляли с использованием комплекса лабораторных станков, позволяющих имитировать условия производственного процесса формования нитей из расплава и их ориентационного вытягивания. Были получены комплексные текстильные нити диаметром 30-40 мкм, состоящие из 24 элементарных нитей.

Установлено, что в результате модифицирования полипропиленовых нитей композитом на основе железосодержащих наночастиц, иммобилизованных в ПЭВД в процессе синтеза, при использовании 5%-ного композита введение в нить очень малого количества частиц оксида железа (0,025 – 0,05%) приводит к увеличению прочности нити на 56 – 39%, применение 10%-ного композита в количествах, обеспечивающих малое содержание железосодержащих наночастиц в нитях (до 0,06%), вызывает повышение разрывной нагрузки на 31 – 21%, при более высоком содержании наночастиц разрывная нагрузка модифицированной нити остается практически на исходном уровне. Применение более концентрированного композита является нецелесообразным, т.к. не обеспечивает равномерности модифицирования. Полипропиленовые нити, модифицированные железосодержащими наноразмерными частицами, стабилизированными ПЭВД, приобретают высокую способность подавлять жизнедеятельность патогенных бактерий и патогенных микроскопических грибов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-08-31435-мол\_а и 13-03-12065 оф\_м.

## УПРОЧНЕНИЕ ТОРЦЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБОПРОШИВНЫХ ОПРАВОК СПЛАВОМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ

Бобков А.С.<sup>1</sup>, Дубцов Ю.Н.<sup>1</sup>, Зорин И.В.<sup>1</sup>, Соколов Г.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия  
narlavka34@gmail.com

Традиционно, повышенная износостойкость оправок обеспечивается при наплавке их носков жаропрочными сплавами на основе никеля, а раскатной поверхности – сплавами на основе железа [1]. Вместе с тем, такая технология не обеспечивает достаточную стойкость торцевых рабочих поверхностей неводоохлаждаемых оправок, используемых для про-

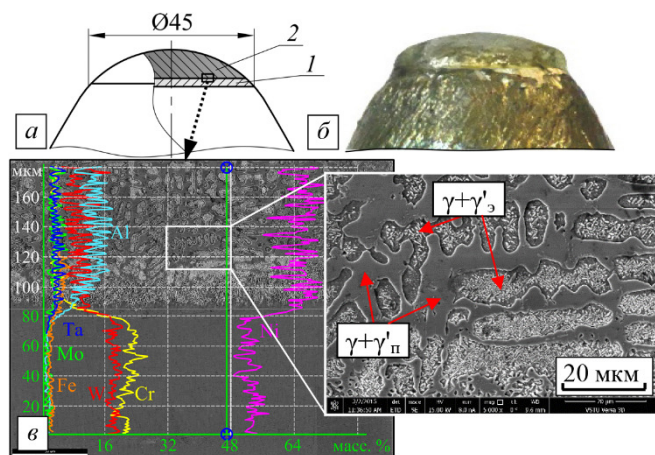
шивки заготовок из труднодеформируемых коррозионно-стойких сталей и сплавов. Повысить стойкость оправок, можно упрочнив ее торцевую рабочую поверхность жаропрочным металлом с термически стабильной до 1200 °С структурой на основе  $\gamma'$ -фазы (Ni<sub>3</sub>Al) [2].

Для наплавки такого сплава использовали композиционную проволоку (КП) (Патент РФ № 2478029)

Рисунок – Схема расположения наплавленных слоев на торцевой поверхности оправки (а) и ее вид (б);

(в) – участок переходной зоны между наплавленным сплавом ВЖ98 (1) и сплавом на основе алюминид никеля (2).

диаметром 2,5 мм, расчетный химический состав которой обеспечивал получение металла на основе легированного алюминид никеля: (% масс.) 0,3 С; W; 2,5 Мо; 4,2 Сг; 1,9 Та; 11 Аl; Ni – остальное. С целью модифицирования структуры наплавленного металла в состав КП вводили 0,2-0,3 масс. % микропорошка никеля с внедренными в него ультрадисперсными (с размером менее 80 нм) частицами малорастворимого в  $\gamma'$ - и  $\gamma$  фазах карбида WC. Соотношение порошка никеля и WC составляло 1 : 1. Наплавку торцевой поверхности оправки диаметром 212 мм из стали 38Х2НМА производили колеблющимся электродом с формированием металла высотой 9-10 мм. С целью



уменьшения влияния углеродистого металла основы на расчетный химический состав наплавленного металла на основе легированного алюминидом никеля, предварительно наплавливали слой высоконикелевого сплава ВЖ-98.

Исследованиями наплавленного металла выявлено, что его дендритная структура представляет собой твердые растворы на основе  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al фаз, образовавшихся по эвтектической и перитектической реакциям (рисунок). Установлено, что введение карбида WC способствует перераспределению молибдена, тантала и вольфрама в объеме  $\gamma'$ - и  $\gamma$ -фаз формирующегося дендрита, что обеспечивает высокую сопротивляемость деформированию наплавленного металла на основе алюминидом никеля в условиях термосилового воздействия при температурах до 1200 °С. По результатам натурных испытаний в условиях ОАО «ТАГМЕТ» наплавленные оправки обеспечили 28-32 технологических проходов, против 1-2 проходов, выполненных с использованием не наплавленных оправок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сазоненко И. О., Земцов В. А., Юрчак А. Н. К вопросу о повышении стойкости оправок прошивных станков // Литье и металлургия. – 2012. – № 4. – С.135–138.
  2. Поварова К. Б. Конструкционные жаропрочные сплавы на основе Ni<sub>3</sub>Al: получение, структура и свойства / К. Б. Поварова и др. // Материаловедение. – 2011 – № 4. – С. 39–48.
- Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-00868а)

### ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> И Fe<sub>77</sub>B<sub>6,94</sub>Si<sub>13</sub>Nb<sub>2,15</sub>Cu<sub>0,96</sub> (FINEMET) В РАСТВОРЕ 0,1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Е.В. Бобринская<sup>1</sup>, Т.Н. Ильинова<sup>1</sup>, С.В. Канькин<sup>1</sup>, В.В. Вавилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Москва, Россия

tatiana\_ilinova@mail.ru

Изучение аморфных и нанокристаллизованных сплавов на основе железа показало, что системы типа Fe-P-Si-V-Mn-C обладают хорошими прочностными и магнитомягкими свойствами, сопоставимыми со свойствами сплавов типа Finemet [1].

Цель работы – сравнительная характеристика электрохимического поведения аморфных и частично кристаллизованных металлических сплавов Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> в среде, являющей аналогом промышленной, загрязненной SO<sub>2</sub>, по сравнению с коммерческим сплавом Fe<sub>77</sub>B<sub>6,94</sub>Si<sub>13</sub>Nb<sub>2,15</sub>Cu<sub>0,96</sub> (Finemet).

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. Рабочим раствором служил 0,1М раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при собственном значении pH=6,25. Растворы готовились на дистиллированной воде. В качестве рабочих электродов использовалась лента аморфного сплава Fe<sub>77</sub>B<sub>6,94</sub>Si<sub>13</sub>Nb<sub>2,15</sub>Cu<sub>0,96</sub>, ленты аморфного и частично кристаллизованных методом фотонной обработки (ФО) излучением ксеноновых ламп ( $\lambda=0,2-1,2$  мкм) сплавов Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> при дозе поступающего на образец излучения D=10 и 30 Дж/см<sup>2</sup>. Рабочая площадь электрода составляла 1,19 см<sup>2</sup>, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный, в качестве вспомогательного – платиновую сетку. Потенциалы в работе приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Оценку коррозионной стойкости проводили методом потенциодинамических i, E – кривых, полученных с помощью потенциостата IPC-сопрат при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с и в условиях свободной аэрации рабочего раствора.

Подготовленный рабочий электрод помещали в ячейку с раствором, где выдерживали до установления стационарного значения бестокового потенциала E(0) (рис.1), затем рабочий электрод подвергали поляризации в анодном, а затем катодном направлении до регистрации заметных анодных или катодных токов соответственно. Об относительной коррозионной стойкости сплавных систем можно качественно судить по величине бестокового потенциала. Установлено, что аморфный сплав Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> характеризуется более положительным значением стационарного потенциала, тогда как кристаллизованный после ФО с D=30 Дж/см<sup>2</sup> менее положительным. Скорость коррозии оценивали по анодным участкам вольтамперограмм. Установлено, что наибольшую коррозионную стойкость (или минимальную скорость растворения) в данной среде имеет аморфный сплав Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub>. На анодном участке вольтамперограммы данного сплава имеется участок (плато), где скорость анодного процесса практически не зависит от потенциала, что, скорее всего, связано с переходом металлического электрода в относительно устойчивое пассивное состояние с минимальной скоростью растворения металлической системы (рис.2). На анодных участках остальных образцов подобные

участки отсутствуют. Скорость коррозии сплава  $\text{Fe}_{77}\text{B}_{6,94}\text{Si}_{13}\text{Nb}_{2,15}\text{Cu}_{0,96}$  несколько выше, а стационарный потенциал более отрицателен по сравнению с образцом  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$ .

Можно отметить, что при нанокристаллизации коррозионные свойства ухудшаются, поскольку для частично кристаллизованных методом ФО  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$  электродов бестоковые потенциалы более отрицательные, по сравнению с двумя другими образцами.

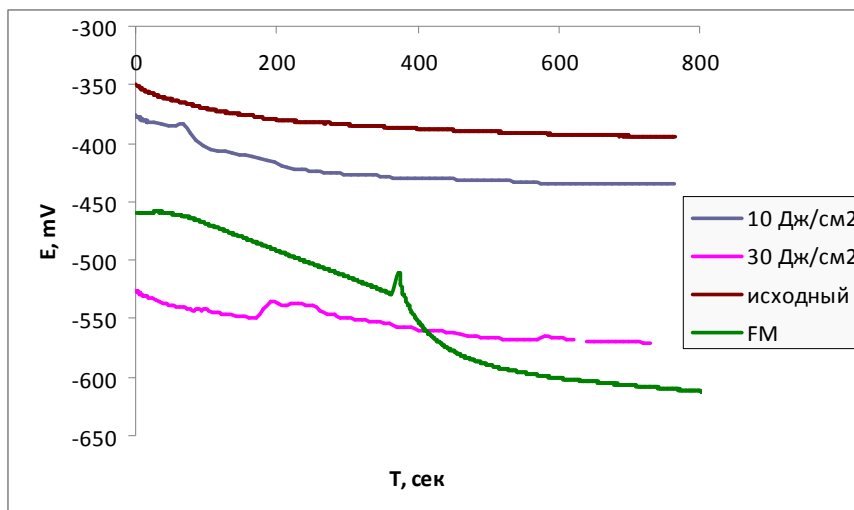


Рисунок 1 – Стационарное значение бестокового потенциала сплавов системы  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$  исходного и прошедших ФО и сплава  $\text{Fe}_{77}\text{B}_{6,94}\text{Si}_{13}\text{Nb}_{2,15}\text{Cu}_{0,96}$

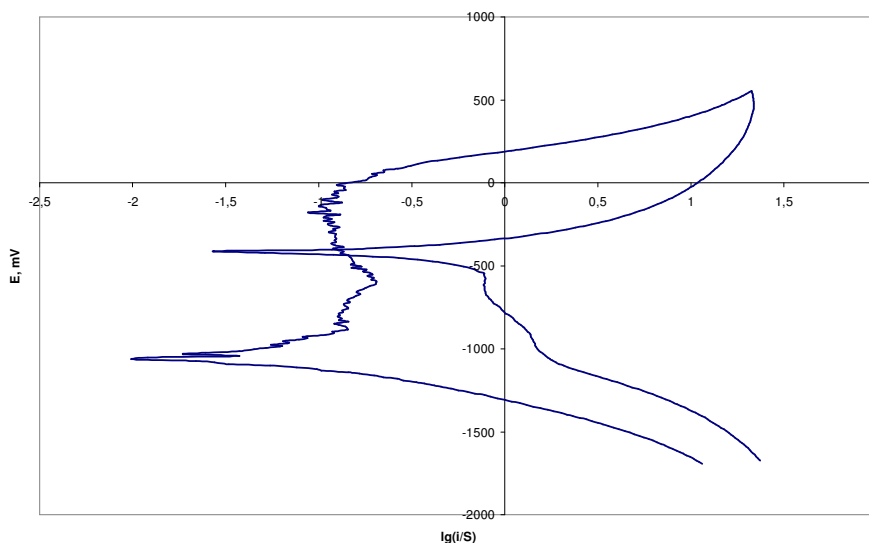


Рисунок 2 - Вольтамперограмма аморфного сплава  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$ , полученная в растворе  $0,1 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  при скорости сканирования потенциала  $10 \text{ мВ/с}$

Ток процесса для частично кристаллизованного сплава выше, чем для аморфного. Это может быть связано с обеднением кристаллической фазы, по сравнению с аморфной матрицей, пассивирующими компонентами (Si, P, C), а так же с тем, что растворение кристаллической фазы легче протекает по дефектам структуры (дислокациям, границам зерен), чем послойное растворение аморфной матрицы.

Таким образом, установлено, что лучшими коррозионными свойствами в среде, загрязненной диоксидом серы, характеризуется аморфный сплав системы  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$ , что позволяет его предложить его в качестве замены более дорогому сплаву  $\text{Fe}_{77}\text{B}_{6,94}\text{Si}_{13}\text{Nb}_{2,15}\text{Cu}_{0,96}$  (Finemet).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилова, В.В. Нанокристаллизация и изменение свойств аморфного сплава  $Fe_{80,2}P_{17,1}Mo_{2,7}$  при термической и фотонной обработках/ В.В. Вавилова, В.М. Иевлев, С.В. Канныкин, Т.Н. Ильинова, В.Т. Заболотный, М.О. Аносова, Ю.В. Балдохин// Металлы, №6. – 2014. – С. 43-50.

**КОНТРОЛЬ РАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Богданов Н.В. Аюпов Т.А.

Казанский национальный исследовательский технический университет  
им. А.Н. Туполева-КАИ, г. Казань, Россия  
[nbvnik@mail.ru](mailto:nbvnik@mail.ru)

В настоящее время существует множество композитных материалов. Их состав, физические и химические свойства очень многообразны. Актуальным на сегодняшний день является, создание композитов на основе замешивания в эпоксидную или полиэфирную смолу наночастиц. Разнообразие наночастиц по составу, а так же структурные их параметры (форма и размер) очень различны: углеродные нанотрубки и нановолокна, включая простые, двойные и многостеночные нанотрубки; простые и графитизированные нановолокна и вискерсы, а также нанотрубки с привитыми слоями и функциональными группами; металлические, оксидные и гидроксидные нанотрубки; короткие нановолокна и наностержни; наночастицы сферической или нерегулярной формы. Состав нанопорошка, форма и размер частиц влияют на физические свойства композита. Однако чтобы получить необходимые физические параметры композитного материала и их повторяемость необходимо обеспечить равномерность распределения наночастиц объеме связующей среды. Что обеспечивается способом замешивания наночастиц их предварительной подготовкой. Приведем некоторые их способов замешивания:

- диспергирование наночастиц в смоле с использованием механических или ультразвуковых колебаний, при котором жидкую смесь нагревают перед диспергированием или во время диспергирования и охлаждают после;
- предварительное диспергирование в растворителе с применением ультразвуковых колебаний, полученную дисперсию смещивают со смолой, а затем из полученной смеси испаряют растворитель;
- наночастицы предварительно смешивают с этанолом, подвергают смесь в течение нескольких часов ультразвуковым колебаниям, смесь смешивают со смолой и отвердителем, а затем удаляют этанол из смеси вакуумированием;
- наночастицы в виде углеродных нанотрубок смешивают с эпоксидной смолой и подвергают смесь ультразвуковым колебаниям в течение 5 часов.

Основной проблемой сдерживающей применение композитных материалов на основе наночастиц является сложность обеспечения повторяемости свойств изготавливаемых материалов. Это обусловлено сложностью обеспечения равномерного распределения наночастиц в объеме связующего вещества, поэтому разработка методов контроля распределения частиц является актуальной задачей.

Цель данной работы проследить равномерность распределения нанопорошка в эпоксидной смоле и выявить, как это влияет на физические свойства. За основу взята эпоксидная смола ЭД-20, а роль наполнителя выполняют наночастицы ZnO. Было создано 2 вида образцов с различным количеством наночастиц. Затем оба образца были рассмотрены на оптическом, и электронных сканирующем и просвечивающем микроскопах. Полученные результаты показали, расположение наночастицы в смоле после отверждения. Затем каждый образец был протестирован на физические свойства. В дальнейшем после накопления достаточной статистической базы планируется применение методов диэлектрической спектроскопии для оперативного контроля распределения наночастиц.

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ДКУП ТИТАНОВОГО ОБРАЗЦА**

Бодров А.С., Зелепугин А.С., Зелепугин С.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия  
Томский научный центр СО РАН, г. Томск, Россия  
[alex.bodrov@mail.ru](mailto:alex.bodrov@mail.ru)

Получение объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых материалов является одним из активно развиваемых направлений в современном материаловедении. Динамическое канально-угловое прессование (ДКУП) – один из ме-



тодов получения таких материалов посредством интенсивной пластической деформации. Данный метод является вариантом метода равноканального углового прессования, позволяющим повысить скорость пластического деформирования образца. Экспериментальные исследования показывают, что необходимы широкомасштабные численные исследования процессов ДКУП для выявления особенностей интенсивного пластического деформирования и установления эффективных параметров ДКУП.

В данной работе численное моделирование процесса ДКУП проводится в трехмерной постановке в рамках упругопластической модели среды. Используется модель повреждаемой среды, характеризующаяся возможностью зарождения и эволюции в ней микроповреждений. Система уравнений, описывающая нестационарное адиабатическое движение сжимаемой среды состоит из уравнений неразрывности, движения, энергии:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \rho \frac{d v_i}{d t} = \sigma_{ij,j}, \quad \frac{d E}{d t} = \frac{1}{\rho} \sigma_{ij} \epsilon_{ij},$$

где  $\rho$  – плотность;  $t$  – время;  $\mathbf{v}$  – вектор скорости с компонентами  $v_i$ ;  $\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + S_{ij}$  – компоненты тензора напряжений;  $P = P_c(\rho/\rho_c)$  – среднее давление,  $P_c$  – давление в сплошной компоненте (неповрежденной части) вещества;  $S_{ij}$  – компоненты девиатора напряжений;  $E$  – удельная внутренняя энергия;  $\epsilon_{ij}$  – компоненты тензора скоростей деформаций.

Моделирование разрушений проводится с помощью кинетической модели активного типа, определяющей рост микроповреждений, непрерывно изменяющих свойства материала и вызывающих релаксацию напряжений:

$$\frac{d V_f}{d t} = \begin{cases} 0 & \text{при } (|P_c| \leq P^* \text{ или } (P_c > P^* \text{ и } V_f = 0)) \\ -\operatorname{sign}(P_c) K_f (|P_c| - P^*) (V_2 + V_f) & \text{при } (P_c < -P^* \text{ или } (P_c > P^* \text{ и } V_f > 0)). \end{cases}$$

Давление в неповрежденном веществе считается функцией удельного объема сплошной части вещества и удельной внутренней энергии и во всем диапазоне условий нагружения определяется с помощью уравнения состояния типа Ми-Грюнайзена, в котором коэффициенты подбираются на основе констант ударной адиабаты Гюгонио. Определяющие соотношения связывают компоненты девиатора напряжений и тензора скоростей деформаций и используют производную Яуманна. Для описания пластического течения используется условие Мизеса. Учтены зависимости модуля сдвига и динамического предела текучести от температуры и уровня поврежденности материала. Для решения задачи используется модифицированный метод конечных элементов без глобальной матрицы жесткости, предназначенный для решения задач высокоскоростного нагружения.

Процесс ДКУП моделируется на примере титановых образцов сечением 16x16 мм, длиной 65 мм. Угол пересечения каналов составляет 90° с наклонной площадкой под углом 45° в области внешнего угла. На тыльной поверхности образца задается постоянная нагрузка  $P_0$ , моделирующая давление пороховых газов - динамическая схема нагружения. На границах каналов ставится условие жесткой стенки [1]. В расчетах высота наклонной площадки равна 4 мм. Варьируется величина нагрузки  $P_0$  и расстояние  $H_0$  от лицевой поверхности образца до внешнего угла пересечения каналов.

Анализ результатов численных расчетов позволяет определить область значений параметров  $P_0$  и  $H_0$ , для которых обеспечивается успешное прохождение титанового образца по каналам (рисунок 1 а). Область  $P_0 - H_0$  разбита на три зоны: в зоне I образец застревает, зона II соответствует успешному прохождению образца по каналам, зона III – неустойчивому прохождению и разрушению образца. Минимальное значение  $H_0$  ограничено высотой наклонной площадки (штриховая горизонтальная линия на рисунке 1 а).

При постоянном значении  $P_0$  с увеличением параметра  $H_0$  возрастает расстояние, которое в равноускоренном режиме проходит образец до начала деформирования, при этом увеличивается скорость прохождения образца через пересекющиеся каналы. В результате повышается скорость деформирования материала, происходит рост температуры в образце, особенно в области его контакта со стенками каналов. Образец с увеличением скорости сильнее растягивается в направлении продольной оси, а в верхней части образца наблюдается увеличение области, содержащей микроповреждения.

На рисунке 1 б приведены графики изменения во времени средней скорости образца при постоянном значении  $P_0$ , равном 0,55 ГПа, для выбранных значений  $H_0$ . Линейная часть графиков соответствует равноускоренному движению образца по вертикальному каналу, причем ускорение определяется величиной  $P_0$ , и в данном случае равно 1,874·10<sup>6</sup> м/с<sup>2</sup>. Во всех четырех вариантах образец успешно проходит пересечение каналов, полное прохождение образца в горизонтальный канал происходит в момент обрыва графиков.

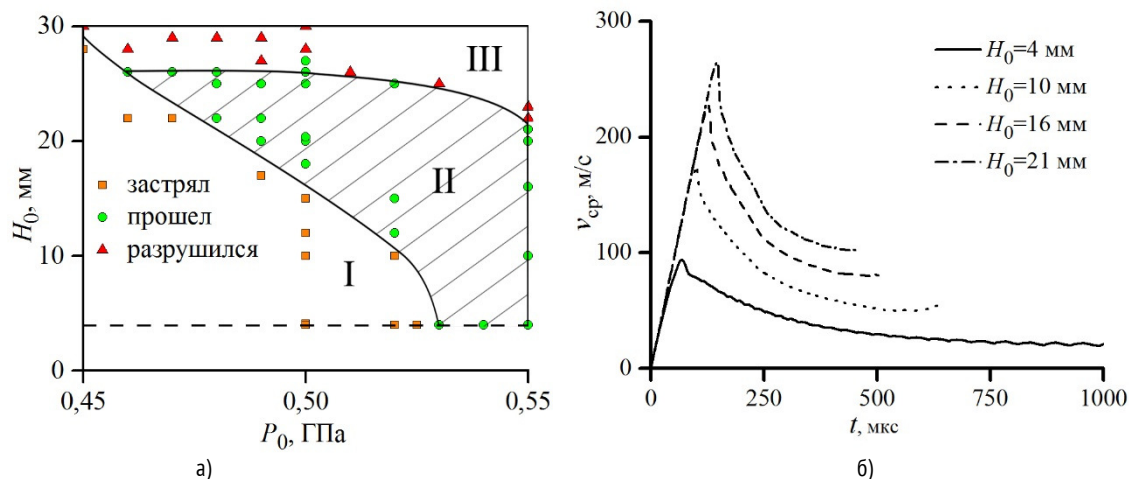


Рисунок 1 – Результаты численных расчетов: а) диаграмма процесса ДКУП титанового образца, б) изменение средней скорости образца при  $P_0=0,55$  ГПа для фиксированных значений  $H_0$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-08-31208 и 13-08-98104.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зелепугин С.А., Зелепугин А.С., Бодров А.С., Олимпиева Н.В. Трехмерное моделирование процессов пластического деформирования металлических образцов при динамическом канально-угловом прессовании // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7-3. – С.50-52.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Бузимов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Кульков С.Н.<sup>1,2</sup>, Eckl W.<sup>3</sup>, Pappert S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>3</sup>Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT, Karlsruhe, Germany  
buzimov92@gmail.com

Цеолиты являются молекулярными ситами [1]. Они обладают уникальными физико-химическими свойствами: структурными, адсорбционными, ионообменными, электрофизическими. Цеолиты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а именно, нефтехимической, газоперерабатывающей, химической, пищевой, также в строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, медицине, и многих других. Особенно важное значение имеет удельная поверхность, которая определяет свойства цеолитов и её изменение при воздействии различных факторов: температура отжига, время нахождения в естественных условиях, механическая активация с целью получения новых видов цеолитов с заданными физико-химическими свойствами.

В качестве материала исследовался синтетический порошок цеолита коммерческой марки SAPO-34. Порошок подвергался механической обработке в барабанной мельнице. Продолжительность механической обработки варьировалась от 1 до 96 часов. Исходный и мехактивированный порошок подвергался отжигу при температуре от 200 до 1000°C с изотермической выдержкой 1 час.

Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что порошок цеолита SAPO-34 в исходном состоянии, состоит из Al, O, Si, P. Частицы исходного порошка имеют форму приблизительно одинаковую, близкую к кубической и имеют размер 1.7 мкм.

Удельная поверхность исходного порошка равна 560 м<sup>2</sup>/г. При механической обработке порошка в барабанной мельнице в течение всего нескольких часов происходит резкое уменьшение удельной поверхности. Так, уже после 1 часа обработки удельная поверхность уменьшается до 460 м<sup>2</sup>/г. После 96 часов обработки удельная поверхность уменьшилась в 4.5 раза от исходного значения. Объяснить снижение величины удельной поверхности частиц можно, если считать, что одновременно с измельчением частиц происходит обратный процесс – их агломерация. Показано что увеличение времени механической обработки приводит к уменьшению среднего размера частиц от 1.7 мкм до 0.9 мкм.

Рентгенограмма цеолита идентифицируются как смесь двух фаз: гидроалюмофосфат (номер карточки ASTM 41-23) с орторомбической сингонией и силикоалюмофосфат (номер карточки ASTM 41-570) с ромбоэдрической сингонией.

Анализ рентгенограмм позволил установить, что в цеолитах присутствует рентгеноаморфная фаза. Проведенные исследования показали, что длительное механическое воздействие на цеолит приводит к увеличению количества аморфной фазы в порошке с 83 % до 90 %. Установлено, что размер областей когерентного рассеяния уменьшается со временем механической обработки.

Измерение удельной поверхности мехактивированного порошка происходил в первый день после отжига. Показано, что удельная поверхность цеолитов SAPO-34 после мехактивации 96 часов при отжиге от 200 до 800°C не изменяется. При 1000°C удельная поверхность уменьшилась до 100 м<sup>2</sup>/г. Средний размер частиц мехактивированного порошка после отжига не изменяется и равен 1 мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита – М : Мир, 1976-782.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ GaP С МАГНЕТРОННО НАНЕСЁННЫМИ СЛОЯМИ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Вагайцев Е.И. , Соловьева А.А. , Миттова И.Я.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

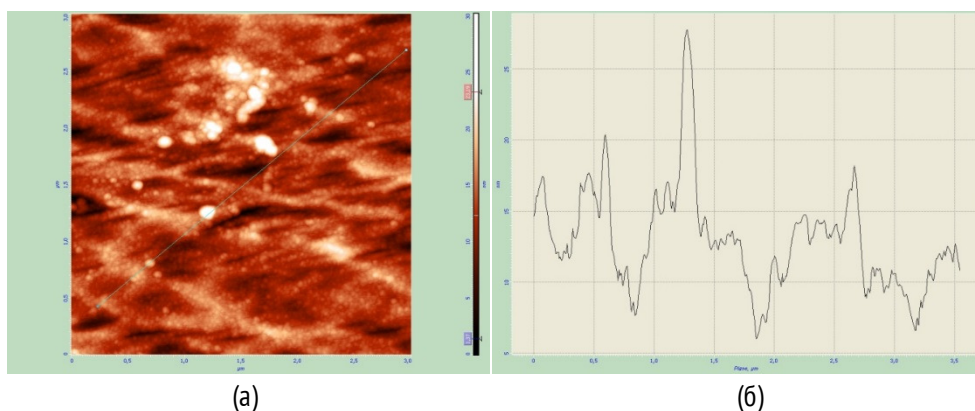
mr.evagaycev@mail.ru, dp-kmins@yandex.ru

Пентаоксид ванадия является эффективным хемостимулятором термоокисидирования полупроводников AlIIIIV [1]. Метод нанесения хемостимулятора оказывает большое влияние на состав и свойства формируемых пленок. Целью данной работы являлось исследование морфологии поверхности тонких пленок, синтезированных термоокисидированием GaP с магнетронно нанесенными слоями V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

В работе использовали GaP марки ФГЭТЧ (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее  $1,7 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, n-тип проводимости, предварительно обработанных травителем состава HNO<sub>3</sub> (72%) : HCl (35-36%) = 1 : 3 в течение 10 минут.

Пленки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> наносились методом магнетронного распыления ванадиевой мишени в атмосфере O<sub>2</sub> на установке CoVar II, при следующих параметрах: остаточное давление ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr); температура подложки (29°C); сила тока (0,35 А); напряжение (45 В). В результате формировали гетероструктуры V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GaP с толщиной нанесённого слоя 28 нм. Термоокисидирование магнетронно сформированных гетероструктур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GaP осуществлялось на установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 ( $\pm 10$ С), при температурах 650оС, 675оС, 700оС, 725оС , в потоке кислорода (30 л/ч) в течение 60 мин.

Исследования методом ACM (Solver P47 Pro корпорации NT-MDT) показали, что поверхность гетероструктуры V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/GaP, до начала термоокисидирования является гладкой, плёнка имеет выраженную зёрнистую структуру (рис. 1). Высота рельефа не превышает 25 нм, средний размер зерен 160 нм.



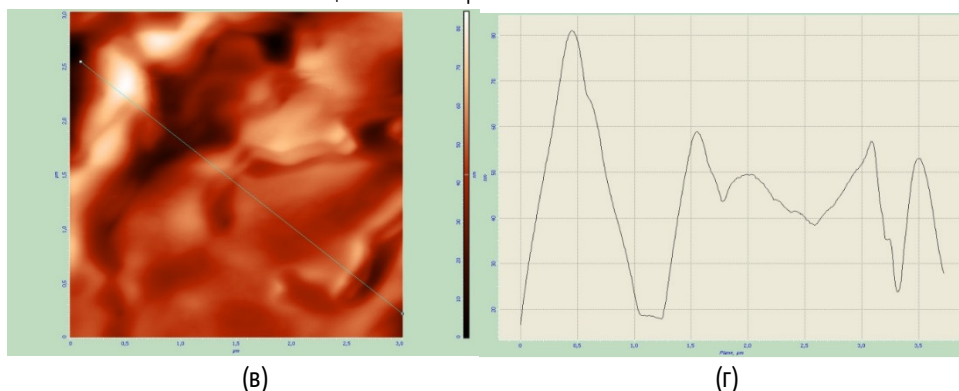


Рисунок 1 - АСМ-изображение (а) (в) и профиль поверхности (б) (г) гетероструктур V2O5/GaP до оксидирования(а) (б) и после термооксидирования (в) (г) режиме 650 °С, 60 мин (размер области сканирования 3x3 мкм)

После термооксидирования в течение 60 мин при температуре 650оС, видно заметное изменение морфологии поверхности пленки, высота рельефа увеличилась с 25 нм до 30-40 нм, по сравнению с неоксидируемым образцом (рис. 1), значение шероховатости также изменяется с 2,34 нм для неоксидированной гетероструктуры до 9,07 нм (область сканирования 3x3 мкм). С увеличением температуры оксидирования с 650 °С до 725 °С при одном и том же времени процесса наблюдается некоторое изменение морфологии поверхности (рис. 2) – кристаллиты становятся более выраженными, высота рельефа 40 нм, размер зерен 43 нм. Такое изменение морфологии можно объяснить интенсификацией процессов, происходящих в плёнке, при таком значительном увеличении температуры.

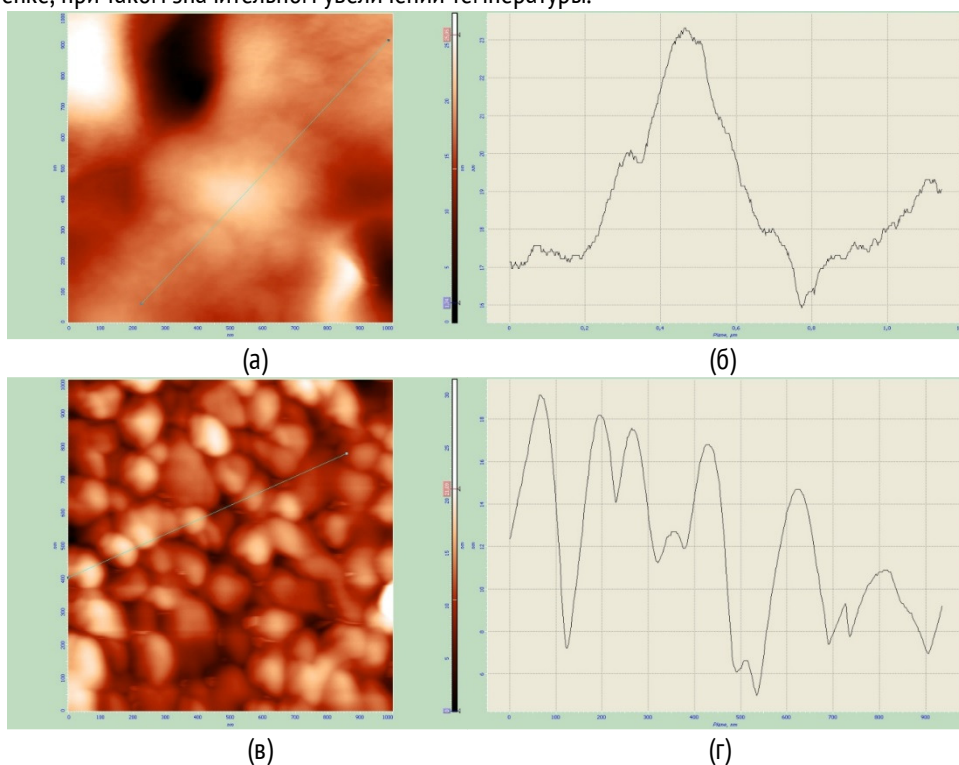


Рисунок 2 - АСМ-изображение (а) (в) и профиль поверхности (б) (г) гетероструктур V2O5/GaP, термооксидированных в режиме 650оС, 60 мин. (а) (б) и в режиме 725°С, 60 мин. (в) (г) (размер области сканирования 1x1 мкм)

Таким образом, в результате термооксидирования при температуре 650оС, в течение 60 мин. поверхность претерпевает значительные изменения по сравнению с неоксидируемым образцом, высота рельефа увеличилась с 25 нм до 30 нм. При увеличении температуры с 650оС до 725оС высота рельефа изменяется с 30 нм до 40 нм. Изменения морфологии поверхности связаны с интенсивно протекающими в пленке процессами, при таком значительном увеличении температуры.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

## ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Васильев С. Г., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Яковлева Н. М.  
Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия  
Step254@yandex.ru

Работа посвящена получению электроизоляционных анодно-оксидных покрытий на Al, способных работать при экстремальных условиях: воздействие высоких температур, повышенного радиационного фона, агрессивных сред, высокой влажности. Для нанесения покрытий использовалась методика комбинированного анодирования, представляющая собой преобразование первоначально сформированной нанопористой пленки в барьерную повторным высоковольтным анодированием, что позволяет получать защитные покрытия с хорошими электроизоляционными свойствами.

Объектами исследования являлись образцы из алюминиевой (A99, A7) фольги и проволоки. Для изучения строения поверхности оксидных покрытий был использован метод атомно-силовой микроскопии, контроль электрофизических параметров осуществлялся методом импедансной спектроскопии.

Определены оптимальные параметры процесса путем комплексного изучения кинетики роста покрытий, структуры и электрофизических характеристик. Установлено, что для формирования эластичного нанопористого оксидного покрытия, создаваемого на первой ступени процесса, оптимальным является использование многокомпонентного электролита на основе водного раствора щавелевой, лимонной и борной кислот, гальваностатического режима анодирования при постоянной плотности тока  $j_a=25\text{ мА/см}^2$ , температуре  $T=20\text{--}23^\circ\text{C}$ , со скоростью роста  $d\delta/dt\cong 48\text{ мкм/час}$ . Показано, что при высоковольтном реанодировании пористых анодно-оксидных пленок полного преобразования пористого оксида в квазибарьерный оксид не происходит, электроизоляционные свойства покрытий определяются как квазибарьерным слоем, так и пористой надстройкой. Разработанный режим получения электроизоляционных оксидных покрытий анодированием проволоки обеспечивает сглаживание поверхности барьерного слоя оксида и исключает образование микротрещин на внешней поверхности.

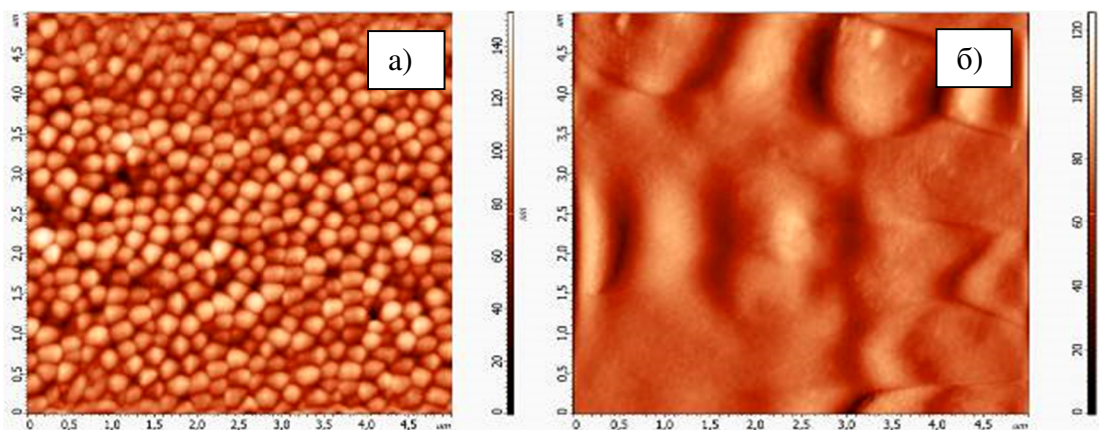


Рисунок 1- АСМ-изображения барьерного слоя АОА, сформированного на алюминиевой проволоке (A7E) (а) и после высоковольтного реанодирования в 4 г/л H3VO3 при  $U_a=1200\text{В}$  (б).

Испытания радиационной стойкости разработанных покрытий показали, что воздействие  $\gamma$ -излучения суммарной экспозиционной дозой 20мР, не вызывает изменений в структуре и электроизоляционных свойствах покрытия, что подтверждает возможность эксплуатации разработанных покрытий в условиях повышенного радиационного фона. Проведение испытаний напряжения пробоя на переменном токе образцов проволоки с нанесенным по разработанной технологии электроизоляционным покрытием показало, что при толщине покрытия от 20 до 50 мкм оно способно выдерживать напряжения до 2.5кВ, и в соответствии с ГОСТом 24606.1-81 могут работать при напряжениях до 1кВ в условиях повышенной влажности, радиационного фона, нагрева до 600оС.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТРЕСКАННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНЕЗЕМА В КАЧЕСТВЕ ШАБЛОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЕТЧАТЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Воронин А. С.<sup>1,2,3</sup>, Хартов С. В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, г.Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ООО «ФанНано», г.Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Красноярский научный центр СО РАН, г.Красноярск, Россия

Прозрачные электроды на основе металлических микро- и наносеток являются наиболее перспективным классом электродов в силу сочетания низкого поверхностного сопротивления, высокой оптической прозрачности и гибкости, однако стоимость и масштабируемость современных промышленных методов литографии, не позволяет формировать шаблон для roll-to-roll формирования прозрачных сетчатых электродов.

В данной работе продемонстрирована возможность использования растресканной пленки кремнезема в качестве шаблона для создания микросетчатого прозрачного электрода. В целом рассматриваемый механизм формирования самоорганизованного шаблона заключается в следующем. На подложку наносится слой золя, в котором в процессе золь-гель перехода, за счет повышения вязкости системы, возникает пара противоположно направленных сил – одна сила стремится механически сжать слой в плоскости подложки, вторая препятствует этому. В результате чего слой геля квазиупорядоченно растрескивается. Причем дно зазоров является чистым, без существенных следов рабочего вещества. Благодаря этому, в случае, должной оптимизации геометрических параметров растрескивания, система может быть использована как эффективный шаблон.

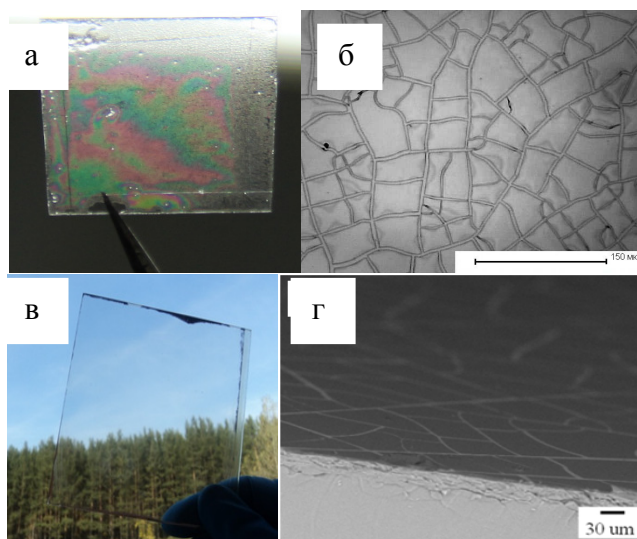


Рисунок 1 а- внешний вид кремнеземного шаблона на стекле; б- микроизображение кремнеземного; в- демонстрация оптического качества серебряного микросетчатого электрода на стекле; г- скол серебряной микросетки на стекле

Методика позволяет варьировать параметры самоорганизованного шаблона посредством вариации pH и толщины пленки золя. В ходе исследования удавалось варьировать средний размер кластера в диапазоне от  $72,8 \pm 21,9$  мкм до  $25,7 \pm 12,6$  мкм. Параллельно с размером кластера изменяется и ширина трещины, в диапазоне от  $10,5 \pm 2,5$  мкм до  $1,2 \pm 0,3$  мкм. Шаблон, показанный на рис.1а и 1б, позволяет получать покрытия с поверхностным сопротивлением  $8,7 \text{ Ом/кв.}$  и прозрачностью 86% при толщине серебра 140 нм. Внешний вид покрытия и скол микросетки на стекле показаны на рис.1в и рис.1г соответственно.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{SRFE}_{12-x}\text{AL}_x\text{O}_{19}$ ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

Горбачев Е.А.<sup>1</sup>, Трусов Л.А.<sup>1</sup>, Зайцев Д.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия

Материалы на основе гексаферритов бария и стронция находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств для хранения информации с высокой плотностью записи. Магнитные свойства гексаферритов сильно зависят от химического состава и от морфологии частиц. Так известно, к увеличению коэрцитивной силы таких материалов приводит легирование алюминием. Однако, реакция внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита протекает при высоких температурах, что обуславливается кинетическими факторами. Как правило, такие высокие температуры приводят к превышению размера частиц монокристаллической области. Метод кристаллизации стекол в системе  $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  позволяет управлять и химическим составом и морфологией частиц.

Стекла с номинальными составами  $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{B}_2\text{O}_3$  ( $n = 3 - 5.5$ ) (1) и  $17\text{SrO}-(6-m)\text{Fe}_2\text{O}_3-m\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  ( $m = 1 - 3$ ) (2) были получены путем быстрого охлаждения расплавов с температурами 1250 – 1400°C. Химический состав образцов стекол был подтвержден МС-ИСП. По данным ДТА были определены интервалы температур стеклования, расстекловывания и начала плавления. Для получения стеклокерамики стекла были отожжены при 600 – 970°C в течение 2 – 24 ч. Частицы  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  были выделены путем растворения немагнитной матрицы в 5% растворе соляной кислоты. Данные РФА показали, что единственной борсодержащей кристаллической фазой в широком диапазоне составов является борат  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Таким образом, данная фаза может рассматриваться как инертная матрица, не влияющая на фазовые соотношения между оксидами металлов. Это предположение позволяет упростить предсказание фазового состава стеклокерамики и степени замещения в гексаферрите стронция. Кроме фазы бората стронция образцы содержат кристаллические фазы в соответствии с трехкомпонентной фазовой диаграммой  $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ . При низких температурах отжига (650 – 750°C) для образцов характерно присутствие фазы  $\text{SrFeO}_3$ -х со структурой перовскита, распад которой при более высоких температурах влияет на состав и морфологию частиц гексаферрита. Степень замещения в  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  варьируется от 1 до 2 в зависимости от состава стекла и условий синтеза. Более полное внедрение алюминия наблюдается при высоких температурах, близких к плавлению стеклокерамики.

В соответствии с РЭМ, ниже 750°C гексаферрит стронция кристаллизуется в форме пластинчатых частиц с диаметром меньше 100 нм и толщиной около 5 нм. При более высоких температурах, но ниже температуры плавления гексаферрит формируется в виде субмикронных гексагональных пластинок с размерами около 350×100 нм. С дальнейшим увеличением температуры отжига размер частиц увеличивается до микронного диапазона.

По данным мессбауэровской спектроскопии для образца  $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}$ , наблюдается падение магнитных полей во всех позициях, при этом алюминий лучше всего входит в октаэдрическую позицию 2а, что хорошо согласуется с данными полнопрофильного анализа дифрактограммы методом Ритвелда.

Измерение магнитных свойств показало, что значение коэрцитивной силы  $H_c$ , сильно возрастает при переходе частиц в монокристаллическую область одновременно с увеличением степени замещения. Наивысшее значение  $(BH)_{\text{max}}$  было получено для образцов с  $x = 2$ :  $H_c = 12500$  Э,  $M_s = 36.5$  ед.СГСМ/г.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04277

## ФАЗОВО-СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Гребенников И.С., Салихов С.В., Савченко А.Г., Юртов Е.В.

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

da\_prorabinho@mail.ru

Сегодня исследования наночастиц магнетита имеет широкий интерес не только для фундаментальной науки, но и для различного рода технологических приложений в целом. Широкое применение данного вида магнитных наноматериалов во многих отраслях науки и техники связано с проявлением в этих материалах уникальных физических свойств (электрических, магнитных, оптических), обусловленных именно фазово-структурным состоянием материала в нанометровом диапазоне.

Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) имеет структуру обращенной шпинели с 32 атомами кислорода на элементарную ячейку, образующими ГЦК решётку с параметром  $a = 0,8397$  нм, в которой ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  занимают октаэдрические поры, а оставшаяся половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  – тетраэдрические поры. Маггемит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) в отличие от магнетита, содержит только трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и представляет собой фазу с кубической решёткой, параметром  $a = 0,8347$  нм с равно-

мерно распределенными вакансиями. По существу, маггемит можно рассматривать как Fe<sup>2+</sup>-дефицитный магнетит, в котором 2/3 ионов Fe<sup>3+</sup> распределены между 8 тетраэдрическими и 16 октаэдрическими пустотами, а 2/3 вакансий (12,5 %) остаются в октаэдрических позициях и распределены статистически.

Таким образом, структура магнетита и маггемита очень близки друг к другу, в связи с чем существует проблема их однозначной идентификации, решение которой позволит установить закономерности фазово-структурных превращений наноксидов железа, в том числе управлять их фазовым составом, а значит, и физическими свойствами уже на стадии синтеза. Поэтому целью данной работы являлось определение фазово-структурного состояния наночастиц магнетита различной дисперсности, синтезированных различными химическими методами (соосаждения, осаждения, старения) с использованием рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Размер наночастиц магнетита определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе LE0912 AB OMEGA. Исследование проводили в режиме «светлого» поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре типа «Дрон» с компьютерным управлением с геометрией съемки по Бреггу-Брентано с использованием Co-K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 1.79021 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором на отраженном пучке. Мессбауэровские исследования на ядрах <sup>57</sup>Fe проводили при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em с источником излучения <sup>57</sup>Co в матрице родия в геометрии пропускания.

В результате проведенных рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований наночастиц магнетита различной дисперсности (от 10 нм до 85 нм), полученных различными химическими методами (соосаждения, осаждения, старения) установлено, что все исследованные образцы представляют собой нестехиометрический магнетит, соответствующий кристаллохимической формуле (Fe<sub>3+*V*</sub>)<sub>t</sub>[Fe<sub>2+1-3*x*</sub>Fe<sub>3+1+2*x*</sub>V<sub>*x*</sub>]<sub>o</sub>O<sub>4</sub>, в которой *x* является формульным коэффициентом вакансий, а *V* – обозначение наличия вакансий. Установлена корреляция значений периодов решетки исследованных наночастиц нестехиометрического магнетита различной дисперсности, полученных в результате рентгеноструктурных и мессбауэровских исследований. Показано, что малые частицы со средним размером около 10 нм близки по стехиометрическому составу к маггемиту, более крупные (около 85 нм) – к магнетиту. Также было выявлено, что в наночастицах размером 10 и 25 нм содержится гётит ( $\alpha$ -FeOOH), образующий вокруг поверхности тонкую пленку, толщина которой уменьшается по мере увеличения среднего размера наночастиц.

## **МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ.**

Горбиков И.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г.Томск, Россия.

Ermmain77@mail.ru

Эпоксидные смолы, благодаря своим физическим и химическим свойствам, широко используются в различных отраслях производства как конструкционный материал или в качестве клеевого состава. С развитием нанотехнологий появилась возможность улучшить характеристики эпоксидных смол посредством создания нового класса материалов – полимерных нанокомпозитов. Благодаря высокой удельной поверхности наночастицы стали эффективным модифицирующим агентом, позволяющим улучшить характеристики эпоксидных смол, в частности, механические свойства [1]. Согласно литературным данным [2], эффективность модификации зависит от размера, формы и концентрации наночастиц, площади поверхности взаимодействия "полимер-наночастица", а также применения поверхностно-активных аппретирующих веществ. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование прочностных и адгезионных свойств эпоксидных нанокомпозитов, модифицированных наноразмерными частицами оксида алюминия различной морфологии.

Для модифицирования эпоксидной смолы использовали наночастицы оксида алюминия в виде агломератов складчатых нанолитов, нановолокна, непористые пластинчатые структуры и сферический оксид алюминия (рис. 1).



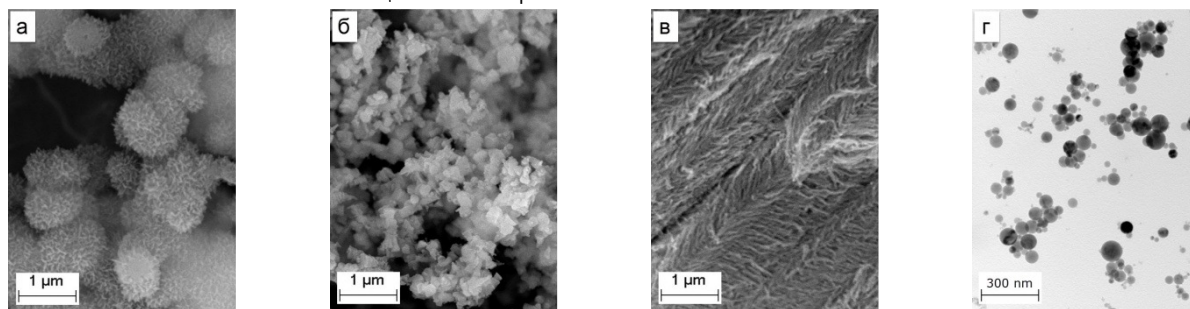


Рисунок 1 - СЭМ изображения модифицирующих наноструктур оксидов алюминия: а - агломераты складчатых наноллистов; б - непористые пластинчатые структуры; в - нановолокна; г - ПЭМ изображение сферического оксида алюминия.

Агломераты складчатых наноллистов бемита  $Al(OH)_3$  синтезировали окислением в воде наночастиц алюмонитридной композиции  $Al-AlN$ , полученных электрическим взрывом алюминиевой проволоки в атмосфере азота. Пластинчатый гидроксид алюминия (байерит) получали окислением наночастиц  $Al-AlN$  во влажном воздухе при относительной влажности 82%. Нановолокна бемита получали окислением алюминиевой пластинки через слой амальгамы в климатической камере при относительной влажности 60% и температуре 30°C. Наночастицы сферического  $\alpha-Al_2O_3$  получали электрическим взрывом алюминиевой проволоки в кислородсодержащей атмосфере. Матричным материалом служила композиция эпоксидной смолы ЭД-20.

Для получения полимерной композиции сначала готовили суспензию нанопорошка в этиловом спирте, вводили аппрет (орто-оксихинолин) в количестве 0,5 масс. % от массы порошка и обрабатывали ультразвуком в течение 45 мин. Далее суспензию нанопорошка вводили в эпоксидную смолу, перемешивали при помощи турбинной мешалки и обрабатывали ультразвуком при 60°C до полного испарения дисперсионной среды.

В полученную смесь вводили отвердитель, активный разбавитель, ускоритель отверждения и перемешивали еще в течение 30 мин. Отверждение эпоксидной смолы проводили при температуре 80°C в течение 19 часов. Для исследования прочностных характеристик полимерного нанокompозита, модифицированного агломератами наноллистов, пластинчатыми структурами и нановолокнами, готовили образцы для одноосного растяжения. Для исследования адгезионных свойств композита, модифицированного сферическим  $Al_2O_3$ , проводили испытания прочности образцов на отрыв. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron-5582.

Модифицирование полимерной композиции агломератами наноллистов приводит к уменьшению предела прочности во всем исследованном диапазоне концентраций по сравнению с немодифицированными образцами. Введение пластинок  $Al(OH)_3$  в количестве 0,6 масс. % и нановолокон  $Al(OH)_3$  в количестве 1 масс. % способствует увеличению предела прочности до 55 и 66 МПа, соответственно (рис. 2).

Модифицирование полимерной композиции наночастицами сферического  $Al_2O_3$  приводит к увеличению предела прочности при разрыве клеевого соединения (рис. 3). Максимальный эффект достигается при концентрации модификатора в 3 % масс. В этом случае адгезионный предел прочности увеличивается до 44 МПа.

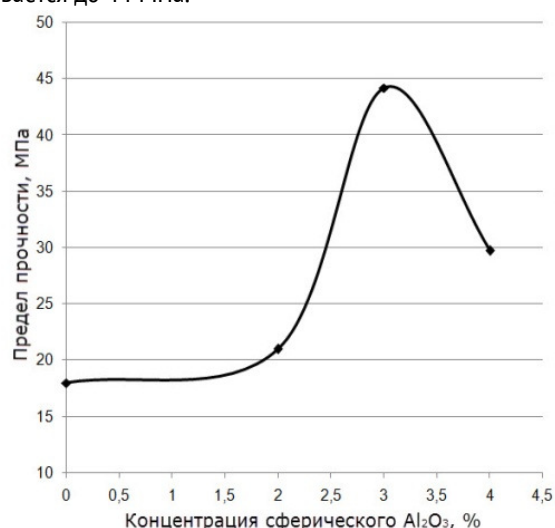
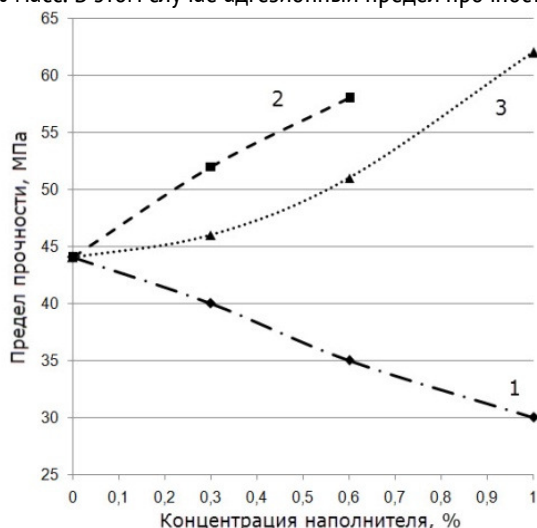


Рис.унок 2 - Зависимость предела прочности от концентрации модификатора: 1 - агломераты складчатых наноллистов; 2 - непористые пластинчатые структуры; 3 - нановолокна

Рисунок 3 - Зависимость адгезионного предела прочности от концентрации сферического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, с увеличением количества наноразмерного модификатора – пластинок и нановолокон – в полимере, разрывная прочность композита ( $\sigma$ ) возрастает. Причем, величина ( $\sigma$ ) при модификации полимера пластинками выше, чем при модификации нановолокнами. Возможной причиной является механизм встраивания наночастиц разной морфологии в полимерную матрицу. Напротив, модифицирование агломератами наноллистов приводит к снижению разрывной прочности композита, что может быть связано с высокой степенью агломерированности данных структур. Увеличение адгезионного предела прочности образцов, модифицированных сферическими частицами оксида алюминия связано, вероятно, с увеличением силы взаимодействия между адгезивом и субстратом, вследствие образования полярных функциональных групп. При модифицировании эпоксидных смол следует учитывать не только морфологию наночастиц, а также их агломерированность и равномерность распределения частиц в объеме матричного материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L.S. Schandler, L.C. Brison, W.G. Sawyer. Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story. JOM. 207. P. 53-60.
2. S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites: Part B 39. (2008). P. 933–961.

### ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ CdS ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Готовцева Е.Ю., Бирюков В.А., Светличный В.А.

Томский государственный университет, г. Томск, Россия

kara4578@mai.ru

Материалы на основе наночастиц CdS находят различные применения в таких областях, как микроэлектроника, оптика, сенсорика, медицина, а так же в гетерогенном фотокатализе. Не смотря на то, что наибольшее количество исследований в этой области проводится для такого полупроводника, как TiO<sub>2</sub>, использование CdS как альтернативного катализатора обладает рядом преимуществ и вызывает закономерный интерес. В первую очередь это возможность использовать для фотокаталитической реакции не УФ-излучение, а солнечное излучение в видимой области спектра. Однако такой существенный недостаток наночастиц CdS, как фотокоррозия, ставит под вопрос актуальность их изучения и использования.

Таким образом основной целью исследования было получить каталитически активный материал на основе CdS для очистки воды от органических загрязнителей, обладающий схожей с TiO<sub>2</sub> каталитической активностью, и при этом работающем при использовании излучения с длиной волны более 380 нм и не подвергающейся фотокоррозии, характерной для наночастиц CdS, или подвергающейся ей незначительно. Для этого наночастицы CdS получали в виде композиционного материала.

Синтез проводили в несколько этапов. На первом этапе получали тонкодисперсный, аморфный SiO<sub>2</sub> в ходе реакции щелочного гидролиза тетраэтоксисилана, средний размер частиц которого по данным СЭМ составил 400 нм. На следующем этапе порошок SiO<sub>2</sub> массой 0,6 г перетирали в ступке с Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O (0,72 г) в течение 10 минут. Полученную смесь отжигали при температуре 900°C в муфельной печи 3 часа. После термической обработки синтезированный, таким образом порошок представлял смесь кристаллического SiO<sub>2</sub> с гексагональной структурой и Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с орторомбической структурой по данным рентгенофазового анализа. Полученные композиты SiO<sub>2</sub>-Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> помещали в водный раствор тиоацетамида, кипятили в течение двух минут, получая конечный композит вида SiO<sub>2</sub>-Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>@CdS, концентрацию тиоацетамида подбирали так, чтобы соотношение Cd:S составляло 1:1. В результате, CdS формировался преимущественно на поверхности кристаллического SiO<sub>2</sub>-Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Фотокаталитические свойства исследовали посредством измерения падения оптической плотности в спектрах поглощения растворов органических красителей: нильского синего (634 нм) и метиленового голубого (663 нм), в результате их фотодеградаци на катализаторе SiO<sub>2</sub>-Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>@CdS (масса катализатора 0,015 г, концентрация растворов красителей 5×10<sup>-3</sup> М). Изменение оптической плотности фиксировали в интервале от 10 до 120 минут при облучении светом с длиной волны более 400 нм.

Для раствора красителя нильского синего и метиленового голубого оценивали сорбцию на синтезированном порошке в течение 24 часов, и составило 19% и 10% соответственно. Дальнейшее изменение оптической плотности, после

суток, в максимумах основных полос (634 и 663 нм) поглощения не наблюдали. Фотораспад для нильского синего составил 92% после 120 минут облучения раствора и 98% для метиленового голубого.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, код проекта 1347).

### ПОЛУЧЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ В СЛОЖНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ $ZrO_2 - Yb_2O_3$

Губарева В.Е., Ильичёва А.А., Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Куцев С.В.

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

г. Москва, РФ

valeriagubareva@mail.ru

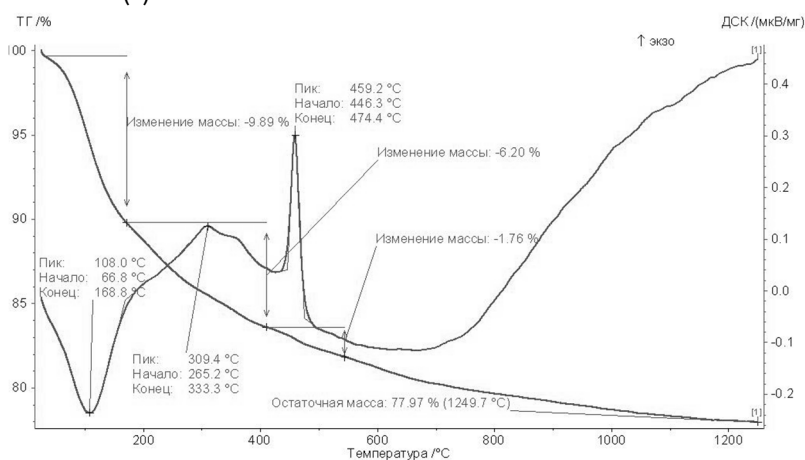
Керамические материалы, в состав которых входит диоксид циркония тетрагональной модификации, обладают уникальным комплексом свойств, определяющим широкое применение в технике, а в последние годы, в связи с доказанной биоинертностью и биосовместимостью, и в медицине. Одним из наиболее развиваемых и перспективных направлений совершенствования технической керамики является использование в качестве исходных материалов нанодисперсных порошков. Среди различных методов получения порошков с высокой дисперсностью следует выделить золь-гель синтез, как позволяющий обеспечивать высокую гомогенность порошков многокомпонентных систем.

Целью работы стало установление условий золь-гель синтеза прекурсоров системы  $ZrO_2 - Yb_2O_3$ , модифицированной оксидами Ва и Y, обеспечивающих получение гомогенных нанопорошков.

Основной сложностью синтеза прекурсоров данных систем является различная природа осаждаемых соединений, что затрудняет обеспечение полноты их осаждения и, соответственно, получение порошков заданного и гомогенного состава. В связи с этим прекурсоры систем  $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3 - BaO$  синтезировали золь-гель методом, используя три схемы осаждения компонентов [1,2]. Синтезированные образцы обозначали в соответствии с составом и схемой получения:  $ZrYbY(1)$ ,  $ZrYbYBa(1)$ ,  $ZrYbYBa(2)$ ,  $ZrYbYBa(3)$ .

Для исследования материалов использовали современные методы: дифференциально-сканирующую калориметрию, дифрактометрию, спектрометрию. Термогравиметрический анализ выполняли на приборе Netzsch STA 409 PC/PG совмещенным с масс-спектроскопическим анализатором Aeolos (Германия) с программным обеспечением. Размерные характеристики, величины пористости и агломератов ксерогелей и нанопорошков  $t-ZrO_2$  определяли с помощью метода низкотемпературной адсорбции – десорбции и лазерного анализатора. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 на излучении  $CuK\alpha$  ( $\alpha = 1.54\text{Å}$ ) в интервале углов  $2\theta = 24-51^\circ$  с идентификацией по международному банку стандартов (JCPDS).

Дифференциально-термический анализ ксерогелей, полученных после термообработки прекурсоров при температуре  $180^\circ\text{C}$ , показал, что термические кривые всех составов имеют близкий вид. В качестве иллюстрации на рис.1а представлена термограмма системы  $ZrYbY(1)$ .



а)

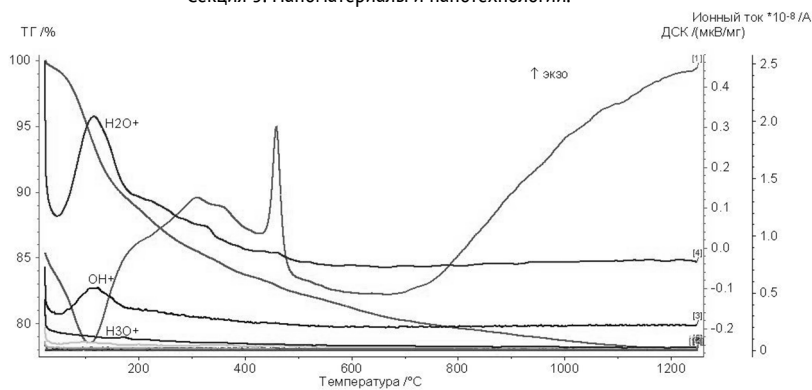


Рисунок 1 - ДСК- анализ образцов системы ZrYbY(1). а) термограмма  
 б) масс-спектрометрический анализ по группам OmHn

На термограммах исследованных образцов всех составов отмечаются три термоэффекта. Эндоэффекты в области температур ~100 и ~300°C отвечают температурам дегидратации и соответствуют потере неструктурных (в виде молекул H<sub>2</sub>O) и структурных (в виде OH-групп H<sub>2</sub>O+3) групп OmHn. Данный факт подтверждают результаты массспектрометрии, представленные на рис.1б. Экзоэффект, отмечаемый на всех термограммах при температурах 450-460°C, соответствует процессу кристаллизации ZrO<sub>2</sub>.

Порошки получали после термообработки ксерогелей при температуре 950°C, которая обеспечивает полное удаление остатков органики и анионных включений. Порошки всех составов имели удельные поверхности от 15 до 20 м<sup>2</sup>/г, что соответствует размерам индивидуальных частиц порошка 40-60 нм, т.е. были получены наноразмерные порошки.

Анализ дифрактограмм данных порошков показал, что основная кристаллическая фаза представлена твердым раствором на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, соответствующему по JCPDS №50-1089. Максимальная степень закристаллизованности наблюдалась в системе ZrYbYBa (1). В составах ZrYb(1), ZrYbY(1) обнаружена моноклинная фаза, причем в составе ZrYb(1) ее содержание несколько больше, чем в ZrYbY(1). Результаты расчетов параметров, проведенные по отражениям hkl 110 и 002, соответственно для «а» и «с», представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Параметры кристаллических решеток твердых растворов образцов

Обозначение образцов	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>
ZrYb (1)	3,606	5,181	67,4
ZrYbY (1)	3,608	5,169	67,3
ZrYbYBa (1)	3,606	5,166	67,2
ZrYbYBa (2)	3,606	5,166	67,2
ZrYbYBa (3)	3,615	5,178	67,7
Погрешность, Å	0,001	0,002	0,1

Изменение параметров кристаллических решеток твердых растворов t-ZrO<sub>2</sub> свидетельствует, что катионы модификаторов входят в решетку. При этом катион «Ba» наиболее полно замещает «Zr» при использовании третьего варианта осаждения компонентов. Таким образом, в работе установлены условия золь-гель синтеза прекурсоров системы ZrO<sub>2</sub> – Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированной оксидами Ba и Y, обеспечивающие получение гомогенных нанопорошков, фазовый состав которых представлен кристаллической фазой в виде твердых растворов t-ZrO<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. и др. «Керамика Yb-TZP для ортопедической стоматологии» научно-практический журнал «Нанотехнологии и охрана здоровья» т.5 №4 (17)- 2013 С.10–14 З.

2. Ильичева А.А., Куцев С.В., Михайлина Н.А. и др. «Наноструктурированная керамика на основе модифицированных систем ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для целей ортопедической стоматологии»// 2014. ж. «Материаловедение», №11, с.51-564.

### СИНТЕЗ YFeO<sub>3</sub> ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

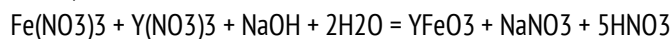
Гудкова Ю.Н., Чуркин В.Д., Томина Е.В.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

gudkova.yuliya1994@mail.ru

Ферриты благодаря магнитным свойствам и низкой электропроводности используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т. д.).

Микроволновое излучение, воздействуя на реакционную смесь, приводит к увеличению скорости химической реакции за счёт однородного и селективного нагрева. Для синтеза YFeO<sub>3</sub> в качестве прекурсоров использовали: нитрат иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O чда CAS 13494-98, нитрат железа (III) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O ч ТУ 6-09-02-553-96, гидроксид натрия NaOH(20%) чда ГОСТ 432877. Осаждение феррита иттрия проводили из раствора исходных веществ под воздействием микроволнового излучения мощностью 800 Вт в течение 26 мин.:



После охлаждения до комнатной температуры осадок феррита иттрия отделяли от раствора фильтрованием, сушили на воздухе и отжигали в муфельной печи в течение двух часов при 800°C. Состав фазы синтезированного нанопорошка определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo ARL X'tra. С целью определения размера частицы образцы YFeO<sub>3</sub> исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Carl Zeiss LIBRA 120.

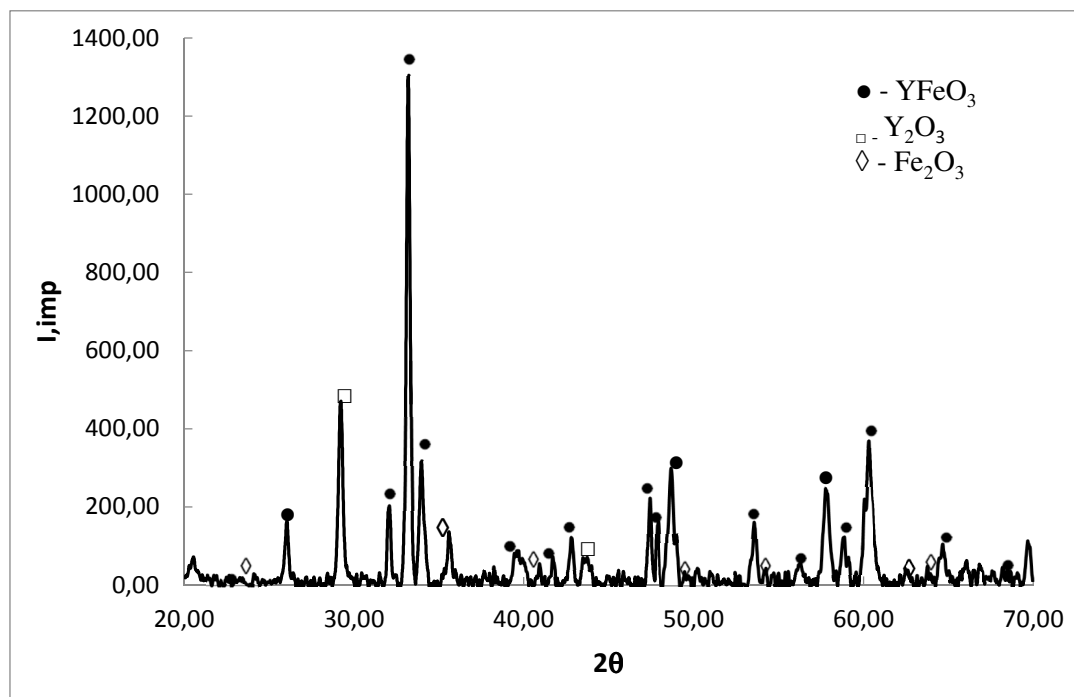
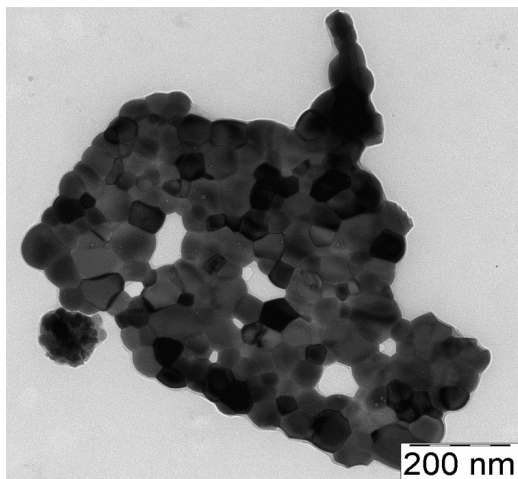
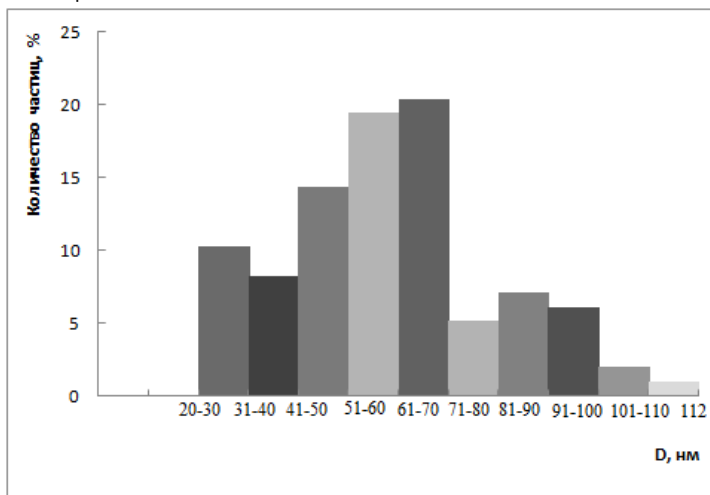


Рисунок 1 - Дифрактограмма YFeO<sub>3</sub>, синтезированного под воздействием микроволнового излучения.

Согласно данным РФА образец представляет собой практически чистый YFeO<sub>3</sub> с незначительными включениями Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые являются продуктами разложения прекурсоров под действием микроволнового излучения.



а)



б)

Рисунок 2 - ПЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения частиц по размерам (б) порошка  $\text{YFeO}_3$ .

По результатам ПЭМ дисперсия частиц по размерам составляет 20-110 нм, а преобладающими являются фракции с размером частиц 51-60 нм и 61-70 нм. Частицы имеют преимущественно округлую форму, наблюдается значительная агломерация. Средний размер частиц составляет 50 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ванецев А.С. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии, 2007. – № 76(5). – С. 435.
2. Нгуен Ань Тьен Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков  $\text{La}(\text{Y})\text{FeO}_3$  / Нгуен Ань Тьен, И.Я. Миттова, Н.А. Румянцева // Вестник ВГУ : химия, биология, фармация, 2008. – № 6. – С. 48-49.

### УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗАЦИИ И ПОЛИАМОРФИЗМА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{D}_2\text{O}$ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Данилов И.В.<sup>1,2</sup>, Громницкая Е.Л.<sup>2</sup>, Ляпин А.Г.<sup>1,2</sup>, Бражкин В.В.<sup>1,2</sup>

Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, Москва, Россия

idanilov@hppi.troitsk.ru

Вода, являющаяся ключевым веществом для жизни человека, довольно детально изучена, однако открытие твердофазной аморфизации под давлением (ТФА) кристаллического льда 1h в аморфный лед высокой плотности hda [1], а затем и полиаморфизма [2] дало новый импульс исследованиям воды и льда. Аморфный лед hda имеет несколько структурных модификаций, полученная методом ТФА uHDA представляет собой гетероструктуру из нанокристаллов 1h (размер доменов ~2 нм) в аморфной среде [3]. В связи с этим при кристаллизации этого аморфного льда большая часть вещества переходит в гексагональную фазу 1h с небольшой примесью кубического 1c. Изотопическое замещение атома H на D может дать новую информацию о взаимных переходах между нанокристаллическими и аморфными фазами льда.  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  изотопические аналоги, имеющие заметное различие масс - 18/16. Термодинамические свойства и фазовые диаграммы тяжелого и обычного льда отличаются незначительно. В то же время наблюдается аномально большой изотопический эффект в экспериментальной зависимости модуля объемной упругости  $V$  и его производной  $V'$ , особенно ярко выраженный для фазы HDA [4,5].

В настоящей работе проведено исследование импульсным ультразвуковым методом упругих свойств (с одновременным прямым измерением объема) твердых растворов  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{D}_2\text{O}$  в молярных концентрациях 3:1, 1:1 и 1:3 при неравновесных фазовых превращениях под давлением. Исследования проводились на ультразвуковом пьезометре до давлений

2 ГПа. В ходе эксперимента температура измерялась медь-константановыми термопарами, помещенными вблизи образца. Импульсным ультразвуковым методом измерялись времена пробега продольной и поперечной звуковой волны на частотах 10 МГц и 5 МГц.

Изучалась ТФА льда 1h в HDA фазу при сжатии до 1.7 ГПа при  $T=77$  К и индуцируемый ростом температуры при  $P=0.05$  ГПа каскад переходов HDA-LDA-1c-1h.

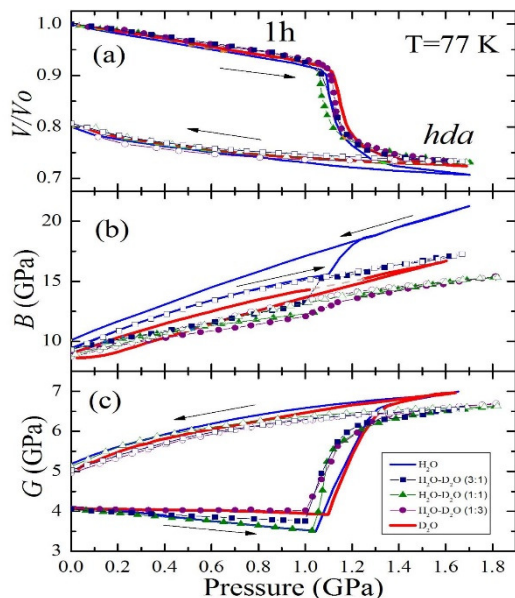


Рисунок 1

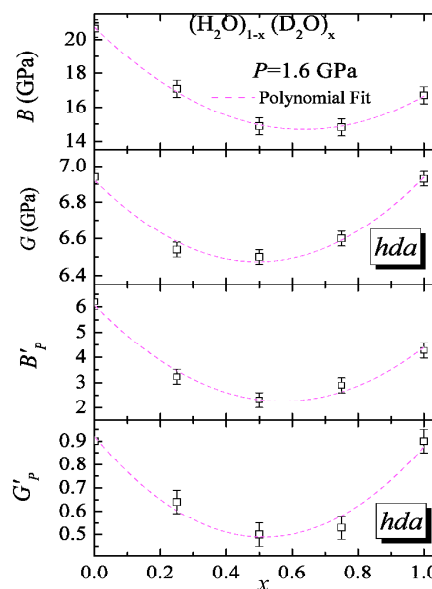


Рисунок 2

Барические (рис. 1) зависимости модуля объемной упругости  $B$  и модуля сдвига  $G$  были получены из экспериментальных скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн и плотности. Можно выделить следующие закономерности в поведении упругих модулей и особенностей ТФА для льдов H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O (рис. 1): 1) при сжатии льда 1h наблюдается падение модуля  $G$  с разными наклонами; 2) переход ТФА для твердых растворов начинается на 0.05–0.1 ГПа раньше по давлению; 3) при высоких давлениях  $P > 1$  ГПа оба модуля  $B$  и  $G$  для HDA фазы смешанных льдов оказываются ниже соответствующих значений для чистых H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O (рис. 2). Налицо существенная немонотонность некоторых характеристик барических зависимостей упругих модулей при постепенной изотопической замене H<sub>2</sub>O на D<sub>2</sub>O, причем наибольший беспорядок (в концентрации 1:1) приводит к самым мягким модулям упругости.

Переходы между аморфными фазами с последующей нанокристаллизацией (рис. 2) исследовались в режиме естественного отогрева льда HDA от  $T=77$  К при фиксированном давлении  $P=0.05$  ГПа. По аномалиям объема, ультразвуковых скоростей и упругих модулей аналогично случаю чистых H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O [4,5] была идентифицирована последовательность фазовых переходов HDA-LDA-1c-1h. Поведение модуля  $G$  для всех льдов аналогично. В отличие от высоких давлений (рис. 1) значение модуля  $B$  HDA фаз монотонно зависит от концентрации, что может быть связано с существенно большей делокализацией атома

водорода по сравнению с атомом дейтерия. В LDA фазе концентрационная зависимость модуля В существенно немонотонна, а

для нанокристаллических льдов 1с и 1h величина В в смешанных льдах H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O заметно меньше соответствующих модулей чистых льдов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. "Melting ice" I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids, Nature, 1984, №310, p. 393-395.
2. Mishima O. Reversible first-order transition between two H<sub>2</sub>O amorphs at 0.2 GPa and 135 K., J. Chem. Phys., 1994, №100.
3. Seidl M., Amann-Winkel K., Handle P.H., Zifferer G. and Loerting T., From parallel to single crystallization kinetics in high-density amorphous ice, Phys. Rev. B, 2013, vol. 88, p. 174105
4. Gromnitskaya E.L., Stal'gorova O.V., Brazhkin V.V. and Lyapin A.G. Ultrasonic study of the nonequilibrium pressure-temperature diagram of H<sub>2</sub>O ice. Phys. Rev. B, 2001, № 64
5. Громницкая Е. Л., Стальгорова О. В., Ляпин А. Г., Бражкин В. В., Тарутин О. Б., Упругие свойства льда D<sub>2</sub>O при твердофазной аморфизации и превращении между аморфными фазами, Письма в ЖЭТФ, 2003, №78, с. 960-964.

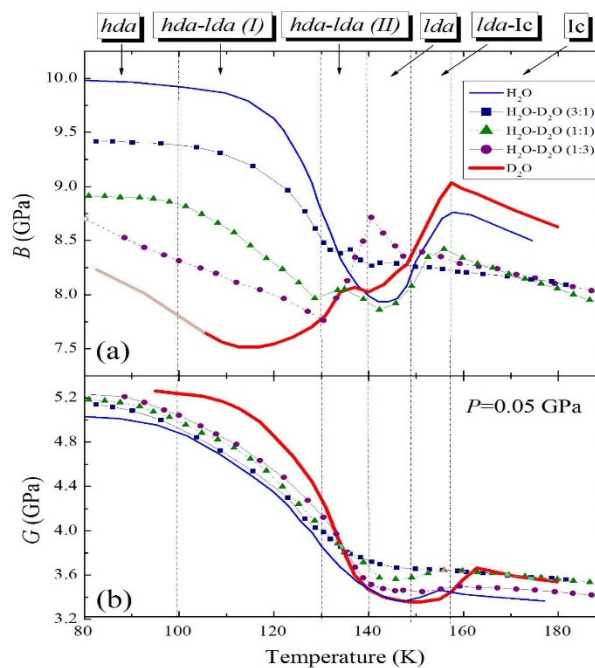


Рисунок 3

## ТОНКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ФОЛГИ ДЛЯ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОННЫХ ПУЧКОВ УСКОРИТЕЛЕЙ МЕДИЦИНСКОГО И ПРИКЛАДНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Доненко Е.Г., Межов И.И., Григоренко С.В., Вересов О.Л., Строкач А.П.

ОАО «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры» им. Д.В.Ефремова», г. Санкт-Петербург, Российская федерация.  
e-mail: imperion@mail.ru, donenko@luts.niiefa.spb.su.

В Российской Федерации остро стоит проблема диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний на ранней стадии. Методы ядерной медицины позволяют определить патологические изменения в органах и тканях пациента на клеточном уровне с высокой точностью. Радионуклидная диагностика основана на регистрации излучения от короткоживущих радиоизотопов, которые вводятся в организм человека в виде меченных радионуклидами веществ – радиофармпрепаратов. Использование короткоживущих изотопов обеспечивает минимизацию радиационной нагрузки на персонал и пациентов. Период полураспада радионуклидов используемых в радионуклидной диагностике – от 2 минут до 7 суток, что обозначает проблему их хранения и логистики.

В НИИЭФА им. Д.В.Ефремова разработан ряд компактных циклотронов предназначенных для наработки радионуклидов непосредственно в медицинских учреждениях, а так же циклотроны для научных исследований и промышленности. В этих циклотронах в качестве ускоряемых частиц используются отрицательные ионы (H-,D-), а для вывода пучков из ускорителя используется метод перезарядки отрицательных ионов в положительные на тонких углеродных фольгах. Преимущество углеродной фольги перед металлическими фольгами заключается в ее стабильности в вакууме при высоких температурах, в комбинации с хорошей электрической и термической проводимостью, кроме того в углероде быстро спадает наведенная радиоактивность.

Существует проблема разрушения перезарядных углеродных фольг под воздействием пучка ионов. Электроны «снятые» с ионов водорода теряют свою энергию в фольге, что приводит к сильному ее разогреву и графитизации. Из-за накопления дефектов в графитизированных областях происходит «распухание» в направлении перпендикулярном плоскости пленки, и сжатие вдоль ее поверхности. Это приводит к возникновению и накоплению механических напряжений, образованию микротрещин, разрушению фольги. В случае разрушения углеродной фольги работа ускорителя прекращается. Замена перезарядных фольг и введение ускорителя в строй занимает один рабочий день и более. Остановка работы циклотрона приводит к значительным финансовым потерям.



В НИИЭФА им. Д.В.Ефремова проведены исследования, направленные на усовершенствование метода получения углеродных фольг, получение ультратонких углеродных фольг различной плотности (от 50 мкг/см<sup>2</sup> до 500 мкг/см<sup>2</sup>) и структуры. Проведены испытания работы фольг на циклотронах различных энергий и на ускорителях тяжелых ионов, исследованы свойства фольг до и после облучения.

При изготовлении образцов углеродных фольг были использованы методы электродугового и магнетронного распыления графита[1]. Углерод наносился в вакууме 10<sup>-5</sup> Па на стеклянную подложку 102/102 мм, покрытую водорастворимым веществом.

В ходе исследований было установлено, что водорастворимое вещество, наносимое на подложку оказывает значительное влияние на структуру и радиационную стойкость фольг. Был исследован ряд водорастворимых покрытий (NaCl, 98% обезвоженный бетаин ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>2</sub>COO), солевой раствор бетаина, калий олиат) наносимых как из жидкостной, так и из твердой фазы. Наибольшую эластичность и стойкость к радиационным воздействиям показали фольги полученные с помощью бетаин-солевого раствора.

Микрорентгеноспектральный анализ пленок на сканирующем электронном микроскопе VEGA показал наличие графитовых кластеров в аморфной среде углерода (рисунок 1), оказывающих негативное воздействие на механическую прочность фольги. Фольги аморфного углерода и гидрогенизированного аморфного углерода (a-C:H), полученные методом магнетронного распыления, характеризовались отсутствием кластерных включений, однородностью состава.

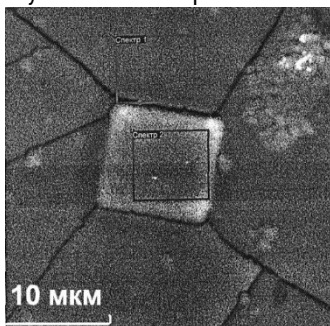
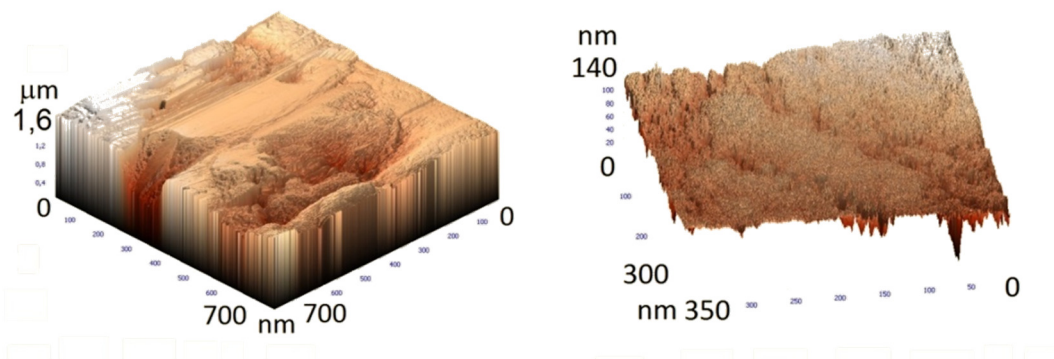


Рисунок 1 - Кластер в углеродной фольге, полученной методом электродугового напыления.

С целью увеличения механической и радиационной стойкости фольг, углеродное покрытие получали путем многократного, послойного нанесения углерода с периодом релаксации (остывания) ~ 20 минут, при толщине каждого слоя 40 нм.

Проведены исследования углеродных фольг методом атомно-силовой микроскопии, установлено, что под воздействием ионного пучка атомы углерода перестраиваются из аморфной структуры в наноструктурированную (Рисунок 2).



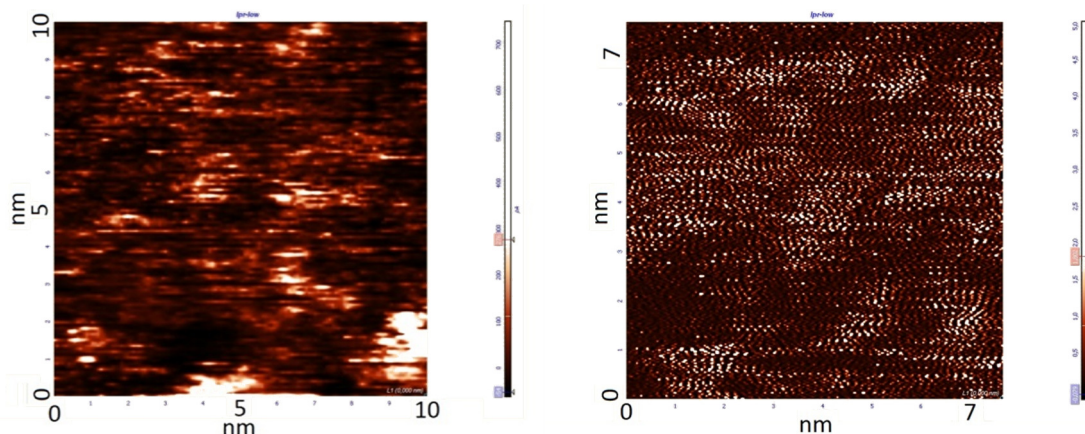


Рисунок 2 - Углеродная фольга до и после воздействия ионного пучка.

В настоящее время углеродными фольгами оснащаются серия изготавливаемых в НИИЭФА им.Д.В.Ефремова циклотронов СС-12, СС-18/9, МСС-30/15, предназначенных для изготовления радиофармпрепаратов в медицинских учреждениях Российской Федерации и за рубежом. Планируется вести дальнейшие исследования в данном направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доненко Е.Г., Залеская К.Ю., Межов И.И., и др./Изготовление углеродных ( $\alpha$ -С:Н) перезарядных фольг циклотронов методом магнетронного распыления графита //Труды 9-й международной конференции «Пленки и покрытия» СПб.- 2013.- С. 296-300.

#### ПРОХОЖДЕНИЕ СВЕТА СКВОЗЬ ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ПОРИСТОГО СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ МЕТОДОМ СУХОГО АЭРОЗОЛЬНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Желтова А.В.<sup>1</sup>, Маслénкина Е.В.<sup>2</sup>, Козлова Н.В.<sup>3</sup>, Шведов А.С.<sup>3</sup>, Смолянский А.С.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Специализированный учебно-научный центр (факультет) – школа-интернат имени А.Н. Колмогорова Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия  
[zheltova12@rambler.ru](mailto:zheltova12@rambler.ru)

Исследования свойств и создание методов синтеза multifunctional наноматериалов относятся к числу основных направлений развития нанотехнологий [1]. В качестве шаблонов для изготовления новых классов multifunctional материалов предложено применять ядерные фильтры (ЯФ), представляющие собой пористые полимерные плёнки с высокой однородностью поровых характеристик, изготовленные ионно-лучевым методом [2]. В частности, представляется перспективным формирование на поверхности подложки и боковых стенок микропор массивов нано- и микрочастиц (НМЧ) металлов, которые способны придать ряд новых свойств субстрату, - например, одновременно обеспечить как бактерицидность мембраны [3], так и изменить шероховатость поверхности ЯФ, что, в свою очередь, может оказать влияние на оптические характеристики ЯФ [4].

Цель настоящего исследования состояла в определении взаимосвязи между характеристиками аэрозоля и микрошероховатости поверхности, и оптическими свойствами покрытий на основе НМЧ серебра, сформированных на поверхности ЯФ методом сухого аэрозольного осаждения [5], посредством изучения спектров оптического поглощения/пропускания образцов ЯФ, модифицированных массивами НМЧ серебра.

Модификацию ЯФ проводили в трёх режимах, с использованием аэрозолей серебра с объёмной концентрацией частиц  $1,56 \cdot 10^5$  (Ag-ЯФ-1),  $3,34 \cdot 10^6$  (Ag-ЯФ-2) до  $\sim 4,38 \cdot 10^6$  (Ag-ЯФ-3) см<sup>-3</sup>. Описание экспериментальной установки и результаты анализа нано-/микроструктурных изменений поверхности ЯФ в результате модификации НМЧ серебра (Ag-ЯФ) методами растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) приведены в [5].

Регистрацию спектров оптического поглощения образцов Ag-ЯФ осуществляли на воздухе при комнатной температуре с помощью спектрофотометра UV-365. Образцы Ag-ЯФ размещали в кюветном отделении прибора перпендикулярно

направлению зондирующего пучка света; при этом покрытие из НМЧ серебра было расположено на передней поверхности образцов Ag-ЯФ по отношению к зондирующему пучку света.

Природа спектров оптического поглощения/пропускания ЯФ, которые наблюдаются в области от 1000 до 2500 нм, определяется длинноволновым краем полосы дифракционного фона (далее – фона), обусловленного взаимодействием зондирующего света с системой микропор, а также интерференционной картиной (ИК), возникающей в результате двукратного отражения зондирующего света от поверхностей полимерной плёнки. Спектр фона может быть удовлетворительно аппроксимирован полиномом четвёртой степени. Длинноволновой край полосы поглощения ПЭТФ, природа которого определяется взаимодействием со светом бензольной и двумя карбонильными группами мономерного звена, расположен в области длин волн ~300 нм [6]. Поэтому вклад от поглощения света ПЭТФ в рассматриваемых спектрах оптического поглощения/пропускания ЯФ можно считать незначительным и не учитывать при дальнейших расчётах.

Вклад ИК в спектр оптического пропускания ЯФ был получен в результате вычитания экспериментально зарегистрированных ( $T(0^\circ)$ ) и рассчитанных ( $T(0^\circ)$ ) значений полосы фона. Как известно [7], основными параметрами, характеризующими ИК, являются контраст, интенсивность  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  и длины волн  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min}$ , соответствующие максимумам и минимумам ИК ЯФ. Значения  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  были определены спектра оптического пропускания ЯФ, а длины волн  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\min}$ , – путём визуального анализа спектральной зависимости разностных значений пропускания ( $\Delta T, \% = T(0^\circ) - T(0^\circ)$ ).

Появление осадка НМЧ серебра на фронтальной (по отношению к направлению зондирующего пучка света) поверхности ЯФ оказывает влияние как на светорассеивающие свойства ЯФ, так и на ИК. Осадок НМЧ серебра можно рассматривать как пористую плёнку, образованную НМЧ и наноструктурами серебра [5]. Прохождение света сквозь пористые плёнки серебра сопровождается дифракцией и появлением поверхностных плазмонных поляритонов (ППП) [8]. Следовательно, происхождение полосы фона в спектрах оптического поглощения/пропускания Ag-ЯФ может быть связано с процессами дифракции света в пористой плёнке серебра и ЯФ, а также с взаимодействием между световыми фотонами и плазмонами, образующимися как на поверхности плёнки серебра, так и в её порах [8].

Обнаружена корреляция между величиной сдвига ИК и изменением спектральной формы фона, что позволило произвести оценку толщины покрытия НМЧ серебра. Полученные оценки удовлетворительно согласуются с величиной средней шероховатости поверхности ЯФ и Ag-ЯФ, установленной в результате АСМ-измерений.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение о предоставлении субсидии от 20 октября 2014 года №14.576.21.0053, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0053), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-07-00025).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, М., Физматлит, 2009.
2. Флёров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, № 4, 35–48.
3. Шатаева Л.К., Ряднова И.Ю., Нечаев А.Н., Сергеев А.В., Чихачёва И.П., Мчедlishвили Б.В. Коллоидн. журн., 2000, 62, № 1, 126–132.
4. Smolyanskii A.S., Smirnova Yu.A., Vasilenko V.G., Burukhin S.B., Briskman B.A., Milinchuk V.K. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 1999, 155, 331–334.
5. Смолянский А.С., Загайнов В.А., Бирюков Ю.Г., Магомедбеков Э.П., Степанова О.Г., Трахтенберг Л.И. Композиты и наноструктуры, 2014, 6, № 3, 137–147.
6. Смолянский А.С., Василенко В.Г., Смирнова Ю.А., Бурухин С.Б., Подсобляев А.П., Брискман Б.А., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. Изв. Вузов. Ядерная энергетика, 1998, № 5, 29–35.
7. Борн М. Основы оптики / ред. М. Борн, Э. Вольф, М., Наука, 1973.
8. Huang Cheng-ping, Wang Quan-jin, Zhu Yong-yan. Phys. Rev. B, 2007, 75, 245421.

### **ЭКРАНИРОВАННЫЕ ОБЪЕМЫ ИЗ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕМЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ЗЕМЛИ**

Жуков А.С., Мазеева А.К., Васильева О.В., Кузнецов П.А.

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия  
npk3@crism.ru

Прогресс в области развития электронных и радиотехнических устройств, а также существенное возрастание бытового и производственного потребления электроэнергии, особенно в больших городах, за последние десятилетия привел

к резкому возрастанию негативного воздействия магнитного излучения. К наиболее опасным источникам магнитного поля в условиях мегаполиса относятся городской электротранспорт, кабельные трассы и распределительные трансформаторные подстанции, встроенные в жилые дома. В настоящее время введено специальное понятие – электромагнитная экология. В России регламентированы пороговые нормы излучений.

На практике не всегда имеется возможность перенести техническое оборудование или биологические объекты на расстояние, при котором уровень поля станет ниже предельно допустимого значения. В этом случае необходимо применять экранирующие материалы [1].

Для обеспечения возможности широкого и мобильного применения экранирования магнитных полей с максимальным коэффициентом экранирования необходимо использование материалов с высокими магнитными характеристиками (высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой, близкой к нулю остаточной намагниченностью), высокой температурной стабильностью. В ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» разработана и запатентована перспективная технология получения экранирующих рулонных композиционных материалов на основе лент аморфных и нанокристаллических кобальтовых сплавов, обладающих высокими значениями магнитной проницаемости, а также лучшими технологическими характеристиками по сравнению с традиционными материалами для систем магнитного экранирования (пермаллои, электро-техническая сталь). Высокие свойства данных материалов достигаются за счет специальной термической обработки лент из аморфных сплавов в проходной и камерной печах. Полученные материалы предназначены для создания магнитных экранов различного назначения [2].

В работе показано влияние различных режимов термической обработки на магнитные характеристики различных сплавов. На основании полученных данных выбран оптимальный сплав и регламентированы оптимальные режимы его обработки для последующего изготовления экранов и изделий из них. Конструкция экрана, наряду с магнитными свойствами лент, вносит свой вклад в величину коэффициента экранирования. Наши экраны отличаются от известных аналогов тем, что аморфные ленты расположены внахлест с перекрытием не менее толщины самой ленты и зафиксированы относительно друг друга с помощью полимерной диэлектрической пленки. При разработке конкретных экранированных изделий реализованы современные подходы с применением математического моделирования магнитного поля. Проведены расчеты эффективности экранирования методом конечных элементов с помощью программного пакета ELCUT. В расчетах используются кривые намагничивания сплавов, измеренные на специальной магнитоизмерительной установке. В ходе экспериментов было установлено, что коэффициент экранирования магнитного поля зависит от количества слоев используемого экранирующего материала, от ориентации аморфных лент в экране и ориентации экранирующего объема относительно линий магнитного поля. Если линии магнитного поля, огибающего объем, перпендикулярны лентам, решающее влияние оказывает тот факт, что экранирующий материал для них не сплошной. Поскольку магнитное экранирование осуществляется за счет замыкания силовых линий магнитного поля в толще материала, каждая стыковка лент приводит к проникновению силовых линий внутрь конструкции и ослаблению экранирующих свойств. Если линии магнитного поля проходят вдоль лент экранирующего материала, они все время находятся в толще материала и стыковки практически не влияют на экранирующие свойства. Можно отметить, что при вертикальном расположении экранирующего объема силовые линии огибают его по более длинному и сложному контуру.

С применением разработанных ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» экранирующих материалов созданы экранированные объемы и помещения (рисунок 1) для проведения медико-биологических исследований и особо точных магниточувствительных измерений, калибровки измерительных приборов в отсутствие магнитного поля Земли (совместно с ОАО «Электроприбор», ИЗМИРАН ООО «Магнитные и Криоэлектронные Системы», Институтом медико-биологических проблем РАН и Институтом физиологии им. И.П. Павлова РАН) с коэффициентом экранирования до 10000. Для ОАО «Радар-ММС» разработана и изготовлена экранирующая камера с размагничивающим контуром с коэффициентом экранирования 1500.

А



Б



Рисунок 1 – (А) экранирующая камера для проведения высокоточных магнитных измерений; (Б) экранированное помещение

Магнитные экраны в качестве элемента конструкции использовались для изготовления экранированной защитной одежды (совместная разработка с Институтом технологии и дизайна) и экранированного кабеля (совместно с ОАО «Севкабель»). Внутри одежды уровни индукции магнитного поля уменьшаются в  $10 \div 15$  раз. Измерение магнитного поля вокруг силового кабеля с экраном показало, что достигается снижение поля в  $100 \div 500$  раз, в зависимости от расстояния до кабеля и напряженности поля. Таким образом, обеспечивается уровень магнитного поля промышленной частоты порядка  $0.25 \text{ мкТл}$ . Экранированной одеждой для сварщиков заинтересовалась фирма Кетрри (Финляндия).

В настоящий момент работы, проводимые ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», направлены на повышение экранирующих свойств выпускаемых магнитных экранов и их технологичности. Планируется расширение ассортимента выпускаемых изделий за счет разработки модульных магнитных экранов на основе сплавов пермаллового класса совместно с аморфными и нанокристаллическими сплавами на основе железа и кобальта в виде плоских экранирующих плит. Необходимо разработать технологию получения данных конструкций, систему контроля свойств плоских образцов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI62514X0018.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Д. Н. Шапиро Электромагнитное экранирование : научное издание – Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 120 с. : ил. – 1500 экз. – ISBN 978-5-91559-049-5.
- 2 П. А. Кузнецов, Б. В. Фармаковский, О. В. Толочко и др. Исследования и разработки в области применения аморфных магнитомягких сплавов для создания магнитных экранов // Вопросы материаловедения : науч.-тех. журн. / учредитель ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей». – 1995, октябрь – . – СПб. : ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2009 – . – Трехмес. – ISSN 1994-6716. 2009, №3(59). – 500 экз.

## ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОГО ГИГАНТСКОГО МАГНЕТСОПРОТИВЛЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Mn:ZnO}$

Журавлёва А.С., Кузьмин М.П.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия  
zhuravlyova-alina@yandex.ru

В работе представлено исследование эффекта аномально резкого падения удельного сопротивления тонких пленок  $\text{Mn:ZnO}$  в магнитном поле. По аналогии с 4f полупроводниками он был назван эффектом гигантского отрицательного магнетосопротивления.

Исследование было проведено на тонких пленках  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  с  $x=0$  (чистый  $\text{ZnO}$ ), 0.02, 0.04 и 0.08, выращенных методом импульсного лазерного осаждения (PLD) на сапфировых подложках. Мишени были получены твердофазным методом из  $\text{ZnO}$  и  $\text{MnO}_2$  порошков, смешанных в соответствии с желаемой стехиометрией. Для роста пленок был использован импульсный эксимерный лазер  $\text{KrF}$  (248 нм.) с частотой повторения 10 Гц и энергией 300 мДж. Пленки были выращены в высоком вакууме ( $10^{-5}$  мбар) при комнатной температуре. Толщина синтезированных пленок не превышала 300 нм.

Независимо от температуры тонкие пленки показывали n-тип проводимости. Концентрация кислородных вакансий ( $\text{VO}'_s$ ) в пленках была настроена посредством изменения температуры подложки и парциального давления кислорода во время роста. Следует отметить, что, прибегнув к низкотемпературной рентгеновской спектроскопии поглощения, в пленках

было исключено наличие марганца с химической валентностью, отличной от 2+. В связи с чем можно утверждать, что магнетизм исследованных пленок не может быть объяснен теорией двойного-обменного взаимодействия. Пленки имели при низких температурах коэрцитивную силу около 20 мТл. и поле насыщения равным 200 мТл..

Для каждого образца методом ван дер пау были получены зависимости удельного сопротивления от магнитного поля, приложенного параллельно и перпендикулярно плоскости пленки. Измерения проводились при температурах 1.4, 5, 10, 20 и 50 К. Интерес представляет тот факт, что при приложении магнитного поля удельное сопротивление для тонких пленок на основе чистого ZnO монотонно увеличивается, в то время, как пленок Mn:ZnO можно выделить три режима, которые частично сосуществуют: сопротивление возрастает при малых полях, это увеличение сменяется значительным уменьшением сопротивления в диапазоне промежуточных полей и, наконец, линейное отрицательное магнетосопротивление превалирует при очень высоких полях.

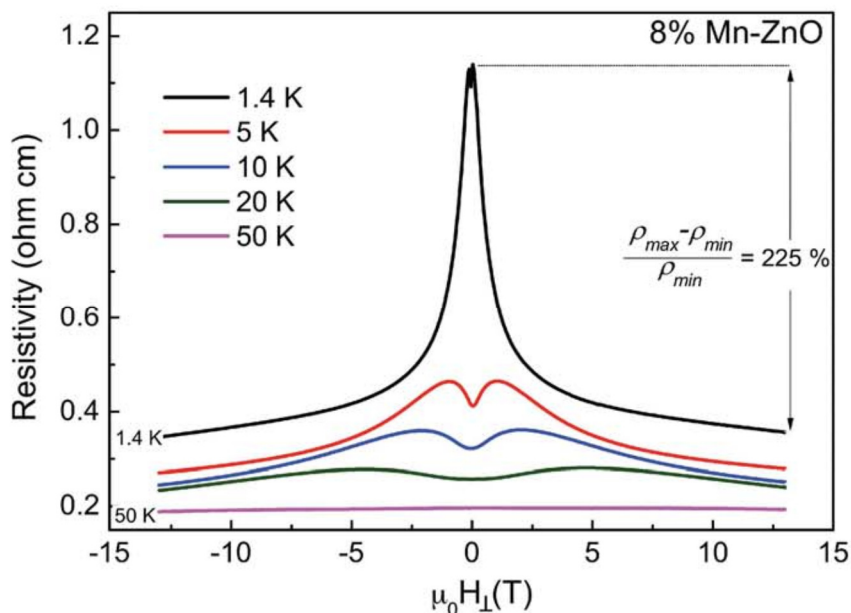


Рисунок 1 - Зависимость удельного сопротивления от магнитного поля для Zn<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.08</sub>O при различных температурах. Поле приложено перпендикулярно поверхности пленки.

Наибольшее изменение отрицательного магнетосопротивления зафиксировано на тонкой пленке с  $x=0.08$  (см. Рис.1). Согласно расчетам оно равно 225%.

Для описания наблюдаемого гигантского отрицательного магнетосопротивления для всех образцов были измерены спектры фотолюминесценции. На рис. 2 представлены спектры образца с  $x=0.08$ , полученные в нулевом магнитном поле при температурах 13, 20, 25 К.

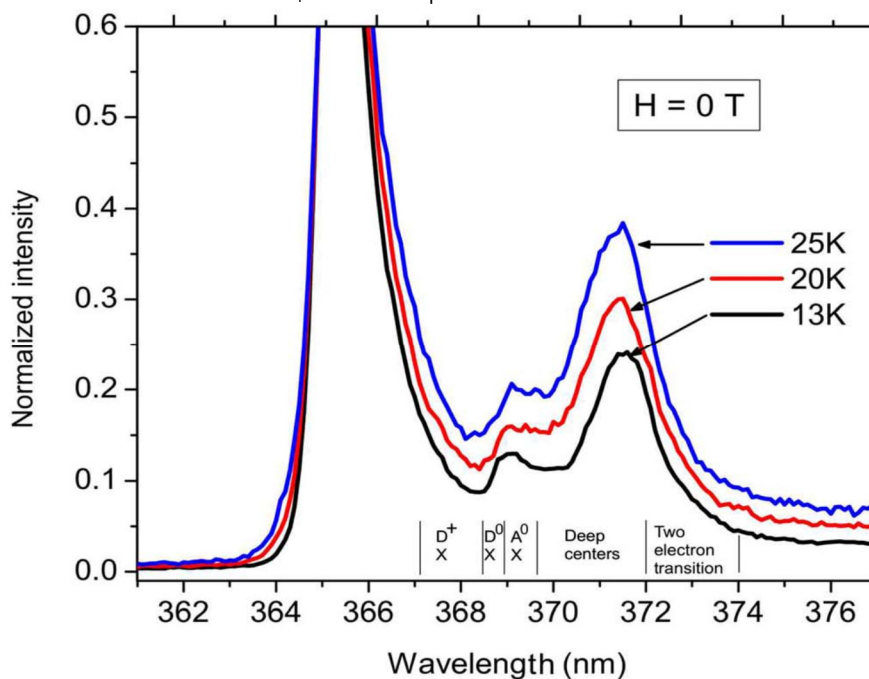


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции образца Zn<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.080</sub> при увеличении температуры

Аналогичные спектры фотолюминесценции для того же образца были получены при фиксированной температуре 13 K. в полях 0, 100 и 300 мТл. Интерпретируя спектры, можно утверждать, что электроны, локализованные на комплексах Mn-VO могут быть активированы в зоне проводимости увеличением температуры или магнитного поля. Из-за сильного *sp-d* обменного взаимодействия, и, следовательно, гигантского расщепления Зеемана, делокализация электронов появляется даже при поле порядка сотен мТл. Такое взаимодействие впервые наблюдали в (Cd, Mn) Te [1-3], а затем и в II-VI РМП [4].

Таким образом, в настоящей работе сообщается о гигантском отрицательном магнетосопротивлении в тонких пленках на основе оксиде цинка, легированных марганцем. Усиление этого аномального эффекта в пленках происходит при увеличении концентрации марганца. Совместно используя магнеторезистивные измерения и магнето-фотолюминесценцию, показано, что эффект может быть объяснен как результат магнитно-индуцированного перехода, где энергия активации вызвана *sp-d* обменным взаимодействием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Komarov A.V., Ryabchenko S.M., Terletskii O.V., Zheru I.I. JETP, 1977, 46, 318.
2. Gaj J.A., Galazka R.R. Solid State Commun., 1978, 25, 193.
3. Twardowski A., Nawrocki M., Ginter J., Phys. Stat. Sol. B, 1979, 96, 497.
4. Gaj J.A., Kossut J. Introduct. to the Phys. of Dilut. Magn. Semicond., 2010, 489.

### **СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ОКСИДИРОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУР CO<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/InP**

Зеленина Л.С., Евстратов С.С., Томина Е.В.

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

Lidiya.Zelenina@yandex.ru

Оксиды d-металлов являются эффективными хемостимуляторами оксидирования полупроводников класса AIIIIV [1,2]. Модифицированию подвергали InP (ФИЭ-1А (100)), предварительно обработанный травителем состава H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=2:1:1 с последующим промыванием дистиллированной водой и высушиванием на воздухе. Гетероструктуры Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/InP формировали методом магнетронного распыления (табл. 1) (вакуумная установка ионного распыления Совар II) кобальта в смешанной атмосфере аргона и кислорода из металлической мишени (кобальтовая мишень с содержанием основного вещества не менее 99,57%). Термооксидирование образцов проводили в печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ±1°C (ОВЕН ТРМ-10) при 500°C и 560°C в потоке кислорода в течение 20 минут и 1 часа соответственно с измерением толщины растущих пленок методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754,

точность измерения  $\pm 1$  нм). Морфологию поверхности образцов  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, SOLVER P47 PRO). Фазовый состав полученных пленок определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo-scientific ARL X'tra ( $\text{Cu K}\alpha 1$  с  $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ).

Таблица 1 - Режим напыления гетероструктур  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$

Структура	Параметры напыления	Скорость напыления, нм/мин	Толщина, нм
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$	$P_{\text{осг}} = 2 \cdot 10^{-5}$ торр $P_{\text{р}} = 4 \cdot 10^{-3}$ торр $I_{\text{р}} = 0,33 \text{ А}$ , $U_{\text{р}} = 43 \text{ В}$ $T = 20^\circ\text{C}$	1,2	$30 \pm 1$

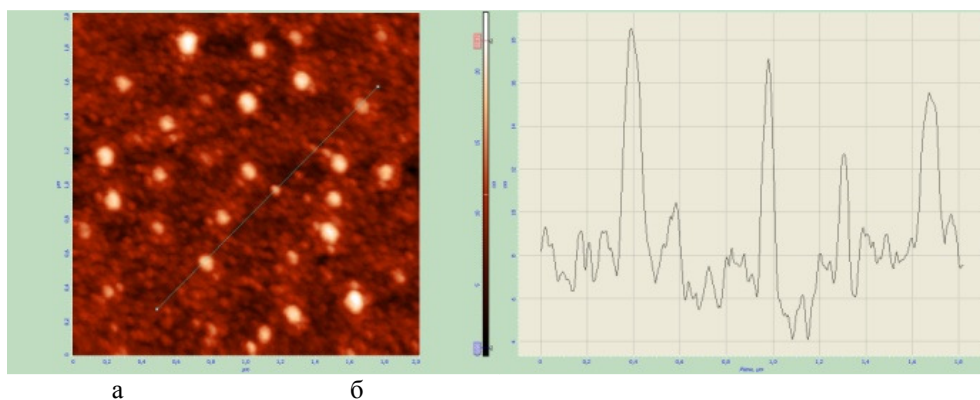
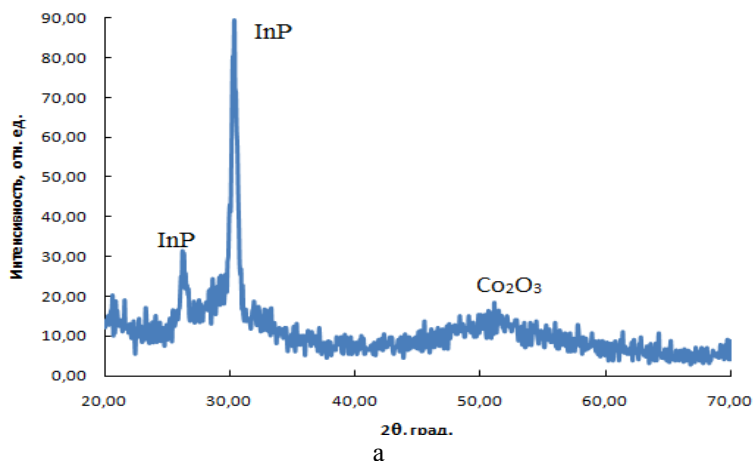


Рисунок 1 - АСМ-изображение (а) и профиль (б) поверхности оксидированного образца  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  в режиме  $500^\circ\text{C}$  20 мин ( $2 \times 2$  мкм)

Согласно данным АСМ (рис. 1) максимальная высота рельефа для оксидированного образца составляет 24,099 нм. Средняя шероховатость в оксидированном образце – 1,6476 нм. Поверхность оксидированной гетероструктуры  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  в режиме  $500^\circ\text{C}$  20 минут имеет зёрнистую структуру со средним размером зёрен порядка 50 нм. При этом зёрна расположены неупорядоченно и имеют неправильную форму.

Согласно данным РФА (рис. 2) в неоксидированном образце  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  кобальт присутствует в виде оксида кобальта (III). Оксидная пленка, сформированная оксидированием гетероструктуры  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  содержит смешанный оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , что может свидетельствовать о протекании процесса по транзитному механизму.





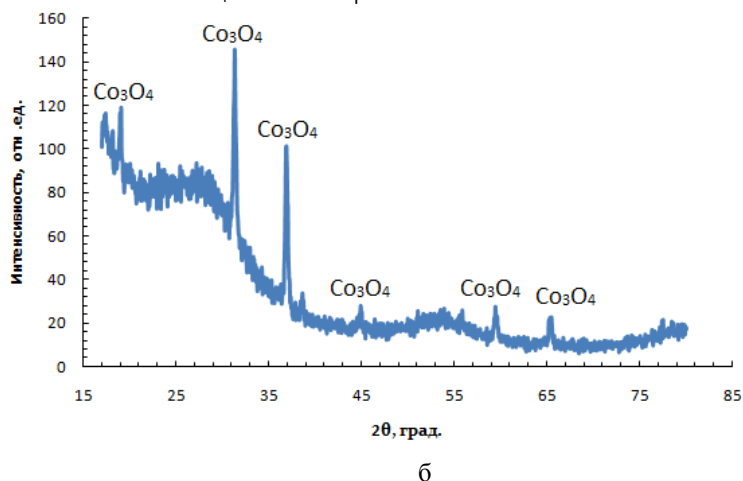


Рисунок 2 - Дифрактограмма неоксидированного образца  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  (а) и оксидированного образца  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{InP}$  (б) в режиме 560 °С 60 мин

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Томина Е.В., Миттова И.Я., Сухочев А.С., Сладкопцев Б.В. Термическое окисление арсенида галлия с поверхностью, модифицированной оксидами переходных металлов // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 2. С. 297-306.
2. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лаленко А.А., Сладкопцев Б.В. Термическое окисление полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  с наноразмерными слоями  $\text{V}_2\text{O}_5$  на поверхности // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 304-309.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

#### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$

Иевлев В.М.<sup>1,2</sup>, Канныкин С.В.<sup>2</sup>, Ильинова Т.Н.<sup>2</sup>, Володина М.С.<sup>2</sup>,  
Баикин А.С.<sup>3</sup>, Вавилова В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Москва, Россия  
[svkannykin@gmail.com](mailto:svkannykin@gmail.com)

Цель работы – установление закономерности деформации аморфного сплава  $\text{Fe}_{76,5}\text{P}_{13,6}\text{Si}_{4,8}\text{Mn}_{2,4}\text{V}_{0,2}\text{C}_{2,5}$  в процессе наноиндентирования и одноосного растяжения.

Исходные образцы были получены методом закалки из жидкого состояния в виде лент толщиной 30-40 мкм и имели аморфную структуру.

Наноиндентирование образцов проводили на приборе NanoHardnessTester фирмы CSM Instruments. При испытаниях использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора при скоростях нагружения 0,5, 1, 10, 100 мН/мин. Выдержка при максимальной нагрузке составляла 1 с, скорость разгрузки 30 мН/мин. Индентирование проводили с нагрузкой на индентор (P) 15 мН, не приводящей к кристаллизации сплава.

Предел прочности образцов определяли на механической машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний 0,5 мм/мин, с точностью скорости траверсы  $\pm 0,2\%$  от значения величины установленной скорости. Точность измерения нагрузки составляла  $\pm 0,5\%$  от измеренного значения и до 1/100 максимального значения динамометрического датчика.

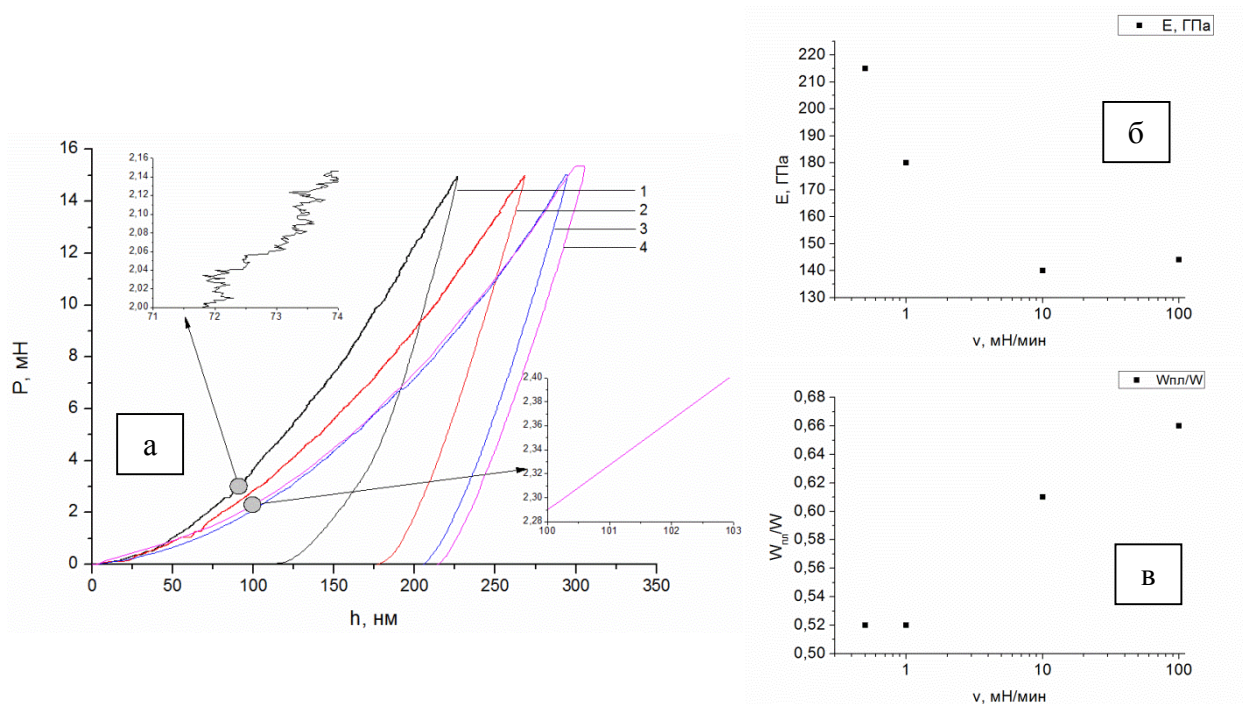


Рисунок 1 - (а) Диаграммы  $P-h$  для нагрузки на индентор 15 мН при различных скоростях нагружения, мН/мин: 0,5 (1), 1 (2), 10 (3), 100 - (4). На вставках указаны увеличенные участки кривых для минимальной (слева) и максимальной (справа) скорости нагружения. б) Зависимость модуля упругости от скорости нагружения, в) Доля пластической деформации в зависимости от скорости нагружения

Структуру образцов после испытаний на растяжение исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA. Образец для испытаний готовили из полосок материала, вырезанных непосредственно вблизи места разрыва, после чего их наклеивали на кремниевый держатель с «нулевым фоном». Прибор был откалиброван по стандартному образцу NIST SRM-1976a, погрешность положения рефлексов не превышала 0,010 2 $\theta$ .

Установлено проявление выраженного так называемого «прерывистого течения» при малой скорости нагружения (рис.1а, левая вставка), природа которого объясняется образованием и развитием полос сдвига в процессе пластической деформации [1,2].

При малых скоростях приложенной нагрузки, энергия деформации диссипирует в образование дискретных элементарных полос сдвига, что проявляется на кривой P-h наблюдаемой совокупностью «зубцов». При большой скорости нагружения деформационные скачки суммируются с образованием большого числа полос сдвига, вследствие чего возрастает доля пластической деформации, что следует из увеличения площади гистерезисных петель и уменьшения модуля упругости (рис.1б,в).

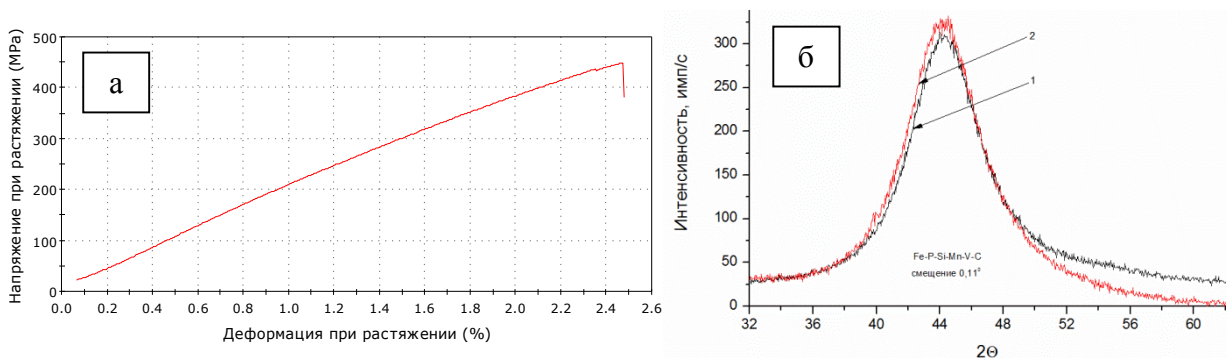


Рисунок 2 - Типичная диаграмма растяжение-деформация сплава Fe<sub>76,5</sub>P<sub>13,6</sub>Si<sub>4,8</sub>Mn<sub>2,4</sub>V<sub>0,2</sub>C<sub>2,5</sub> (а), наложение фрагментов дифрактограмм сплава до (1) и после (2) испытаний на растяжение (б)

При испытаниях на одноосное растяжение, типичная диаграмма (рис.2а) отражает квазиупругий характер деформации. Ее величина достигает ~2,5%, при большом разбросе  $\sigma_B$  (от 133 до 450 МПа). По данным рентгеновской дифрактометрии в образцах после деформации не происходит кристаллизации, но выявлено небольшое уширение и смещение гало в сторону меньших углов  $2\Theta$  на 0,110 (рис.2б), как результат увеличения радиуса первой координационной сферы. При отсутствии выраженной пластичности на диаграмме, ее слабая нелинейность может отражать микропластичность, связанную с относительным межкластерным проскальзыванием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-3-97523-р\_центр\_а.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schuh C. A., Lund A.C., Nieh T. G. New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses. // Acta Mater. – 2004. – V.52. – P.5879
2. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

### **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТВЕРДОСТЬ КРИСТАЛЛИЗОВАННОГО АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{76,5}P_{13,6}Si_{4,8}Mn_{2,4}V_{0,2}C_{2,5}$ ПРИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА ФОТОННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКАМИ**

Канькин С.В.<sup>1</sup>, Володина М.С.<sup>1</sup>, Вавилова В.В.<sup>2</sup>, Сериков Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

svkannykin@gmail.com

Аморфный сплав состава (Fe – 76,5, P – 13,6, Si – 4,8, Mn – 2,4, V – 0,2, C – 2,5 ат.%) получен методом закалки из жидкого состояния. Фотонную обработку (ФО) сплава проводили излучением ксеноновых ламп ( $\lambda=0,2-1,2$  мкм) в вакууме при дозе энергии поступающего на образец излучения  $D=10, 15, 30, 40$  Дж/см<sup>2</sup> (время обработки 0,5, 0,75, 1,5, 2 с соответственно) на установке УОЛ.П-1М. Термическую обработку (ТО) проводили в вакууме 10<sup>-3</sup> Па в камере Anton Paar 1200N при 520, 570, 620, 670, 720, 770 К с выдержкой при каждой температуре в течение 10 мин.

Структуру сплава после ФО и ТО исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA) в геометрии параллельного пучка, средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) нанокристаллических фаз определяли по методу Селякова-Шерера, степень кристалличности по методу Хуанга. Профильный анализ гало исходного образца проводили в программе Fityk 0.9.8. Механические свойства исследовали методом наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments) в режиме нагружения индентора (скорость нагружения 0,02 Н/мин, скорость разгрузки 0,03 Н/мин при максимальной нагрузке  $P=15$  мН, время выдержки при максимальной нагрузке 1 с) не приводящему к кристаллизации сплава. Твердость по Мейру и модуль упругости образцов определяли по методу Оливера и Фарра.

Дифракционное гало от исходного образца хорошо описывалось двумя гауссовскими профилями, что свидетельствует о неоднородной структуре аморфной фазы, полученной при закалке расплава. Начало кристаллизации сплава происходит при  $D=30$  Дж/см<sup>2</sup> и  $T=570$  К соответственно с образования нанокристаллических фаз (в порядке убывания объемной доли) Fe<sub>3</sub>P, твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe и фазы Fe<sub>5</sub>SiP при ФО, тогда как при ТО образуются фазы Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>3</sub>P и  $\alpha$ -Fe, что является отражением различной кинетики процессов кристаллизации при ФО и ТО. Увеличение температуры отжига или дозы поступающего на образец излучения не приводит к образованию новых фаз, а повышает степень кристалличности и средний размер ОКР за счет уменьшения доли аморфной фазы. Кроме того следует отметить уменьшение объемной доли фазы Fe<sub>2</sub>P с увеличением температуры ТО, что характеризует ее как метастабильную. Завершение процесса кристаллизации происходит при  $D=40$  Дж/см<sup>2</sup> и  $T=770$  К соответственно, средний размер ОКР преобладающей в обоих случаях фазы Fe<sub>3</sub>P составлял 43 нм при ФО и 45 нм при ТО.

Установлено, что деформация образцов при наноиндентировании носит упруго-пластический характер. С увеличением  $T$  и  $D$  происходит немонотонное увеличение твердости по Мейру, которая для исходного образца составляла 7,6 ГПа при  $E=115$  ГПа. Максимальное значение твердости достигалось при  $D=40$  Дж/см<sup>2</sup> ( $H=13,2\pm 0,5$  ГПа и  $E=173\pm 5$  ГПа) и  $T=670$  К ( $H=13,6\pm 0,5$  ГПа и  $E=203\pm 5$  ГПа).

Таким образом, особенность фотонной обработки, по сравнению с ТО, проявляется в ускорении процесса кристаллизации более чем на два порядка величины, что и определяет различие в фазовом составе.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №13-03-97523-р\_центр\_а.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И СОСТАВА ПЛЁНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ МАГНЕТРОННО СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $MnO_2/GaP$

Климова М.А., Костенко П.В., Сладкопевцев Б.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

mashery93@mail.ru, dp-kmins@yandex.ru

Одним из путей улучшения качества оксидных слоёв на поверхности полупроводника и увеличения эффективности оксидирования его компонентов является хемостимулированное оксидирование AlIIIIV. Метод нанесения хемостимулятора оказывает большое влияние на состав и свойства формируемых плёнок. Цель данной работы – исследование морфологии поверхности и состава оксидных плёнок, синтезированных термооксидированием магнетронно сформированных гетероструктур  $MnO_2/GaP$ .

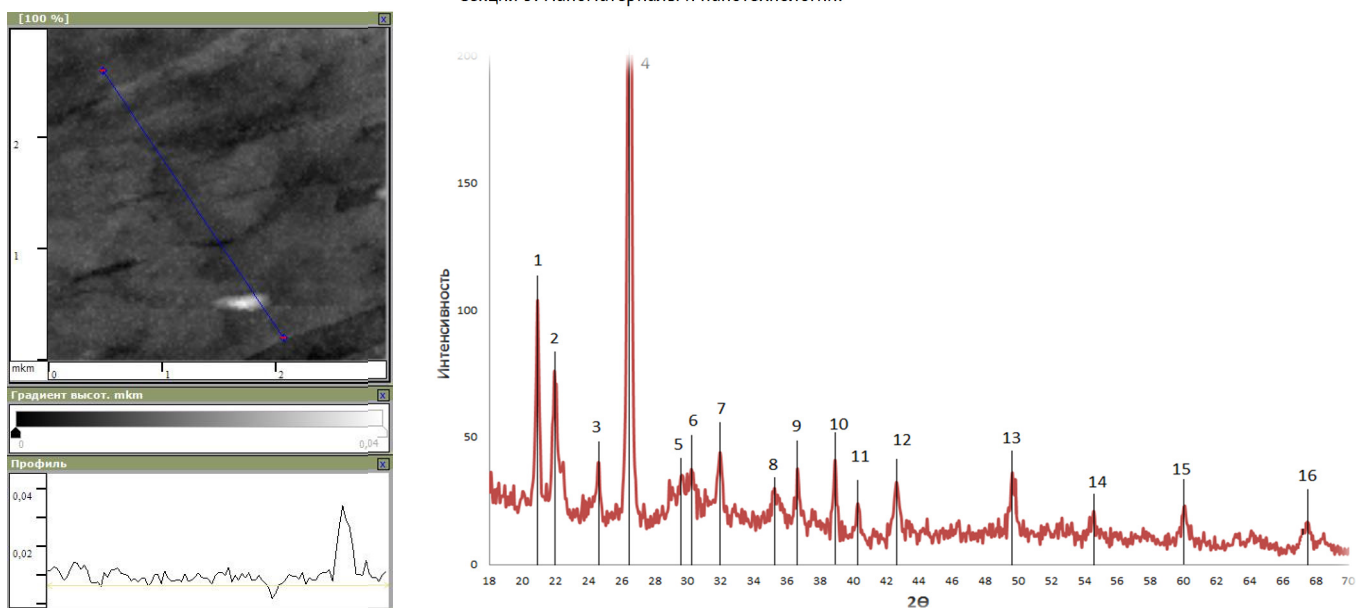
В работе использовали GaP марки ФГЭТЧ (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее  $1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , n-типа проводимости. Перед непосредственным использованием GaP, проводили обработку травителем состава  $HNO_3 (72\%) : HCl (35-36\%) = 1 : 3$  в течение 10 минут, после чего пластины многократно промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе. Обработку проводили для удаления с поверхности естественного оксидного слоя и разного рода загрязнений.

Плёнки  $MnO_2$  наносили методом магнетронного напыления на установке CoVar II, при следующих параметрах: остаточное давление ( $2 \cdot 10^{-5}$  Torr); температура подложки ( $29^\circ C$ ); сила тока (0,35 А); напряжение (45 В). В качестве распыляемого материала использовали спрессованную мишень из диоксида марганца. В результате формировали гетероструктуры  $MnO_2/GaP$  с толщиной нанесённого слоя 28 нм. Термооксидирование сформированных гетероструктур осуществляли на установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 ( $\pm 10^\circ C$ ), при температурах  $650^\circ C$ ,  $675^\circ C$ ,  $700^\circ C$ ,  $725^\circ C$  в потоке кислорода (30 л/ч) в течение 60 мин. Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ, комплекс нанотехнологического оборудования «УМКА»). Состав плёнок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Termo-scientific ARL X'tra.

Поверхность гетероструктуры  $MnO_2/GaP$  после термооксидирования в режиме  $700^\circ C$ , 60 минут довольно однородна (рис. 1а). При этом высота рельефа увеличилась с 18 нм до 40 нм в результате термооксидирования, что свидетельствует об интенсивно протекающих процессах роста плёнки.

По данным РФА плёнки, синтезированные оксидированием магнетронно сформированных гетероструктур  $MnO_2/GaP$ , представляют собой совокупность оксидов марганца в различных степенях окисления и соединений галлия (рис. 1б). Результаты расшифровки полученной дифрактограммы приведены в таблице 1. Самые интенсивные пики отвечают  $Ga(PO_3)_3$  и  $GaPO_4$  – продуктам взаимодействия оксидов галлия и фосфора, образовавшихся в результате окисления компонентов подложки в процессе термооксидирования. Перечисленные оксиды тоже присутствуют в плёнке. Марганец находится в виде соединений в степени окисления +4, а так же в степенях окисления +1 и +2, на основании этого можно предположить, что  $MnO_2$  интенсивно участвует в процессе оксидирования фосфида галлия.

РФА-исследования при других углах показало, что значения межплоскостных расстояний несколько отличаются от представленных в таблице №1. Однако, эти различия не превышают (0.02о), что для определения фазового состава (и в особенности при исследовании тонкоплёночных гетероструктур) не является критичным.



(а) (б)

Рисунок 1 - СТМ-изображение и профиль (а) поверхности и дифрактограмма (б) гетероструктуры  $\text{MnO}_2/\text{GaP}$  окисленной в режиме  $700^\circ\text{C}$ , 60 мин.

Таблица 1 - Состав плёнок, сформированных окислением гетероструктуры  $\text{MnO}_2/\text{GaP}$  в режиме  $700^\circ\text{C}$ , 60 мин.

№	$d_{hkl}$	Фаза	$hkl$
1	4,2433	$\text{GaPO}_4$	100
2	4,0406	$\text{GaPO}_4, \text{MnO}_2$	111, 101
3	3,6188	$\text{MnO}_2$	100
4	3,3610	$\text{GaPO}_4, \text{Ga}(\text{PO}_3)_3$	102, 100
5	3,0085	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	122
6	2,9528	$\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3\text{O}_4$	100, 220
7	2,7990	$\text{Mn}_5\text{O}_8$	311
8	2,5397	$\text{Ga}_2\text{O}_3, \text{GaPO}_4, \text{MnO}_2, \text{Mn}_3\text{O}_4$	111, 220, 301, 311
9	2,4485	$\text{MnO}, \text{MnO}_2, \text{GaPO}_4$	021, 202, 311
10	2,3121	$\text{GaP}$	200
11	2,2356	$\text{P}_2\text{O}_5$	110
12	2,1181	$\text{Mn}_2\text{P}, \text{MnO}_2$	201, 211
13	1,8335	$\text{MnO}_2$	411
14	1,6793	$\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{GaP}, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{MnP}$	511, 200, 116, 301
15	1,5392	$\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2$	224, 521
16	1,3873	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	411

Таким образом, в данной работе был определён фазовый состав плёнок, сформированной термоокисидированием гетероструктуры MnO<sub>2</sub>/GaP при температуре 700оС в течение 60 минут методом РФА. Методом сканирующей туннельной микроскопии исследовали морфологию поверхности синтезированной гетероструктуры после термоокисидирования, высота рельефа составила 40 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

## ИЗУЧЕНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ.

Клоков С. И.

Донской Государственный Технический Университет  
charizard1201@mail.ru

Известно, что процесс трения металлополимерных материалов и композиционных антифрикционных покрытий на их основе сопровождается рядом специфических эффектов: эффектом безызносности [1, 2] и явлением трибополимеризации [3, 4]. В тонких металлополимерных покрытиях, полученных электроосаждением металлов и циклических лактамов [5, 6], реализация таких эффектов при трении не исключена. Однако процесс формирования электрохимических металлополимерных покрытий связан с рядом сложных физико-химических явлений, которые будут предопределять в дальнейшем их триботехнические характеристики.

Целью данной работы является изучение кинетики, механизма электроосаждения и антифрикционных свойств кадмийполимерных и медьполимерных покрытий.

Кадмийполимерные и медьполимерные покрытия наносились на стальные образцы методом стационарного электролиза из подготовленных электролитов. Кинетика процесса электроосаждения изучалась методами хронопотенциометрии и хроновольтамперометрии. Для исследования адсорбционных явлений, протекающих в объеме раствора и на осаждаемой поверхности, применялся метод импедансных измерений. Содержание ε-капролактама в покрытии определяли методом химического анализа [7]. Трибологические свойства металлополимерных покрытий в паре трения со сталью в вазелиновом масле исследовались на машине трения типа АЕ-5, при нагрузке P = 1 МПа, скорости относительного скольжения v = 0,5 м/с, температуре T = 298 К.

В результате электроосаждения получались плотные, матовые, мелкокристаллические металлополимерные покрытия с толщиной 20 мкм, обладающие хорошей адгезией к основе.

Исследование кинетики катодных процессов позволило установить, что введение КПЛ в состав электролита кадмирования мало влияет на характер зависимости тока обмена от мольной доли спирта в электролите, которая имеет немонотонную закономерность. Влияние КПЛ на скорость электродного процесса, оцениваемая по коэффициенту эффективности

$$K_{эф} = \frac{j_0^{δ/δ}}{j_0^u}$$

(Кэф): где j<sub>0δ</sub> и j<sub>0и</sub> – токи обмена реакции электровосстановления ионов металла в чистом электролите и с добавкой КПЛ соответственно, показало что добавка капролактама приводит к росту тока обмена и к уменьшению коэффициента эффективности с ростом ее концентрации (рис.1.а.). Полученных данных свидетельствуют, что введение КПЛ в состав электролита приводит к ускорению процесса электровосстановления ионов кадмия. Характер влияния КПЛ на процесс электровосстановления меди иной. Здесь отмечается уменьшение тока обмена и увеличение коэффициента эффективности (рис.1.б.), что указывает на торможение процесса восстановления ионов меди.

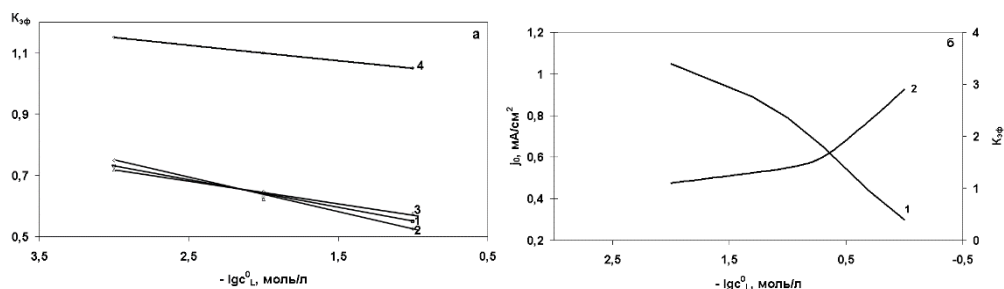
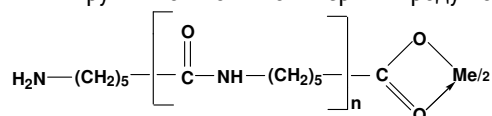


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента эффективности  $\epsilon$ -капролактама (Кэф) и тока обмена ( $j_0$ ) от логарифма концентрации  $\epsilon$ -капролактама: а) в водном (1) и водно-этанольных электролитах кадмирования (2,3,4) при мольных долях спирта соответственно 0,17; 0,32; 0,94; б) в водном электролите меди.

Механизм формирования покрытий протекает следующим образом. Первоначально, ионы кадмия и меди вступают в реакцию комплексообразования с молекулами КПЛ. Комплексные соединения меди формируются в адсорбционном слое, что подтверждается изменением адсорбции электроактивных комплексов ( $\Gamma$ ) и степени заполнения поверхности медного катода ( $\theta'$ ) от концентрации добавки. Комплексные соединения ионов кадмия образуются в объеме раствора, на что указывает антибатный характер зависимостей  $\Gamma$  и  $\theta'$  от объемной концентрации КПЛ. Далее в процессе разряда участвуют образованные комплексные соединения металлов в условиях преимущественной адсорбции на поверхности молекул КПЛ.

Поскольку, катионы двухвалентных металлов с  $\epsilon$ -капролактамом образуют соединения состава 1:2, то  $n=2$ , и в соответствии [6], считая  $\alpha=1,2 \cdot 10^{-8}$ , получим  $k \approx 2$ , т.е. в электрохимической стадии процесса принимают участие, такого же, что и в растворе состава 1:2, простейшие их которых, по-видимому, имеют структуру с координацией металла по концевым карбонильным группам олиго- и полимерных продуктов электрополимеризации КПЛ:



В связи с тем, что состав осаждаемого слоя, а вместе с ним и его свойства зависят от состава электролита и условий электроосаждения, то варьирование его состава сказывается не только на кинетике осаждения, но и на свойствах металлополимерных покрытий. Данные химического анализа осадков показали, что капролактамы включаются в состав покрытий и его содержание увеличивается с ростом концентрации КПЛ в растворе электролита, что в последствии сказывается и на трибологических свойствах. Результаты трибологических исследований показали, что введение КПЛ в состав металлополимерных покрытий способствует улучшению их антифрикционных свойств. Уже при малом содержании КПЛ (3%) коэффициент трения уменьшается в два раза по сравнению с покрытиями чистого металла. Снижением коэффициента трения металлополимерных покрытий обусловлено тем, что температурные и деформационные воздействия, возникающие в зоне трения, способствуют формированию на поверхности покрытия тонкой пленки, обладающей низким сопротивлением сдвигу. Недостатком тонких электрохимических покрытий является сравнительно малый ресурс.

Таким образом, можно утверждать, что механизм образования исследуемых металлополимерных покрытий сводится к образованию комплексных соединений с последующим разрядом их на поверхности. Добавка КПЛ выступает как ингибитор, так и катализатор процесса электровосстановления металла. Варьирование концентрации КПЛ в электролите оказывает влияние на состав покрытия и его триботехнические характеристики.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника. - М.: Машиностроение.- 1985.- 420с.
2. Кужаров А.С. Координационная трибохимия избирательного переноса. //Автореф. Дис... докт.техн.наук. - Ростов-на-Дону, 1991. - 42 с.
3. Заславский Ю.С., Заславский Р.Н. Образование полимеров трения – новый принцип действия смазочных материалов. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – 1976. – 44 с.
4. Белый В.А., Плещачевский Ю.М. Металлополимерные системы. – М.: Знание. – 1982. – 64 с.
5. Смирнов В.А., Сухоленцев Э.А., Кузнецов В.В. и другие. Электроосаждение никельполимерных покрытий. // Защита металлов. - 1992.- Т.28.- №5.- с. 811.
6. Соколенко А.И. Кинетика и свойства металлополимерных покрытий на основе меди и кадмия из водных и водно-этанольных электролитов. //Дис...канд.хим.наук. – Ростов-на-Дону, 2003. - 202 с.
7. Вячеславов П.М. Новые электрохимические покрытия. - Л.: Лениздат. - 1972.-142 с.

## **СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА IN SITU**

Колесник И.В., Окатенко В.Д., Напольский К.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

kolesnik.iv@gmail.com

Высокодисперсные частицы палладия и платины, нанесенные на оксид алюминия, в настоящее время являются одной из наиболее эффективных систем полного каталитического окисления углеводородов. При этом палладий может находиться в составе катализатора как в виде металла, так и в виде оксида палладия, а платина – в виде металла. Активность катализатора определяется соотношением металлической и оксидной фаз.

Со временем данные катализаторы теряют активность. Это связывают с рядом причин. Во-первых, с присутствием остаточных хлорсодержащих соединений, поскольку при нанесении каталитических частиц на носитель наиболее часто используют хлориды и хлоридные комплексы. Во-вторых, потеря активности может быть связана с ростом частиц активной фазы. В-третьих с изменением соотношения оксидной и металлической компонент в составе каталитически активных частиц. Механизм процессов, протекающих на катализаторе в ходе его изготовления и работы, в настоящее время изучен не до конца. Таким образом, целью данной работы является установление того, какие процессы протекают на катализаторе в ходе его изготовления и работы. Для этого мы использовали КР-спектроскопию в режиме *in situ*, как наиболее эффективный метод, позволяющий исследовать очень малые количества вещества в ходе работы катализатора в максимально близких к реальным условиям. КР-спектроскопия высокочувствительна к присутствию соединений, которые могут образовываться в процессе работы катализатора, в том числе, к PdO,  $\alpha$ - и  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub>.

Катализаторы полного окисления метана были получены путем нанесения растворов комплексных соединений Pt и Pd на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были использованы две пары прекурсоров: H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> с H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O и [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Методами растровой электронной микроскопии и локального рентгено-спектрального микроанализа было показано, что наблюдается рост частиц каталитически активной фазы, а отношение Pd к Pt в разных точках катализатора отличается, причем в сторону избытка как Pd, так и Pt. В связи с этим особый интерес представляют летучие соединения этих металлов, в частности,  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> и PtCl<sub>2</sub>, которые образуются при разложении прекурсоров. Мы изучили процессы разложения прекурсоров методами термического анализа, КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции и установили, что на начальной стадии разложения при дальнейшем росте температуры в газовую фазу в форме кластеров  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> переходит около 3,5% исходного PdCl<sub>2</sub>, который при снижении температуры оседает на подложке в виде небольших коричневых кристаллов PdO. Платина также может удаляться из состава катализатора в форме PtCl<sub>2</sub>, обладающего летучестью аналогично PdCl<sub>2</sub>.

С помощью ячейки, позволяющей измерять спектры КР в заданной атмосфере, с высокой точностью задавать температуру катализатора и оценивать конверсию метана в реакции окисления, мы провели ряд измерений КР-спектров *in situ*. Согласно полученным данным, единственной фазой, которую удалось детектировать при помощи КР-спектроскопии, является PdO. Было установлено, что положение полос в КР спектре линейно зависит от температуры, а сдвиг составляет 4,4 см<sup>-1</sup>/100°. Также мы выяснили, что в системе наблюдается равновесие Pd-PdO; PdO<sub>x</sub> с  $x < 1$ , образование которого предполагалось в качестве причины сдвигов пика оксида палладия на КР-спектре, нами зафиксирован не был. Таким образом, основными факторами, приводящими к уменьшению на активности катализатора, являются рост частиц и изменение соотношение металлической и оксидной фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-08-12227-офи-м)



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СПЛАВАХ Al-Ni-Fe-La МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА.

Н.Н. Колобылина<sup>1</sup>, М.Ю. Пресняков<sup>1</sup>, С.Ю. Лопатин<sup>2</sup>, Н.Д. Бахтеева<sup>4</sup>, Е.В. Тодорова<sup>4</sup>, А.Л. Васильев<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский Институт», Москва.

<sup>2</sup> FEI, Eindhoven, The Netherlands.

<sup>3</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва.

<sup>4</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

kolobyлина@gmail.com

Использование методов просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) высокого разрешения с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (методики чувствительной к Z-контрасту), совместно с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом атомного разрешения, в отдельных случаях, позволяет определять кристаллическую структуру неизвестных соединений. Указанные методики применены для определения структуры четырехкомпонентных интерметаллидов в поликристаллических сплавах Al<sub>85</sub>Ni<sub>7</sub>Fe<sub>4</sub>La<sub>4</sub> и Al<sub>85</sub>Ni<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>La<sub>4</sub>.

Исследования проводились на электронных микроскопах Титан 80-300 (FEI, США) и Титан 80-200 (FEI, США) с корректорами сферической аберрации осветительной системы и сверхчувствительным SDD (silicon drift detector) детектором. Ускоряющее напряжение составляло 300 и 200 кВ, соответственно. Уточнение параметров кристаллических фаз проводилось с помощью рентгенофазового анализа с применением метода Ритвельда.

Обнаружено, что в обоих сплавах кроме частиц гцк-Al и Al<sub>4</sub>La (Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>) [1] присутствуют тройная фаза Al<sub>3</sub>Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> (Пр.гр. Pnma) и четверная фаза Al<sub>8</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>La, изоструктурная фазе Al<sub>8</sub>Fe<sub>2</sub>Eu (Пр.гр. Pbam) [2]. В частицах Al<sub>8</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>La наблюдали включения фазы Al<sub>3.2</sub>(Fe,Ni), изоструктурной фазе Al<sub>3.2</sub>Fe (Пр.гр. C12/M) в виде δ-слоев (Рис.1 а-б). Данные рентгеновского энергодисперсионного микроанализа атомного разрешения (Рис.2 а-д) показали, что в δ-слоях фазы Al<sub>3.2</sub>(Fe,Ni), атомы Fe и Ni распределены статистически, упорядочения не выявлено.

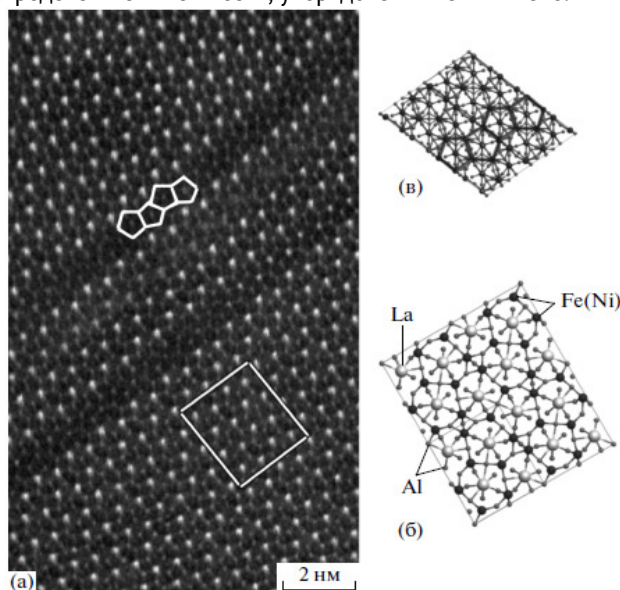


Рисунок 1 - (а) Темнопольное ПРЭМ изображение, полученное при регистрации электронов, рассеянных на большие углы, кристаллической решетки фазы Al<sub>8</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>La с осью зоны B = [001]. Выделены 2 × 2 элементарные ячейки. В области включения Al<sub>3.2</sub>FeNi показаны пентагоны, образованные атомами Fe и Ni. (в) модель кристаллической решетки Al<sub>3.2</sub>Fe в проекции (010) Черными линиями показаны пентагоны, образованные атомами Fe и Ni, соответствующие пентагонам на экспериментальном изображении (а). (б) - модель кристаллической решетки соединения Al<sub>8</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>La в проекции (001).

Электронномикроскопические исследования позволили выявить ряд дефектов кристаллического строения фазы Al<sub>8</sub>Fe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>La: микро, а именно двойники, антифазные границы, двойникоующие дислокации.

Применение микроанализа атомного разрешения показало также, что ядра двойникоующих дислокаций не содержат атомов La. Это может указывать на то, что образование двойников и антифазных границ связано с недостатком La в интерметаллиде в процессе его кристаллизации.

Полученные данные совместно с данными рентгенофазового анализа позволили определить с высокой точностью кристаллические параметры новых тройной и четверной фаз.

На основании данных этого исследования в продолжении работы была уточнена последовательность фазообразования при отжиге аморфных Al-Ni-Fe-La сплавов и фазовый состав аморфных и поликристаллических сплавов после интенсивной пластической деформации.

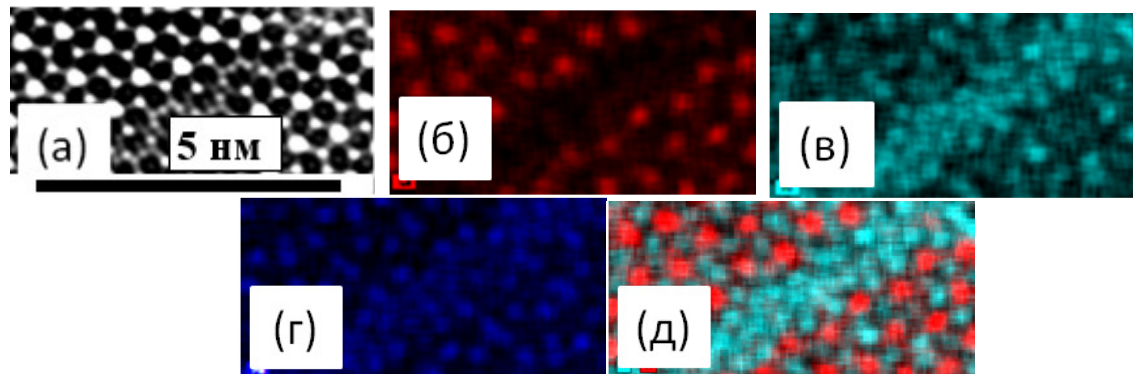


Рисунок 2 - (а) – Темнопольное ПРЭМ изображение высокого разрешения, полученное с помощью детектора высокоуглового рассеянных электронов, области частицы  $Al_3Fe_{2-x}Ni_xLa$ , содержащей включение фазы  $Al_{3.2}(Fe,Ni)$  в виде  $\delta$ -слоя и соответствующие карты распределения элементов: (б) - La; (в) - Ni; (г) - Fe; (д) – совместная карта распределения Ni и La.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта 13-02-12190 офи-м.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Колобылина Н.Н. и др. // Металлы. 2013. № 2. С. 55.
2. Васильев А. Л., Иванова А. Г., Бахтеева Н. Д. и др. // Кристаллография 2014, том 59, № 6, с. 957–963

#### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПРОВОЛОК ИЗ МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

Коротков В.В.<sup>1,2</sup>, Фролов К.В.<sup>1</sup>, Сульянов С.Н.<sup>1</sup>, Бедин С.А.<sup>1,3</sup>, Загорский Д.Л.<sup>1</sup>, Кругликов С.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

vk-1@yandex.ru; dzagorskiy@gmail.com; skruglikov@mail.ru

Одним из способов изготовления металлических проволок микро- и наноразмера является так называемый матричный синтез, суть которого заключается в гальваническом заполнении требуемым металлом каналов специально подготовленной матрицы. Метод был описан более 20 лет назад [1] и продолжает развиваться. Метод позволяет получать проволоки или трубки диаметром от нескольких десятков до сотен нанометров с аспектным отношением (длины к диаметру) до 100 и более. В качестве матриц чаще всего используют пористый оксид алюминия или полимерные трековые мембраны. Нанопроволоки (НП) могут быть выделены из матрицы либо оставлены внутри – в этом случае получается своеобразный композитный материал металл/полимер в виде ансамбля НП, пронизывающих мембрану. К достоинствам метода следует отнести возможность регулировать свойства НП как на этапе приготовления матриц, так и на этапе электроосаждения.

Институт кристаллографии РАН и РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно проводят исследования НП металлов группы железа, уделяя особое внимание свойствам НП в зависимости от условий их получения, а также исследованию самого процесса роста проволок. В качестве матриц в работе были использованы трековые мембраны из ПЭТФ толщиной 10-12 мкм, поверхностной плотностью расположения пор от 107 до 108 см<sup>-2</sup> и диаметрами пор от 50 до 500 нм. На рис.1 приведена микрофотография одной из использованных матриц с диаметром пор 250 нм. Схема заполнения пор мембраны металлическими НП представлена на рис.2. Токосодводом в процессе электроосаждения служит медный подслоя, изолированный специальным образом, чтобы весь ток проходил исключительно сквозь поры. Наиболее равномерный рост НП достигается при заданной постоянной разности потенциалов между катодом и электродом сравнения. Использование трёхэлектродной ячейки позволяет контролировать потенциал осаждения металла с точностью до падения напряжения в

прикатодном слое электролита. Были обнаружены ранее не описанные электрохимические эффекты, влияющие на скорость роста НП, в частности, превышение плотности тока в порах над таковой на поверхности [2]. Этому эффекту было дано объяснение [3] с подробным обсуждением факторов, влияющих на кинетику процесса роста НП на различных стадиях. Показано, что определяющими факторами скорости процесса являются катодный потенциал, массоперенос (доставка ионов металла) и электрическое сопротивление раствора. Наблюдая за хроноамперограммой (зависимостью тока от времени) в реальном времени, можно остановить процесс, получив НП нужной длины. В результате, электроосаждением из соответствующих растворов были получены ансамбли проволок из никеля, кобальта и железа (рис.3), а также их сплавов.

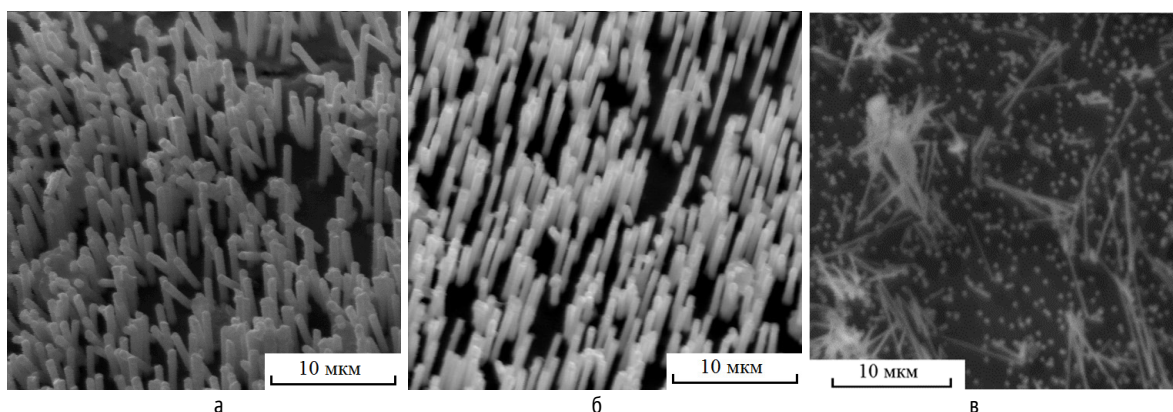


Рисунок 3 - СЭМ-изображения: а) кобальтовых НП, б) никелевых НП, в) отделения железных НП от подложки.

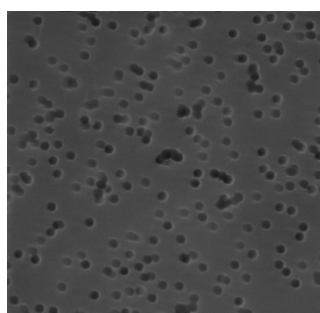


Рисунок 1 - Трековая мембрана – пористая матрица.

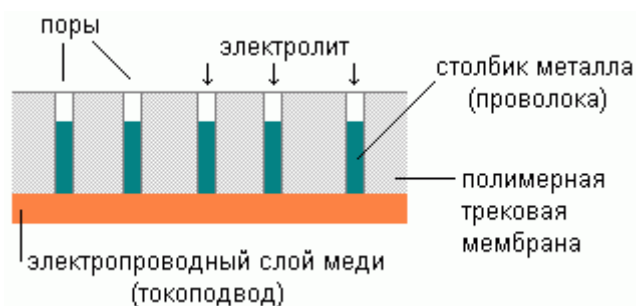


Рисунок 2 - Схема роста проволок внутри пор матрицы.

Железосодержащие НП были исследованы, в частности, методом Мёссбауэровской спектроскопии. Вместе с определением магнитных свойств полученных НП, были определены границы применимости гальванического метода, важной особенностью которого для изготовления НП является сплошное заполнение пор металлом с точным воспроизведением формы пор. При слишком больших перенапряжениях поры металлической фазой не заполняются, что проявляется в исчезновении ферромагнитных свойств. Например, при осаждении из концентрированного сульфатного электролита при комнатной температуре железо хорошо заполняет поры на скоростях роста НП до 5 мкм в минуту. В зависимости от условий электроосаждения, железные НП могут проявлять свойства объёмного  $\alpha$ -Fe или иметь выделенную ориентацию намагничиваемости.

Для рентгеноструктурного анализа НП было впервые применено синхротронное излучение. Обнаружено, что при относительно небольших скоростях роста (около 1 мкм в минуту) для всех трёх металлов получаются НП с наиболее высокой кристаллическостью. Для них была определена структура: гексагональная для кобальта с параметрами  $a = 2.5066(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.072(2) \text{ \AA}$ , кубическая для железа и никеля, с параметрами  $a = 2.8657(6) \text{ \AA}$  и  $a = 3.5246(2) \text{ \AA}$  соответственно.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарят д.ф.-м.н. П.Ю. Апеля (ЛЯР ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление трековых мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin C.R. Nanomaterials – A Membrane-Based Synthetic Approach // Science, 1994. – V.266, p.1961-1966.
2. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах // Гальванотехника и обработка поверхности, 2011, т. XIX, № 4, с.23-28.
3. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. Электроосаждение металлов группы железа в поры трековых матриц для получения нанопроволок // Гальванотехника и обработка поверхности, 2015, т. XXIII, №1.

## НАНОКОМПОЗИТ ПОЛИСИЛАН/ФУЛЛЕРЕН КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ АКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Костромин С.В.<sup>1</sup>, Бронников С.В.<sup>1</sup>, Тамеев А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия

k-serg-v@mail.ru

В настоящее время актуальной проблемой является получение экологически чистой энергии из возобновляемых источников. Неорганические солнечные батареи на основе кремния уже получили широкое распространение, их эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую составляет более 20%. Однако они имеют ряд недостатков: производство высококачественного очищенного кремния для них является медленным и дорогостоящим процессом, готовые батареи на основе кремния являются относительно тяжелыми и хрупкими. По этой причине ведутся интенсивные исследования в области создания гетеропереходных полимерных солнечных батарей (ПСБ) [1]. Фотоактивный слой такого материала представляет полимерную пленку, содержащей сопряженный полимер (донор) и фуллерен или его производные (акцептор). Достоинствами ПСБ являются простота получения, низкая стоимость, малый вес и гибкость.

Характерной парой донор-акцептор в ПСБ являются поли-3-гексилтиофен (РЗНТ) и [6,6]-фенил-С61-метилловый эфир масляной кислоты (РС60ВМ), соответственно [2]. Воспроизводимая эффективность преобразования солнечной энергии в такой системе не превышает 4%. Поэтому для увеличения эффективности ПСБ в настоящее время активно разрабатываются новые донорные и акцепторные фотовольтаические материалы.

В данной работе мы использовали в качестве донора сополимер метилсилана с дифенилсиланом (PSHDF) [3], а в качестве акцепторов – фуллерен С60 и производное фуллерена С70 (РС70ВМ). В качестве модельной системы исследовали полисилан PSHDF допированный фуллереном С60. В УФ-спектрах образцов PSHDF/С60 обнаружен батохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с чистым полимером, а в спектрах люминесценции – сильное затухание люминесценции с увеличением концентрации фуллерена С60. Обнаруженные эффекты свидетельствуют о возникновении комплекса с переносом заряда в системе PSHDF/С60 [3], что может быть использовано при изготовлении ПСБ, где система полисилан-фуллерен будет выполнять роль фотоактивного слоя.

Для создания ячейки ПСБ на основе PSHDF использовали в качестве акцептора РС70ВМ. Данное производное фуллерена С70 обладает хорошей растворимостью в различных растворителях в отличие от фуллерена С60 и значительно более широкой областью поглощения в видимой части спектра (400-700 нм), что заметно увеличивает эффективность преобразования солнечной энергии в фотовольтаических материалах. Результаты исследования PSHDF и РС70ВМ методом вольтамперометрии позволили оценить их электронные энергетические уровни и сделать вывод о потенциально большей эффективности конверсии солнечной энергии в электрическую в системе PSHDF/РС70ВМ по сравнению с системой РЗНТ/РС60ВМ.

Таким образом, создана фотовольтаическая ячейка ПСБ с использованием комплекса PSHDF/РС70ВМ в качестве фотоактивного слоя и определены ее характеристики. С целью повышения эффективности конверсии солнечной энергии в электрическую ведутся работы по оптимизации соотношения PSHDF/РС70ВМ, толщины фотоактивного слоя и введению дополнительных компонентов в состав активного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wright M., Uddin A. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2012, 107, 87-111.
2. He Y., Li Y. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 1970-1983.
3. Sacarescu L., Kostromin S., Bronnikov S. Mater. Chem. Phys., 2015, 149-150, 430-436.

## ВВЕДЕНИЕ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ХЛАДОТЕКУЧЕСТИ НЕСШИТЫХ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

А.В. Костюк, В.Я. Игнатенко, Н.М. Смирнова, С.В. Антонов, Т.В. Бранцева

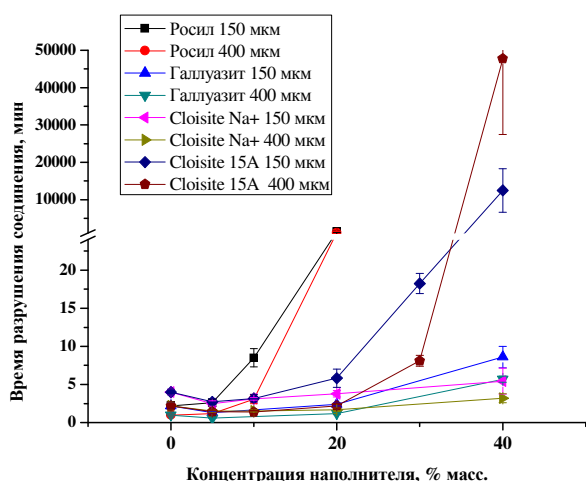
Институт нефтехимического синтеза РАН, Россия, Москва

Как известно, использование нанополнителей – один из способов улучшения механических свойств традиционных материалов, ряда других их свойств. В последнее время нанополнители стали применяться для регулирования свойств не только традиционных, но и довольно специфичных материалов – чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА). ЧДА могут представлять собой как сшитые (физически или химически), так и несшитые полимерные системы. Было показано, что применение монтмориллонитов (ММТ) позволяет повысить сопротивляемость сдвигу сшитых акриловых ЧДА. При этом, как правило, понижаются другие адгезионные характеристики материала – липкость и сопротивление отслаиванию. Влияние же наполнителей на адгезионные свойства несшитых ЧДА исследовано мало.

В связи с этим, целью нашей работы было комплексное исследование влияния различных нанополнителей на адгезионные свойства несшитого ЧДА. В качестве модельного адгезива была выбрана несшитая композиция на основе полиизобутилена (ПИБ), для которой хладотекучесть выражена весьма ярко. В качестве наполнителей были использованы аморфный диоксид кремния Росил-175, природный алюмосиликат галлуазит, немодифицированный ММТ Cloisite Na<sup>+</sup> и органомодифицированный Cloisite 15A. Содержание наполнителей составляло от 5 до 40 % мас.

Из расплава формовали пленки исследуемых композиций толщиной 150±10 мкм и 400±15 мкм. Адгезионные свойства композиций характеризовали сопротивлением статическому сдвигу (ASTM D 3654), сопротивлением отслаиванию под углом 90° (FINAT, тестовый метод №2) и энергией разрушения адгезионных соединений по методу зондирования липкости (ASTM D 2979).

Влияние наполнителей на долговечность соединений в условиях статической сдвиговой нагрузки для систем на основе ПИБ приведено на рис. 1. Время разрушения растет с повышением степени наполнения, при этом особенно резкий рост, более чем на 2 порядка, отмечен для системы с 10% Росил и 30% Cloisite 15A. Рост времени разрушения для систем с галлуазитом и Cloisite Na<sup>+</sup> становится заметен лишь при очень больших степенях наполнения и намного меньше по величине. Таким образом, модификация поверхности силикатного наполнителя способствует резкому повышению сопротивления сдвигу, вероятно, вследствие улучшения его совместимости с гидрофобной матрицей ПИБ и резкого повышения его сопротивления сдвигу после завершения формирования структурной сетки.



Введение нанополнителей не привело, вопреки ожидаемому, к существенному снижению сопротивления отслаиванию и липкости ПИБ-матрицы. Более того, в некоторых случаях добавление нанополнителя могло приводить к полутора- или двукратному повышению адгезионных характеристик – в зависимости от вида наполнителя, его содержания и толщины пленки. Наилучшие показатели были получены для модифицированного Cloisite 15A и диоксида кремния.

Рисунок 1 - Время разрушения исследуемых адгезионных систем при статической сдвиговой нагрузке.

**ПОВЫШЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ VT16, ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Кошуро В.А., Нечаев Г.Г., Фомин А.А., Родионов И.В., Пошивалова Е.Ю.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

г. Саратов, Россия

dimirion@mail.ru

В настоящее время широкое применение в машино- и приборостроении, а также медицине (травматология и ортопедия) находят титановые сплавы, отличающиеся высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, низкой износостойкостью, для повышения которых используются следующие технологии: диффузионное упрочнение, нанесение покрытий газотермическими методами напыления (ГТН) и различные методы формирования оксидных пленок (паротермическое оксидирование, индукционно-термическое оксидирование, микродуговое оксидирование – МДО) [1-3]. Широкое распространение для формирования функциональных покрытий на изделиях различного назначения получила технология ГТН, существенным недостатком которой является получение покрытий с неоднородной структурой и фазовым составом. Это отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках и функциональных качествах покрытия. Известны работы по повышению механических свойств покрытий, полученных ГТН путем термоактивации металлической основы, плакированием порошкового материала и другими технологически сложными методами [4-6]. С учетом особенностей ГТН и МДО предложена комбинированная технология формирования оксидных покрытий на титановом сплаве VT16 [7]. Цель работы: исследование изменений структуры, элементно-фазового состава и как следствие механических свойств покрытий полученных ГТН и последующим МДО.

Покрытия формировались на образцах диаметром 6,5 мм и толщиной 2 мм из титанового сплава VT16 с шероховатостью поверхности Ra 1,6. Перед формированием покрытий образцы очищались в водном растворе этилового спирта в ультразвуковой ванне Кристалл-2.5. ГТН порошка электрокорунда дисперсностью 75 мкм осуществлялось с дистанции 130 мм при токе дуги плазмотрона 450 А на установке ВРЕС 744.3227.001. МДО проводилось на лабораторной установке МДО-1 в анодном режиме при постоянной плотности тока  $j = 3 \text{ кА/м}^2$  в течение 20 минут в электролите, содержащем 3 г/л NaOH.

Структуру покрытия исследовали на поперечных шлифах с использованием металлографического микроскопа МИМ-7. Морфология и химический состав сформированных оксидных слоев исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) с использованием электронного микроскопа MIRA II LMU. Фазовый состав полученных покрытий определялся на рентгеновском дифрактометре Xcalibur/Gemini A при использовании рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K $\alpha$  излучение). Анализ дифрактограмм проводился с использованием программы «Match!» CRYSTAL IMPACT и базы данных «Crystallography Open Database», 2013 г. Микротвердость покрытий измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3М согласно ГОСТ 9450-76. Исследование износостойкости проводилось согласно ГОСТ 23.208-79. Взвешивание образцов осуществляли с использованием аналитических весов AND HR-200.

Морфология сформированного ГТН материала является гетерогенной – покрытие состоит из распределенных по поверхности основы деформированных напыленных частиц (рисунок а). Имеются дефекты в виде пор и трещин. После МДО морфология изменяется: поверхность покрытия полностью оплавлена, при этом размеры дефектов уменьшаются, а открытая пористость снижается с 45% до 11% (рисунок б).

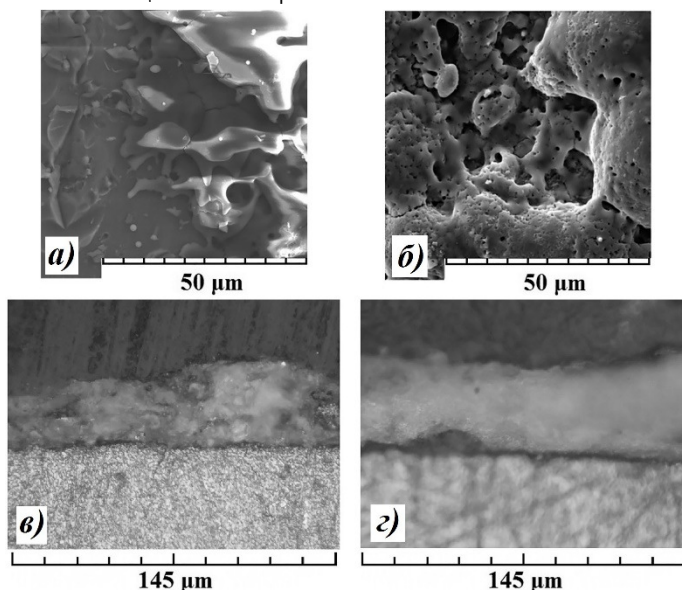


Рисунок - Морфология поверхности и микроструктура покрытий, полученных ГТН (а, в) и ГТН+МДО (б, г)

Покрытие, сформированное ГТН, состоит из оплавленных частиц порошкового материала, часть из которых имеет почти правильную сферическую форму, между которыми визуализируются закрытые поры (рисунок в). После проведения МДО структура изменяется: отсутствуют отдельные крупные частицы напыленного оксида алюминия, уменьшаются размеры структурных элементов (рисунок г).

Проведенный поточечный ЭДРФА показал, что после МДО в составе покрытия появляются следующие элементы: Na, Si, Ti и V. Фазовых превращений оксида алюминия в результате ГТН и после МДО не выявлено. В результате ГТН Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на титановую основу, также формируется металлоксидная пленка. После процесса МДО в составе покрытий появляются следующие фазы: анатаз и рутил.

После проведения МДО микротвердость ГТН покрытия увеличилась от HV 1050 до HV 1640. Увеличилась также относительная износостойкость с  $2,1 \pm 0,05$  до  $2,5 \pm 0,05$ .

Согласно результатам исследований в результате проведения процесса МДО изменяются структура и элементно-фазовый состав покрытия, сформированного ГТН, как следствие повышаются параметры микротвердости и относительной износостойкости.

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4 и гранта Президента РФ № МД-3156.2015.8, а также проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов И.В., Фомин А.А., Пошивалова Е.Ю. *Материаловедение*, 2014, 5, 27-33.
2. Фомин А.А., Родионов И.В., Фомина М.А., Петрова Н.В., Грибов А.Н., Разумов К.А., Красников А.В. *Наноинженерия*, 2013, 11, 30-34.
3. Нечаев Г.Г. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, 4, 453-455.
4. Смирнов И.В., Черный А.В., Белоусова Н.А. *Вестник НТУУ «КПИ»*, 2010, 60, 267-271.
5. Фомин А.А., Фомина М.А., Пошивалова Е.Ю., Родионов И.В., Захаревич А.М., Скапцов А.А. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2014, 11, 303-311.
6. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Шевцов А.И., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. *Вестник БНТУ*, 2009, 5, 39-44.
7. Кошуру В.А., Нечаев Г.Г., Лясникова А.В. *Журнал технической физики*, 2014, 10, 153-155.

## **НАНОПОРИСТОЕ АЛЮМООКСИДНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ТИТАНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ, СФОРМИРОВАННОЕ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ**

Кошуро В.А., Фомин А.А., Родионов И.В., Нечаев Г.Г., Пошивалова Е.Ю.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

г. Саратов, Россия

dimirion@mail.ru

Наиболее перспективными и динамично развивающимися направлениями современной медицины являются имплантология и ортопедия. Основное требование к имплантируемым конструкциям, заключается в наличии гетерогенной, биоинертной или биоактивной поверхности, надежно сцепленной с основным материалом металлической основы [1]. Скорость остеоинтеграции зависит от элементно-фазового состава и морфологии поверхности имплантата [1, 2]. Считается, что взаимодействие материала поверхности имплантата и биоструктур происходит на нанометровом уровне минерализованных коллагеновых фибрилл [2, 3].

Широкое распространение для формирования на поверхности имплантируемых конструкций биоинертных и биоактивных покрытий получила технология газотермического напыления (ГТН) [4]. При формировании покрытий ГТН наблюдается неоднородность структуры напыленного материала, а также наличие дефектов в виде трещин и пустот [4]. Данные дефекты могут привести к отслаиванию покрытия с имплантируемой конструкции в процессе установки или эксплуатации. Технология микродугового оксидирования (МДО) также получает все большее применение для формирования биосовместимых оксидных покрытий на титане и его сплавах [5]. В процессе МДО формируемое покрытие пробивается микродуговыми разрядами и оплавляется.

В настоящее время для придания покрытиям медицинского назначения, сформированным ГТН, необходимой морфологии и структуры используются методы, основанные на высокоэнергетическом воздействии концентрированными потоками энергии и индукционно-термической обработке [2, 6]. Предложена технология модификации покрытий, полученных ГТН оксида алюминия, путем последующего проведения процесса МДО [7].

Целью данной работы являлось исследование морфологии покрытия, сформированного на титановом сплаве ВТ6, путем ГТН оксида алюминия и последующего МДО.

В исследованиях использовались образцы, изготовленные из титанового сплава ВТ6, представляющие собой цилиндры диаметром 6,5 мм и высотой 1,5 мм, с шероховатостью поверхностей Ra 1,6. Перед нанесением покрытий образцы подвергались очистке в водном растворе этилового спирта в ультразвуковой ванне Кристал-2.5. Покрытия формировались последовательно в два этапа: на первом этапе – методом ГТН порошка электрокорунда дисперсностью 50-100 мкм, с дистанции 130 мм при токе дуги плазмотрона 400 А на установке ВРЕС 744.3227.001; на втором этапе – с использованием экспериментального стенда МДО-1 в анодном режиме при плотности тока 3 кА/м<sup>2</sup>, в электролите, содержащем 5 г/л NaOH.

Морфология исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа MIRA II LMU при увеличении  $\times 1000$ ,  $\times 10000$  и  $\times 100000$ .

Морфология покрытия, сформированного ГТН и последующим МДО, является гетерогенной, присутствуют следы воздействия микроразрядов (рисунок а). Размер открытых микропор составляет 2-6 мкм (рисунок б). Заметны структурные элементы в форме кристаллов размером до 300 нм (рисунок в). В покрытие присутствуют открытые поры размером от 90 до 350 нм (рисунок г).



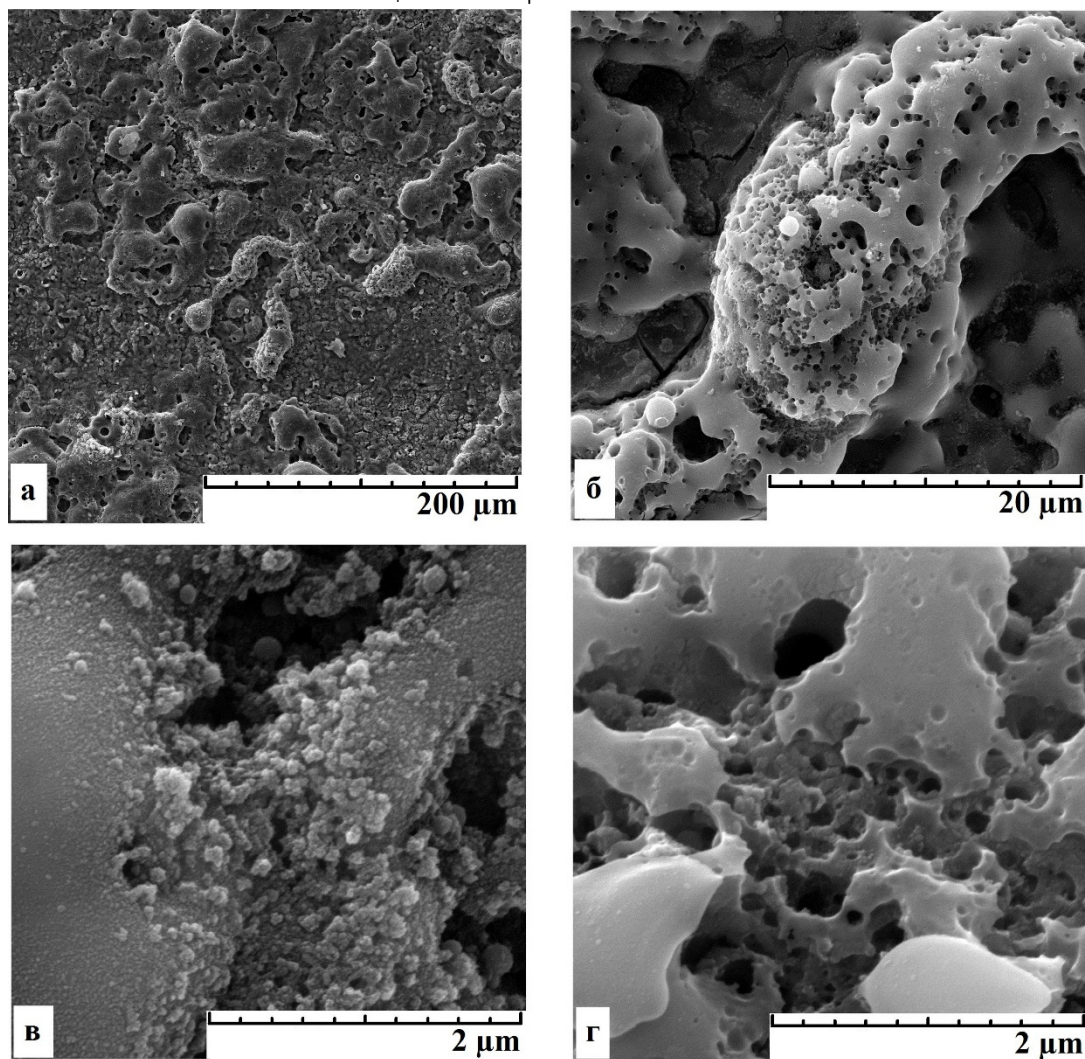


Рисунок - РЭМ изображение поверхности покрытия, сформированного ГТН и последующим МДО

Покрытие, сформированное ГТН и МДО на титановом сплаве ВТ6, имеет развитую морфологию, в покрытии присутствуют открытые микро- и нанопоры, что способствует лучшему сцеплению клеток костной ткани с материалом покрытия.

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4 и гранта Президента РФ № МД-3156.2015.8, а также проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Робустова Т.Г. Имплантация зубов (хирургические аспекты), М.: Медицина, 2003, 560 с.
2. Фомин А.А., Родионов И.В., Фомина М.А., Петрова Н.В., Грибов А.Н., Разумов К.А., Красников А.В. Наноинженерия, 2013, 11, 30-34.
3. Родионов И.В., Фомин А.А., Пошивалова Е.Ю. Материаловедение, 2014, 5, 27-33.
4. Кошуру В.А., Нечаев Г.Г., Лясникова В.А. Ученые записки Тамбовского отделения РосМУ, 2014, 2, 247-251.
5. Нечаев Г.Г. Конденсированные среды и межфазные границы, 2012, 4, 453-455.
6. Папшев В.А., Лясников В.Н., Сурменко Е.Л. Вестник СГТУ, 2010, 1, 40-56.
7. Кошуру В.А., Нечаев Г.Г., Лясникова А.В. Журнал технической физики, 2014, 10, 153-155.

### **ЗАРЯДОВЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО GaSb**

Куликова Т.В., Битюцкая Л.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный университет»

г. Воронеж, Российская Федерация

kaimt@mail.ru

В настоящее время большой интерес проявляют к неравновесным наноструктурам, таким как полупроводниковые квантовые точки и нановолокна на основе GaSb, которые, благодаря уникальным физическим свойствам, могут иметь широкий спектр приложений не только в оптоэлектронике, но и в устройствах памяти. В работах [1,2] авторы показали значительное изменение морфологии GaSb – образование пористого слоя и слоя аморфных нановолокон при имплантации ионов средних энергий, что приводило к изменению спектров фотолюминесценции. В настоящее время преобладают планарные технологии получения полупроводниковых наноструктур на подложке, что имеет соответствующие физические ограничения их концентрации. В связи с чем большой интерес представляет поиск другого способа организации наноструктур.

Настоящая работа посвящена исследованию электростатических свойств наноструктурированного GaSb, полученного в сильно неравновесных условиях из стехиометрического расплава.

В реакционном объеме образуется конгломерат сфероидальных глобул в интервале 0,1 – 0,001 см., плотность которых ниже кристаллической. Для изучения морфологии поверхности и объема глобул были использованы микроскопические методы, позволяющие получать изображения на макро-, микро- и наномасштабах. Поверхность частиц GaSb состояла из сфероидальных частиц меньшего размера. Морфология частиц в объеме изучалась на сколах GaSb диаметром 0,03 см методом АСМ. Проводились следующие процедуры: получение сколов GaSb в жидком азоте, сканирование *in situ* сколов с увеличивающимся разрешением: 2x2, 1,6x1,6, 1x1 0,8x0,8, 0,6x0,6 мкм., при фиксированном положении зонд-подложка. На всех масштабах наблюдался одинаковая морфология – система сфероидальных частиц (эффект самоподобия). Оценка фрактальности структуры – определение фрактальной размерности и иерархических уровней – проводилась методом вейвлет-анализа АСМ топограмм сколов глобул GaSb. На основании полученных данных по морфологическим признакам: иерархичность, самоподобие, дробная фрактальная размерность, пониженная плотность глобулы, полученные из расплава, можно классифицировать как систему фрактально связанных частиц в пределах трех порядков величины. Такой способ организации приводит к образованию устойчивых структур типа суперкластера Маккея [3,4]. Аналогичную структуру тонких пленок в реакторе токамака демонстрировали авторы работы [5].

Необычное строение частиц GaSb подтверждается рамановской спектроскопией. Рамановская спектроскопия проводилась при длине волны возбуждающего излучения 532 нм. И мощности 0,2 мВт. Помимо основного пика 230 см<sup>-1</sup>, наблюдается ряд дополнительных: 1290 см<sup>-1</sup>, 1570 см<sup>-1</sup>, связанных с особенностями строения.

При изучении глобул GaSb, полученных из расплава, визуально наблюдается эффект – сильное электростатическое взаимодействие: при движении глобулы отталкиваются друг от друга на расстояние, значительно превышающее собственный размер глобул. При облучении глобул GaSb электронами с энергией 30 кВ наблюдается истечение заряда (рис.1).

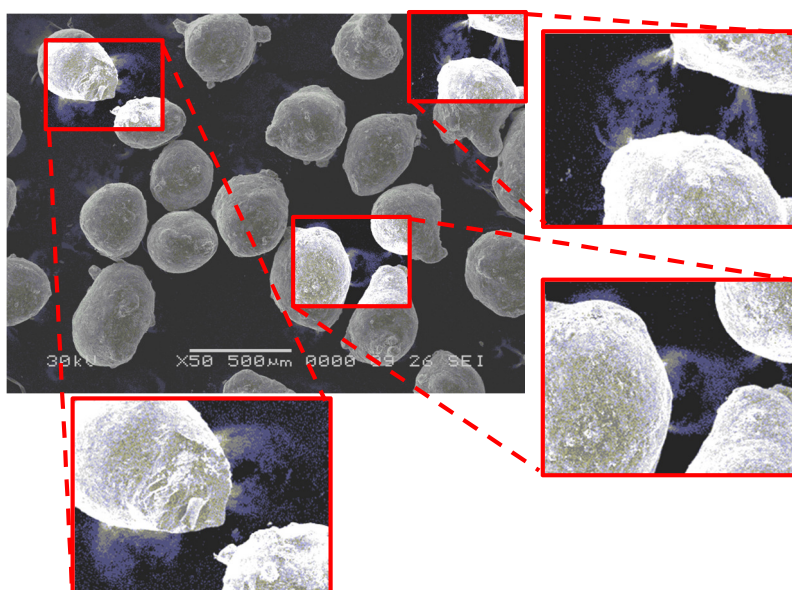


Рисунок 1 - Наблюдаемое истечение электростатического заряда глобул GaSb под воздействием пучка электронов с энергией 30 кВ

Такой эффект предположительно является размерным эффектом. Для моделирования размерных эффектов в кластере GaSb использовался метод функционала плотности DFT программного пакета Gaussian. При расчете приведенной полной энергии компактного кластера GaSb (41 атом) выяснилось, что более энергетически выгодным для формирования является отрицательно заряженный кластер, что было подтверждено экспериментально: по оценке электростатическим методом устойчивый электростатический заряд глобул составляет  $-7 \cdot 10^{-11}$  Кл.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Xiuli Zhou, Wei Guo, Alejandro G Perez-Bergquist и др. Nanoscale research letters, 2011, 6, 1 – 6.
2. Данилов Ю.А., Бирюков А.А., Goncalves J.L. и др. Физика и техника полупроводников, 2005, т.39 №1, 145 – 148.
3. Mackay A.L. ActaCrystallogr., 1962, 15, 916 – 918.
4. Shevchenko V, Mackay A.L. Физика и химия стекла, 2008, т.34 в.1, 3 – 10.
5. Будаев В.П., Химченко Л.Н. Вопросы атомной науки и техники сер.Термоядерный синтез, 2008, 3, 34 – 61.

### **ВЛИЯНИЕ Ni-Y СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА СИНТЕЗ УНТ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА ЭТАНОЛА**

Кульметьева В.Б., Мальцев И.А., Чувашов В.Э.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия  
keramik@pm.pstu.ac.ru

Одним из перспективных методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) является каталитический пиролиз углеродсодержащих соединений. На рост УНТ и их характеристики существенное влияние оказывают природа и размер частиц катализатора, температура, давление и продолжительность процесса и т.д. Наиболее часто в качестве катализаторов образования УНТ используют Fe, Ni, Co как индивидуально, так и их смеси, к которым добавляются промоторы [1]. По данным [2] оптимальным промотором для никеля является иттрий, положительное влияние которого на качество нанотрубного материала отмечено в работе [3].

Целью настоящей работы было изучение влияния введения оксида иттрия в никельсодержащий катализатор на получение УНТ методом пиролиза паров этанола.

Синтез УНТ осуществляли на установке CVDomna (NanoDevice Technology, Россия) [4] при температуре 650-800 °С 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 носителя катализатора использовали порошок ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, со средним размером частиц 65±10 нм. Порошок носителя смешивали с 1М растворами Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в этаноле

из расчета получения в смеси при разложении нитратов 10 мас.% катализатора от массы носителя. Содержание  $Y_2O_3$  варьировали от 0 до 40 мас.%. Разложение нитратов никеля и иттрия до оксидов проводили в реакторе непосредственно перед осаждением УНТ.

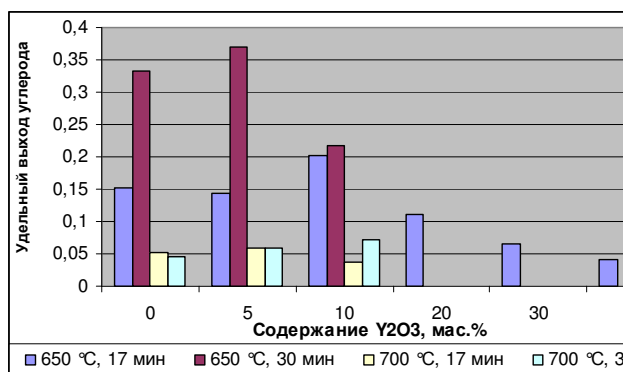


Рисунок 1 – Зависимость удельного выхода углерода от содержания  $Y_2O_3$  и параметров синтеза

Полученные из этанола образцы УНТ были охарактеризованы методами дифференциального термического анализа и рамановской спектроскопии. Удельный выход углеродного наноматериала определяли термогравиметрическим методом и рассчитывали по формуле:  $KC = (m_1 - m_2)/m_2$ , где  $m_1$  - масса катализатора после осаждения углерода, г;  $m_2$  - масса катализатора после отжига на воздухе (1000 °C), г. Степень дефектности УНТ оценивали по соотношению интенсивностей D и G пиков КР-спектров. Установлено, что введение в катализатор до 10 мас.%  $Y_2O_3$  повышает удельный выход углерода

(рис.1) и качество УНТ при температуре синтеза 650 °C. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 700 °C приводит к значительному снижению выхода углерода и степени дефектности нанотрубок. Увеличение продолжительности выдержки при 650 °C до 30 мин позволило повысить качество синтезированных УНТ и выход углерода (почти в 2 раза).

#### Литература

1. Раков Э.Г. Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим.об-ва им.Д.И. Менделеева), 2004, XLVIII, 5, 12-20.
2. Алексеев Н.И., Афанасьев Д.В., Чарыков Н.А. ФТТ, 2008, 50(5), 945-953.
3. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008, 320.
4. Неволин В.К., Симунин М.М. Наноиндустрия, 2007, 3, 34-36.

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДЕФОРМАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОТЖИГА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ TWIP-СТАЛИ

Кусакин П.С.

ФГАОУ ВПО НИУ «БелГУ», Белгород, Россия  
kusakin@bsu.edu.ru

Высокомарганцевые стали с эффектом TWIP (Twinning Induced Plasticity – Пластичность, Наведенная Двойникованием) являются наиболее перспективными материалами для автомобильной промышленности, благодаря сочетанию высокой прочности с высокой пластичностью. Высокий уровень комплекса механических свойств в сталях данного класса достигается за счет образования деформационных двойников нанометровой (порядка 20 нм) толщины [1]. Сам же эффект TWIP проявляется в аустенитных сталях, в которых энергия дефектов упаковки (ЭДУ) лежит в диапазоне от 18 до 40 мДж/м<sup>2</sup>. ЭДУ в общем случае зависит от температуры и химического состава материала. Помимо описанных преимуществ стали класса TWIP имеют один существенный недостаток: низкий уровень предела текучести. Решением этой проблемы для стали выбранного состава является верно подобранная деформационно-термическая обработка. Так как основное применение эти стали находят в автомобильной промышленности, деформация заключается в листовой прокатке, после чего выполняется отжиг. Листовая прокатка проводится при комнатной температуре для того, чтобы ЭДУ попадала в требуемый диапазон значений. Как было показано [2,3], границы двойников, образовавшиеся в результате деформации, остаются неизменными в процессе отжига до температур рекристаллизации и таким образом вносят вклад в упрочнение, в то время как понижение плотности дислокаций при отжиге способствует повышению пластичности. Некоторые работы были посвящены оценке влияния деформации и отжига на структуру и свойства сталей класса TWIP, однако, ни в одной из них не были рассмотрены большие пластические деформации. Таким образом, данная работа имеет своей целью выявление влияния отжига на сильнодеформированную (80, 90 и 95% деформация при холодной прокатке) сталь класса TWIP.

Сталь химического состава, приведенного в таблице 1, была горячекатана с температуры 1150 оС до толщины листа в 10 мм после чего отожжена в течение часа при этой же температуре. Затем горячекатаные листы были прокатаны в холодную по направлению горячей прокатки до толщины 2, 1 и 0,5 мм, что соответствует деформации в 80, 90 и 95% или

1,6; 2,3 и 3 в истинных значениях. Далее холоднокатаные листы были отожжены в течение 20 минут в температурном интервале от 500 до 800 оС. Разупрочнение при отжиге было оценено при помощи измерений микротвердости по методу Виккерса с использованием прибора Wolpert 402MVD при нагрузке в 3 Н (HV0.3). До 15 измерений было сделано для получения каждой точки. Измерения микротвердости проводились с трансверсальной плоскости листа. Перед измерениями микротвердости поверхность образца подготавливалась на шлифовальных кругах с зернистостью до 2000.

Таблица 1 – Химический состав исследуемой стали, масс. %.

C	Mn	Al	Si	Cr	S	P	Fe
0.304	23.1	1.5	0.09	0.08	0.006	0.017	ост.

Влияние температуры отжига на разупрочнение образцов стали, прокатанных до 80, 90 и 95% обжатия, представлено на рисунке 1. Образцы, деформированные до 80 и 90% обжатия, показывают незначительное снижение твердости при отжиге при температуре 500 оС с 560 и 580 HV до 510 и 520 HV, соответственно. При повышении температуры до 600 оС в данных образцах наблюдается существенное снижение микротвердости с 510 HV и 520 HV до 270 и 300 HV, соответственно, что свидетельствует о процессах рекристаллизации, начинающихся в интервале 500-600 оС. При дальнейшем повышении температуры отжига происходит незначительное снижение твердости данных образцов. Причиной этому является увеличение доли рекристаллизованных зерен и их рост. Образец, деформированный до 95% обжатия, показывают несколько отличающееся снижение твердости при отжиге. Так, при температуре отжига в 500 оС происходит существенное понижение твердости с 615 до 450 HV. При этом при повышении температуры до 600 оС в данном образце происходит приблизительно такое же снижение микротвердости, как при отжиге до 500 оС, с 450 HV до 300 HV. При дальнейшем повышении температуры отжига в образцах, деформированных до 95% обжатия при прокатке, происходит незначительное снижение твердости, так же, как и в образцах, деформированных до 80 и 90%. Таким образом, можно сделать вывод, что при повышении степени обжатия происходит смена процессов при отжиге с прерывистой первичной рекристаллизации на непрерывную рекристаллизацию. Данный феномен также ранее наблюдался в работе [4].

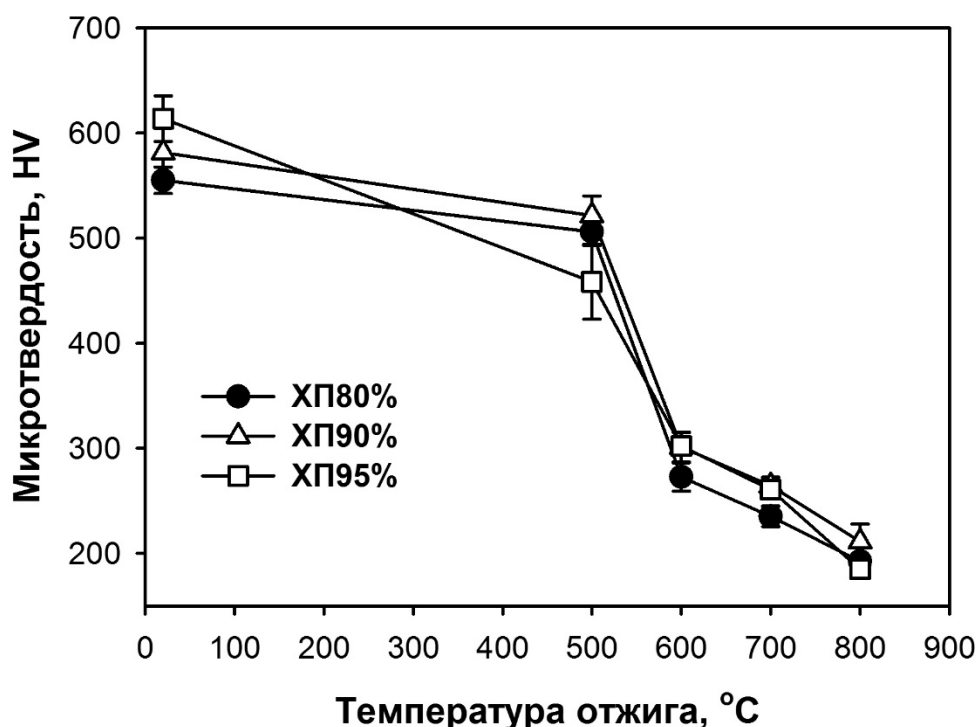


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости TWIP-стали от степени предварительной деформации и температуры последующего отжига. Обозначение образцов: ХП – холодная прокатка, 80% - степень деформации.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ подведомственным вузам в 2014 году, код проекта 1683.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kusakin, A. Belyakov, C. Haase, R. Kaibyshev, D. Molodov, Mater. Sci. Eng. A, 2014, 617, 52–60.
2. O. Bouaziz, C.P. Scott, G. Petitgand, Scripta Mater., 2009, 60, 714–716.
3. C. Haase, L. A. Barrales-Mora, F. Roters, D. A. Molodov, G. Gottstein, Acta Mater., 2014, 80, 327–340.
4. A. Belyakov, K. Tsuzaki, Y. Kimura, Y. Mishima, J. Mater. Res., 2007, 22, 3042–3051.

## **СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО $Al_2O_3$ С РАЗЛИЧНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОР МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ И СТРУКТУР Al/Si**

Лазарев А.С., Симонова А.В., Сладкопевцев Б.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

siralexandrlazarev@mail.ru

К настоящему времени разработан ряд эффективных методов создания наноструктур, в их числе методы, основанные на принципе самоформирования. Одним из приемлемых материалов для создания структур на основе самоформирования является пористый оксид алюминия, отличительная особенность которого – потенциальная возможность его синтеза с высокой степенью упорядоченности [1].

В зависимости от условий синтеза, в частности от используемого электролита, все пленки оксида алюминия, синтезированные методом анодированного оксидирования, принято разделять на барьерные и пористые [2,3]. Пленки пористого типа образуются в слабо растворяющих электролитах, таких как серная  $H_2SO_4$ , фосфорная  $H_3PO_4$  и щавелевая  $H_2C_2O_4$  кислоты.

Цель данной работы – синтез плёнок пористого оксида алюминия методом анодного оксидирования алюминиевых фольг и гетероструктур Al/Si.

В качестве исходных материалов были использованы:

1. Алюминиевые фольги толщиной 50 мкм, предварительно отожжённые в вакууме при 400 °С в течение 8 часов;
2. Магнетронно сформированные гетероструктуры Al/Si с толщиной алюминиевой плёнки 7-8 мкм.

Алюминиевые фольги предварительно подвергали электрохимической полировке в электролите  $H_3PO_4 + CrO_3$ , нагретом до 80 °С, в импульсном режиме, плотность тока составляла 0,65 А/см<sup>2</sup>.

Анодное оксидирование проводили в 0,3М растворе щавелевой кислоты  $(COOH)_2$  в потенциостатическом режиме ( $U = 40$  и  $80$  В) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием. Электрохимическую полировку и анодное оксидирование выполняли в электрохимической ячейке с Al-катодами с использованием источника постоянного тока N8740A с контролем изменения силы тока (цифровой мультиметр Agilent 34401a). Анодное оксидирование алюминиевых фольг проводили в двух вариантах – с одной стороны и с двух сторон.

Получение высокоупорядоченных плёнок по всей толщине возможно только в случае двухстадийного метода синтеза, поэтому после первой стадии анодного оксидирования (длительность 30 минут) проводили снятие «жертвенного» слоя в растворе  $H_3PO_4 + CrO_3$  при 60°С в течение 5 минут, далее промывали в воде. Затем полученную алюминиевую пластинку с микрорельефом повторно подвергали анодному оксидированию.

Морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, модель микроскопа Solver P47) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, JEOL JSM 6510 LV).

Ход зависимостей силы тока от времени процесса анодирования для исследуемых образцов свидетельствует о формировании плёнок пористого, а не барьерного типа.

Данные АСМ (рис. 1а) для пористого оксида алюминия, синтезированного с использованием алюминиевых фольг, свидетельствуют о формировании упорядоченных пор со средним размером 100 нм. Установлено, что наиболее упорядоченной структурой обладают пористые оксидные плёнки, полученные анодированием алюминиевых фольг с одной стороны. Для алюминиевых фольг, подвергшихся анодированию с двух сторон, диаметр пор составляет порядка 50 нм.

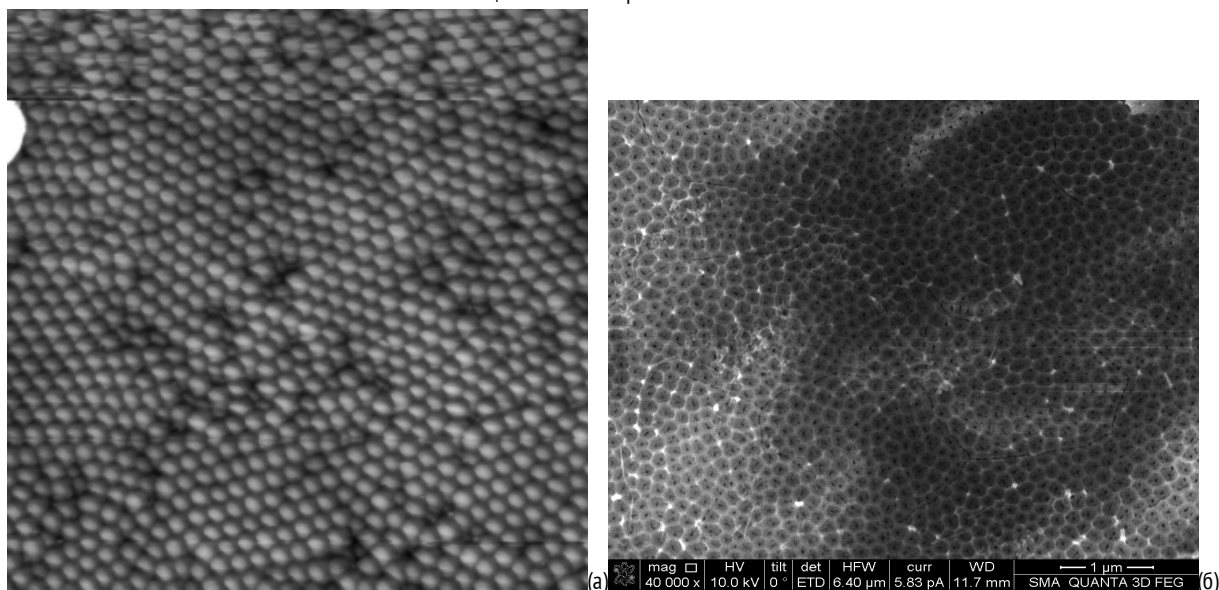


Рисунок 1 - а – АСМ – изображение поверхности пористого оксида алюминия полученного на основе электрохимически полированной фольги. Размер области сканирования 3x3 мкм, б – РЭМ – изображение пористого оксида алюминия полученного на основе гетероструктуры Al/Si.

Несколько иная ситуация наблюдается при анодировании гетероструктур Al/Si. Упорядоченная структура в данном случае не формируется (данные РЭМ, рис. 1 б), при этом сформированные поры имеют неправильную форму, латеральные размеры их лежат в пределах  $\approx 80 - 160$  нм.

Таким образом, методом анодного оксидирования синтезированы плёнки пористого  $Al_2O_3$  на основе алюминиевой фольги и гетероструктур Al/Si со средним диаметром пор  $\sim 100$  и  $\sim 120$  нм соответственно. Оптимальными условиями для синтеза упорядоченных пор являются предварительная электрохимическая полировка и анодирование алюминиевых фольг с одной стороны, протекающее в две стадии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов А.Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, вып. №1-2. – С.223-225.
2. Яковлева Н.М. Структурно-морфологические закономерности формирования нанопористых оксидов алюминия: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. д.ф.-м.н.: Спец. 01.04.07 / Яковлева Наталья Михайловна; [Воронеж. гос. техн. ун-т]. – Воронеж, 2003. – 31 с.
3. Вихарев А.В. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия / А.В. Вихарев, А.А. Вихарев // Ползуновский вестник. – 2010. – Т. 3. – С. 204-208.

### **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ БОРАТА ЦИНКА НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

г. Москва, Россия.

E-mail: nanomaterial@mail.ru

Подавляющее количество полимеров и материалов на их основе являются пожароопасными. В результате их разложения происходит выделение большого количества тепла и ядовитых газообразных продуктов горения. Создание полимерных композиций с повышенной огнестойкостью и термостабильностью является одним из путей решения пассивной пожаробезопасности материалов, использующихся в строительстве общественных зданий и сооружений [1].

Эффективным способом придания повышенных огнестойких характеристик полимерам является введение замедлителей горения (антипиренов), в том числе и в форме наночастиц.[2].

В работе в качестве антипирена использовались наночастицы бората цинка ( $Zn_3B_4O_{13} \cdot 14H_2O$ ), со средним диаметром 80 нм., совместно с промышленным наполнителем - полифосфатом аммония (ПФА). В качестве матрицы использовали следующие полимеры: полипропилен (ПП), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА). Композиции на основе ПВС, ПС, ПММА получали из раствора, методом полимеризации в блоке, а композиции на основе ПП из расплава, переработкой гранул готового полимера. Составы полученных композитов приведены в таблице.

Таблица 1 - Состав композитов на основе ряда полимеров.

Полимер		ПП				ПВС				ПС	ПММА			
Содержание добавки, масс. %	Борат цинка	0	2	5	15	0	2	5	15	40	2	5	5	10
	ПФА	15	13	10	0	15	13	10	0	0	0	0	10	0

Огнестойкость и термостабильность полученных композиционных материалов оценивали с помощью испытаний на скорость горения (ГОСТ 21207-81), кислородный индекс (КИ) (ГОСТ 12.1.044 – 89), количество коксового остатка (ГОСТ 19932-99), также с помощью синхронного термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе NETZSCH STA 443 F3 Jupiter.

Скорость горения полимеров – кинетический параметр, характеризующий горючесть материалов и описывающий распространение пламени по образцу заданной формы и размера. Установлено, что скорость горения всех полученных композиционных материалов ниже скорости горения чистых полимеров. Скорость горения композиции на основе ПП, содержащей 10 масс.% ПФА и 5 масс.% бората цинка, уменьшается с 0,9 см/мин до 0,5 см/мин по сравнению с чистым ПП. Аналогичное содержание наполнителя в ПВС снижает скорость горения композиции более чем в 8 раз в сравнении с чистым ПВС, с 1,7 см/мин до 0,2 см/мин. Использование наночастиц бората цинка в ПММА в количестве 5 масс.% замедляет скорость горения образца в два раза по сравнению с чистым ПММА, сохраняя при этом оптические показатели материала.

По результатам термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1) установлено, что влияние добавки бората цинка и ПФА не одинаково на различных этапах термической деструкции полимера. На начальном этапе разложения (180-2500С) наночастицы негативно действуют на термостабильность композиций, ускоряя процесс потери массы образца. Это связано с ускорением процесса дегидратации. На второй стадии (выше 300 0С) наблюдается обратный эффект - положительное влияние нанодобавки на термостойкость полимерного композита, это связано с процессами сшивки дегидратированных молекул полимера и образованием сопряженных связей.

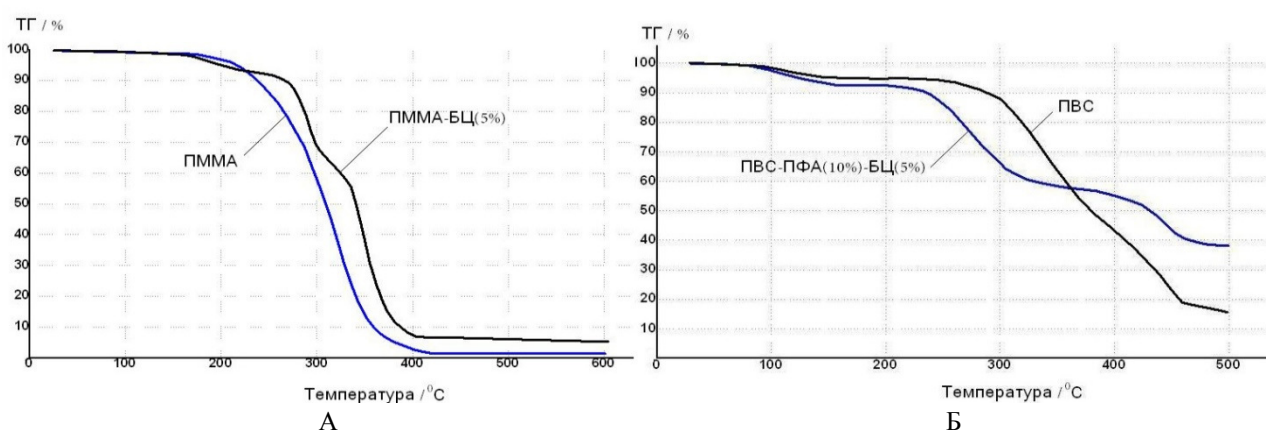


Рисунок 1 – ТГ- кривые: А – чистого ПММА и композиции на его основе, Б - чистого ПВС и композиции на его основе.

Устойчивость полимерных материалов к действию высокой температуры оценивали исходя из величины образующегося карбонизированного остатка. Увеличение этого параметра у полимерных материалов является одним из способов повышения их огнестойкости и термостабильности, т.к образующийся на поверхности полимерных материалов защитный слой изолирует материал от пламени и горючих газов, снижает количество горючих продуктов в газовой фазе, а также препятствует выходу углерода в зону горения, что приводит к значительному снижению выделяющегося количества тепла.



В ходе испытаний установлено, что борат цинка является эффективной синергетической добавкой к ПФА, повышающей выход коксового остатка у композиционных материалов. Значение коксового числа (КЧ) композита ПП, содержащего 13 масс. % ПФА и 2 масс. % бората цинка, равен 46 %, и более чем на 10 % превосходит этот показатель для композиций, содержащих только ПФА или борат цинка. Выход коксового остатка композиции на основе ПВС, содержащей 10 масс.% ПФА и 5 масс.% бората цинка, увеличивается на 15 % по сравнению с чистым ПВС и превосходит значения КЧ композитов, содержащих в качестве добавки только борат цинка или ПФА.

Значение кислородного индекса соответствует минимальному содержанию кислорода в атмосфере, при котором поддерживается горение материала. В работе были получены значения кислородного индекса для полимерных композиций на основе полипропилена (ПП) и полистирола (ПС). Содержание добавки в размере менее 15 масс.%, от общей массы композита не приводят к существенному увеличению данного показателя. Для композиций на основе ПП при различных содержаниях добавки КИ изменяется на 1,3% (с 19,2% до 20,5%), по сравнению с чистым полимером. Однако с увеличением содержания наполнителя до 40% в композите на основе ПС происходит рост показателя КИ с 18,3 % до 29,2 %.

Таким образом, наночастицы бората цинка являются эффективным наполнителем как в чистом виде, так и в качестве синергетной добавки к фосфорсодержащему антипирену ПФА, увеличивающим огнестойкость и термостабильность полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aravind Dasaria, Zhong-Zhen Yub. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials.// Progress in Polymer Science 38 (2013) с. 1357–1387.
2. Серцова А.А., Королева М.Ю., Юртов Е.В., Праведникова О.Б., Дутикова О.С., Гальбрайт П.С. Огнестойкие полимерные нанокompозиты на основе оксидов и гидроксидов металлов // Хим. технология. 2009, Т. 10. № 12, с. 706-712.

### **ОСОБЕННОСТИ КРУЧЕНИЯ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ СПЛАВОВ Mg-Y-Nd-Zr И Mg-Y-Gd-Zr**

Мартыненко Н.С.<sup>1</sup>, Лукьянова Е.А.<sup>1,2</sup>, Рохлин Л.Л.<sup>2</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>, Эстрин Ю.З.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия

nata\_roug@mail.ru

В последнее время благодаря хорошей биосовместимости магний и его сплавы все чаще находят применение в области медицины в качестве резорбируемых ортопедических имплантатов. Легирование магния редкоземельными металлами (РЗМ) позволяет повысить прочность и коррозионную стойкость магниевых сплавов, а интенсивная пластическая деформация (ИПД) дает возможность получать ультрамелкозернистые материалы с новым комплексом механических и эксплуатационных свойств [1].

В настоящей работе было изучено влияние ИПД методом кручения под гидростатическим давлением (КГД) и последующего старения на свойства магниевых сплавов Mg-5%Y-5%Gd-0,4%Zr [2] и Mg-4%Y-3%Nd-0,4%Zr [3] (масс.%), содержащих РЗМ. Перед деформацией заготовки сплавов диаметром 20 мм и толщиной 1 мм гомогенизировались при температурах 510 и 525 °С, соответственно, для приведения структуры в равновесное состояние. КГД осуществлялось на накопальне Бриджмена под давлением 6 ГПа при температурах 20 и 200 °С с количеством оборотов n=10. Скорость деформации составляла 1 об/мин. Изучение термической стабильности сплавов после КГД, также как и недеформированных сплавов, проводили методом измерения микротвердости в интервале температур от 20 до 400 °С с шагом 50 °С и выдержкой при каждой температуре в течение 1 ч. Кинетику упрочнения сплавов в процессе старения за счет распада пересыщенного магниевых твердого раствора исследовали в исходном гомогенизированном состоянии и после КГД методами измерения микротвердости и удельного электросопротивления при температуре 200 °С общей продолжительностью 128 ч.

Результаты измерения микротвердости сплавов показали, что сплавы значительно упрочняются после КГД, при этом наибольшее упрочнение обеспечивается после КГД при комнатной температуре. На рисунке 1 показана зависимость микротвердости сплавов от температуры нагрева. Нагрев до температур 200–250 °С приводит к повышению микротвердости, очевидно, за счет распада пересыщенного раствора на основе магния. Дальнейшее повышение температуры выше 250 °С приводит к разупрочнению, так что микротвердость сплавов после КГД снижается в большей степени по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием.

На рисунке 2 представлены кривые изменения микротвердости в процессе старения при 200°C. Как видно из полученных зависимостей, сплавы Mg–Y–Nd–Zr и Mg–Y–Gd–Zr после КГД также упрочняются за счет распада пересыщенного твердого раствора, как и сплавы в гомогенизированном состоянии. Однако характер кривых изменения микротвердости в зависимости от времени нагрева не одинаков для сплавов систем Mg–Y–Nd–Zr и Mg–Y–Gd–Zr. Так для сплава системы Mg–Y–Nd–Zr (рисунок 2а) рост микротвердости начинается уже при небольших выдержках вплоть до достижения максимума, после чего наблюдается плавное снижение значений микротвердости. При этом максимальное упрочнение в сплаве после КГД достигается при меньших выдержках старения, что свидетельствует о том, что ИПД в значительной степени ускоряет распад магниевого твердого раствора в сплаве Mg–Y–Nd–Zr. В случае сплава системы Mg–Y–Gd–Zr (рисунок 2б) при небольших выдержках старения изменения микротвердости практически не происходит. С увеличением продолжительности старения микротвердость повышается, при этом максимум не достигается даже при наибольшем времени 128 ч. Такое различие в характере кривых обусловлено содержанием в сплавах РЗМ разных подгрупп, которые оказывают различное влияние на магний. В сплаве системы Mg–Y–Gd–Zr оба РЗМ, иттрий и гадолиний, относятся к иттриевой подгруппе, в то время как сплав системы Mg–Y–Nd–Zr содержит неодим, относящийся к цериевой подгруппе[4].

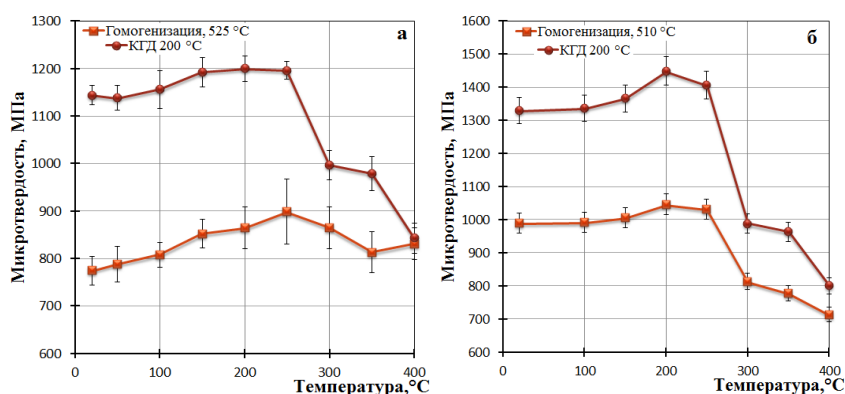


Рисунок 1 – Влияние температуры нагрева на микротвердость сплавов систем Mg–Y–Nd–Zr (а) и Mg–Y–Gd–Zr (б).

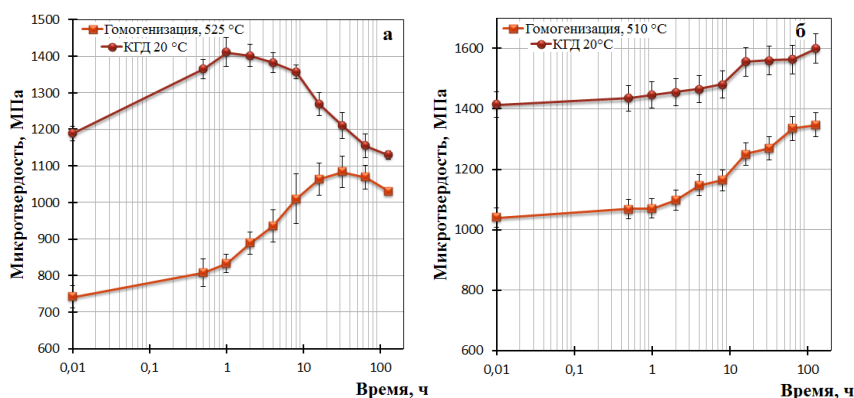


Рисунок 2 – Влияние продолжительности старения при температуре 200 °С на микротвердость сплавов систем Mg–Y–Nd–Zr (а) и Mg–Y–Gd–Zr (б).

Исследование микроструктуры сплавов показало, что средний размер зерна после гомогенизации для сплава Mg–Y–Gd–Zr составляет 80 мкм, для сплава Mg–Y–Nd–Zr – 100 мкм. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии структура сплавов после КГД не является однородной, наблюдается множество двойников и полос деформации. Однако последующее старение обеспечивает более однородную структуру с размером зерна 75 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00564) и Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.A12.31.0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос, 2000.
2. Дриц, М.Е. Авторское свидетельство №1010880 СССР. Сплав на основе магния / М.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин, Н.И. Никитина и др // Б.И., 1997, №29, Ч.2, с.439.
3. Каталог продукции компании Magnesium Elektron Ltd. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.magnesium-elektron.com/data/downloads/DS467WE431.pdf>.
4. Рохлин, Л.Л. Магниево-сплавов, содержащие редкоземельные металлы / Л.Л. Рохлин. – М.: «Наука», 1980.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)**

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия  
maslennikova.tp@iscras.ru

Синтез, изучение структуры и свойств, нанотрубок - новое направление в науке о материалах [1, 2]. Возможность внедрения во внутреннее пространство нанотрубчатых соединений различных веществ позволяет влиять на их физико-химические свойства, а также использовать нанотрубчатые матрицы в качестве средства очистки воды, емкостей для хранения и обезвреживания опасных веществ, нанореакторов для получения и проведения химических превращений веществ. Значительный интерес в последние годы представляют исследования по заполнению нанотрубок различными веществами (газами, растворами, расплавами).

Целью данной работы является изучение процесса заполнения синтетических гидросиликатных нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  водными растворами солей железа (III) с концентрациями от 0.1 до 1.0 М, определение влияния температурно-временных параметров обработки на структуру, морфологию и размеры трубок.

Гидросиликатные нанотрубки состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , были получены в гидротермальных условиях из оксидов магния и кремния в щелочной среде по методике, описанной в [3]. В качестве веществ, вводимых в нанотрубки, были использованы водные растворы хлорида и нитрата железа (III). Процесс заполнения нанотрубок проводили при температурах 50-80 °С в течение 1-48 ч, в атмосферных условиях по методике, описанной в [4].

С помощью комплекса физико-химических методов анализа (РФА, ИК-спектроскопия, ПЭМ) изучен процесс заполнения нанотрубчатой матрицы. Показано, что в исследованном температурно-временном интервале происходит заполнение трубок на основе хризотила раствором хлорида и нитрата железа (III). Рентгенографическое исследование показало сохранность структуры хризотила при воздействии на него водных растворов хлорида и нитрата железа (III). Никаких фаз разложения хризотила не обнаружено, следовательно, при данных температурах в исследованном временном интервале деструкций хризотила не происходит, а имеет место структурно-морфологическая трансформация, проявляющаяся в небольшом увеличении межслоевых пространств структуры (внешний и внутренний диаметр нанотрубок увеличивается). Этот факт также является косвенным подтверждением вхождения раствора соли железа внутрь нанотрубки. Анализ данных РФА, ИК-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии позволили зафиксировать, что при воздействии нанотрубчатой матрицы с водными растворами солей железа происходит их химическая реакция с образованием оксигидроксида железа, силиката железа и оксида железа (III) как на поверхности трубок, так и внутри каналов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор академик Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Раков Э.Г. Ж. неорганической химии, 1999, 44, 1827-1840.
2. Андриевский Р. А. Перспективные материалы, 2001, 6, 5-11.
3. Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П. и др. Физ. и хим. стекла, 2011, 37, 215-228.
4. Масленникова Т.П. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.04. Санкт-Петербург, ИХС РАН, 2012, 22 с.

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НИЗКОЛЕГИРОВАННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

Морозова А.И., Шахова Я.Э., Беляков А.Н.

ФГАОУ ВПО НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия

Исследованию подвергнут сплав Cu-0,096%Cr-0,058%Zr (вес.%). Средний размер зерен в состоянии поставки составил 110 мкм, твердость – 47,7 НВ. Исходный материал был подвергнут обработке на получение пересыщенного твердого раствора (закалке) при температуре 920 °С и времени выдержки 1 ч, затем проводили старение при температурах 500-600 °С и времени выдержки 0,5-16 ч.

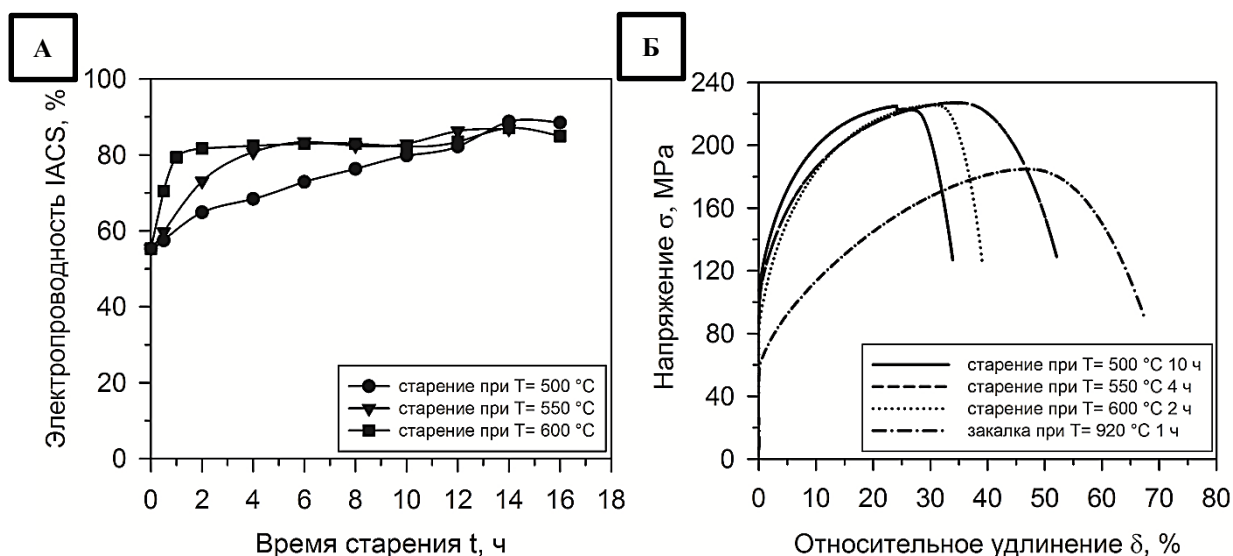


Рисунок 1 - А) Зависимость электропроводности низколегированной Cu-Cr-Zr бронзы от времени и температуры старения, Б) Кривые напряжение – деформация для низколегированной Cu-Cr-Zr бронзы после закалки и после старения при различных температурах и временах выдержки

Максимальные прочностные свойства низколегированной Cu-Cr-Zr бронзы получены после следующих термических обработок: старения при температуре 500 °С в течении 10 ч, старения при температуре 550 °С в течении 4 ч, старения при температуре 600 °С в течении 2 ч. Значение предела текучести изменяется в интервале 95-105 МПа, предела прочности 225-230 МПа, пластичности – 30-35 %. По сравнению с закаленным состоянием предел текучести возрастает в 1,5 раза, предел прочности в 1,3 раза, пластичность снижается в 1,5 раза. Повышение прочностных и снижение пластических характеристик связано с распадом пересыщенного твердого раствора и выделением мелкодисперсных частиц Cr и фазы Хейслера Cu<sub>2</sub>CrZr (10-15 нм) в процессе старения [1].

Выделение частиц вторых фаз в процессе старения приводит к повышению электропроводности. После закалки электропроводность составляет 55% IACS. При малых временах выдержки (до 8 ч) электропроводность увеличивается в 1,5 раза, после выдержки 8 ч электропроводность материала состаренного при различных температурах составляет 85 % IACS. Такое поведение можно связать с замедлением распада пересыщенного твердого раствора, которое вызвано уменьшением градиента между равновесной и фактической концентрацией легирующих элементов в матрице.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и Науки РФ, грант №14.575.21.0005, идентификационный номер RFMEFI57514X0005.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Морозова А.И., Шахова Я.Э., Беляков А.Н. Международные Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ». Сборник материалов, 2014, 202-203.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ ПЛНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЩНЫХ СВЧ НАГРУЗОК**

Мясникова А.А., Аюпов Т.А.

Казанский национальный исследовательский технический университет

им. А. Н. Туполева- КАИ, г. Казань, Россия

eduard\_2506@mail.ru

Развитие СВЧ-электроники в последнее десятилетие открыло новые возможности в радиотелекоммуникационных средствах связи и навигации гражданского и военного применения. Системы цифровой обработки и передачи информации уже также работают на сверхвысоких частотах. Быстрыми темпами идет развитие радиолокации всех видов базирования. Автомобильная промышленность внедряет системы активной безопасности на базе СВЧ радиолокации. Параллельно развивается измерительная техника СВЧ. Все перечисленные направления являются сферой применения СВЧ резисторов различной мощности.

В отдельную группу можно выделить мощные СВЧ нагрузки и их основной элемент пленочные СВЧ резисторы. Применяемые в качестве оконечных согласованных нагрузок эти элементы часто выходят из строя т.к. должны выдерживать большие мощности (30 кВт в импульсе в передатчиках РЛС). Малейшие дефекты на поверхности, краях пленки, или адгезионном слое, связывающем резистивный слой с подложкой, приводят к тепловому и электрическому пробую резистора и как следствие выходу из строя всей электронной платы. Поэтому анализ возникающих дефектов и их контроль на стадии производства является актуальной задачей.

Разработка антенных переключателей в микрополосковом варианте сдерживается прежде всего отсутствием мощных полосковых нагрузок на импульсный режим работы. Для их создания весьма важным является определение величины мгновенного перегрева пленочных резисторов и поиск путей его снижения. Прежде всего это связано с надежностью работы резисторов.

Результаты испытаний [1] показали, что в зависимости от неоднородности резистивного слоя и качества поверхности подложки (микроцарапины, точечные углубления и др.) разрушающий уровень импульсной СВЧ мощности колебался от 3 до 8 кВт. Оказалось, что весьма критичными являются края пленочных резисторов. Дефекты на них недопустимы, поскольку приводят к повышенной напряженности поля на них, провоцирующей коронное выжигание резистивного слоя.

В работе проведено исследования дефектов мощных пленочных СВЧ нагрузок на современном аналитическом оборудовании: сканирующем электронном микроскопе - AURIGA CrossBeam и моторизованном оптическом микроскопе Axio Imager.Z2m. По результатам проведенной работы выявлено, что выжигание резистивного слоя носит не сплошной, а островковый характер. Таким образом, качество тонкопленочных резисторов для импульсных воздействий должно быть существенно выше, чем для резисторов, работающих в непрерывном режиме.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин А.Н. Электрически управляемые микрополосковые аттенуаторы для СВЧ устройств с повышенным уровнем мощности на основе новых схемно-конструктивных решений: Дисс. ... канд. тех. наук: 05.13.05, 05.12.21/ Кузьмин Анатолий Николаевич. – Казань, 1999. – 160 с.

## **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА**

Орлов В.М., Крыжанов М.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия

kryzhanov@chemy.kolasc.net.ru

В структуре потребления тантала более ¼ составляют порошки [1], при этом в зависимости от способа получения они обладают разными морфологическими особенностями. Особенностью порошков, полученных восстановлением оксидных соединений тантала парами магния, является их мезопористая структура. Использование для восстановления в качестве прекурсора танталатов магния позволило получить порошки с поверхностью до 80 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> [2, 3].

Исследование структуры пор порошков методом ВН на приборе Micromeritics TriStar II 3020 показало, что средний диаметр пор порошков с поверхностью 13, 34, 64 и 78 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> составляет соответственно 26,5, 14,1, 7,1 и 5,7 нм. Вид

изотерм адсорбции и десорбции, приведённых для порошков с удельной поверхностью 64 и 78 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> на рисунке, подтвердил мезопористую структуру порошков, при этом изотермы соответствуют полимолекулярной адсорбции на пористых сорбентах.

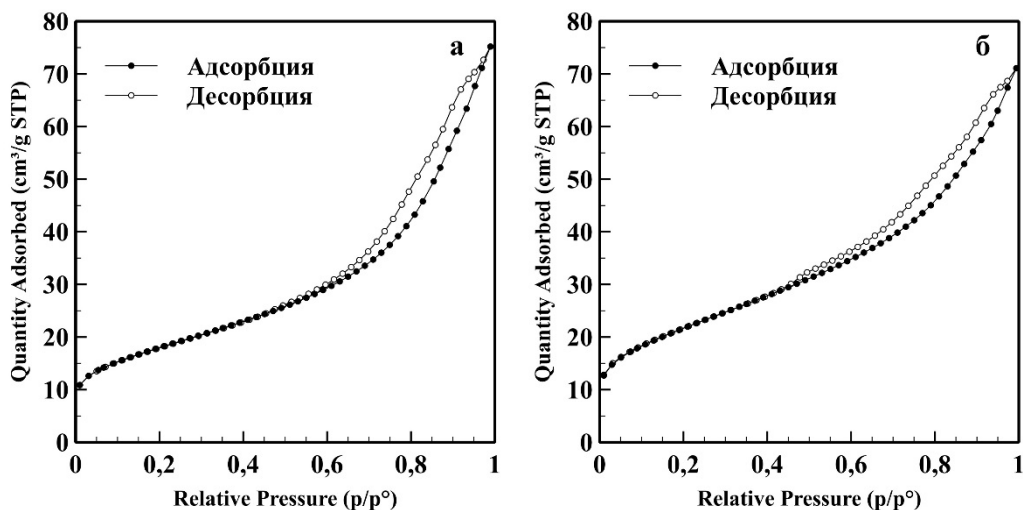


Рисунок – Изотермы адсорбции и десорбции порошков тантала с удельной поверхностью, м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>: а – 64, б – 78.

Такая структура обуславливает высокую сорбционную способность порошков. Это служит причиной повышенного, по отношению к стехиометрии гидрида TaH, содержания водорода, насыщение которым происходит при выщелачивании оксида магния растворами кислот. Его содержание в порошках с поверхностью 40-70 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> достигало 0.8 мас. %, что в значительной степени связано с адсорбированной порошками влагой.

Следствием адсорбции порошками диоксида углерода и продуктов разложения остаточных паров вакуумного масла в реакторе является и повышенное, в ряде случаев, содержание углерода, которое, как показали исследования, может быть снижено низкотемпературной термообработкой в вакууме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект12-03-98802 p\_север\_a) и Президиума РАН (программа № 8).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schwela, U. TIC Bulletin, 2011, 145, 2-8.
2. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. ДАН, 2014, 457, 555-558.
3. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Металлы, 2015, 4.

### СТРУКТУРНО ОБУСЛОВЛЕННАЯ НЕУПРУГОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ga

Палачева В.В.<sup>1</sup>, Эмдади А.<sup>1</sup>, Головин И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, г. Москва, Россия  
leruska\_724@nail.ru, ali.a.emdadi@gmail.com, i.golovin@misis.ru

Сплавы на основе системы Fe-Ga обладают рекордными значениями константы магнитоstriction. На зависимости константы магнитоstriction от содержания Ga наблюдается два максимума при 19 и 27 % Ga ( $\lambda \approx 400$  ppm). Учитывая прямую пропорциональность между величиной магнитоstriction и демпфирующей способностью сплавов с магнитомеханическим рассеянием энергии, сплавы системы Fe-Ga представляют интерес в качестве новой группы демпфирующих материалов. Так при исследовании демпфирующей способности сплава Fe-27Ga нами были выявлены рекордные характеристики рассеяния энергии.

Согласно равновесной диаграмме, в сплавах с содержанием 13-27 % Ga возможно формирование упорядоченных фаз D03, L12, D019, B2. Дальнее упорядочение атомов Ga резко понижает функциональные свойства Fe-Ga сплавов, в том числе магнитные свойства (константа магнитоstriction, намагн насыщения, коэфф сила структура магнитных доменов, ) и

демпфирующую способность из-за уменьшения подвижности границ магнитных доменов в результате их взаимодействия с границами антифазных доменов.

Проведено изучение типа и кинетики упорядочения в двойных Fe-Ga сплавах. Образцы закаливались из области однородного твердого раствора с A2 структурой и подвергались старению при температурах от 150 до 630°C. По данным рентгенофазового анализа на примере состава Fe-27 % Ga установлено, что при температурах 150-300 °C происходит D03 упорядочение ОЦК решетки. При старении при 350 °C образцов упорядоченная L12 фаза образуется после 8 часов, инкубационный период зарождения L12 фазы уменьшается с повышением температуры старения. Согласно металлографическим оценкам, после отжига при 400 °C в течение 5 часов доля L12 фазы в структуре составляет порядка 15 %. Наличие процессов низкотемпературного упорядочения ОЦК решетки и выделения упорядоченных фаз при  $T > 300$  °C подтверждается данными калориметрии, внутреннего трения и микротвердости. При температурах выше 620 °C наблюдается выделение D019 фазы. В работе также проведены исследования по влиянию частичной замены Ga на Al. Частичная замена Ga на Al подавляет выделение упорядоченной L12 фазы.

### **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОУГЛЕРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ИЛИ ТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФИТА.**

Польщиков С.В.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Клямкина А.Н.<sup>1</sup>, Монахова Т.В.<sup>2</sup>,

Шевченко В.Г.<sup>3</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Институт химической физики РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимической физики РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт синтетических полимерных материалов РАН, г. Москва, Россия

Перспективными компонентами для создания новых типов многофункциональных полимерных нанокомпозитов являются углеродные наноразмерные наполнители. В работе методом полимеризации *in situ* синтезированы композиционные материалы на основе изотактического полипропилена (ИПП) и углеродных наночастиц, полученных химическим (ГНП) или термическим (ТРОГ) восстановлением оксида графита. По данным РФА, использованные наночастицы содержат 3-5 слоев графена. Удельная поверхность исходных ГНП – 510 м<sup>2</sup>/г, ТРОГ – 620 м<sup>2</sup>/г. Соотношение C/O в исходном оксиде графита – 1.5. При химическом и термическом восстановлении C/O возрастает до 44.9 и 42.6, соответственно.

Синтез композитов проводили в присутствии высокоэффективной металлоценовой каталитической системы, активированной метилалюмоксаном (МАО). Получены материалы с содержанием наполнителей 0.2 - 10 масс. %. Методами СЭМ и ПЭМ исследовано влияние типа наночастиц на характер их распределения в полимерной матрице.

Проведено исследование теплофизических и электрофизических свойств синтезированных композитов.

Исследована термостойкость и устойчивость к окислению композитов. Показано, что ТРОГ, также как и ГНП, оказывает двойственное влияние на термоокислительную стабильность композитов – при малых концентрациях наночастиц проявляется, в основном, ингибирующее действие наполнителя, тогда как при большем содержании наполнителя проявляется каталитический эффект. Введение ТРОГ и ГНП в матрицу ИПП приводит к увеличению индукционного периода и уменьшению скорости окисления ПП. Особенно ярко эти эффекты проявляются в композитах с ГНП.

По данным ТГА при малом содержании ТРОГ и ГНП отмечается рост температуры максимума скорости потери массы ( $T_{max}$ ), что свидетельствует об увеличении термостабильности композиционных материалов. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к обратному эффекту,  $T_{max}$  уменьшается и становится ниже значения, соответствующего исходному ИПП.

Введение углеродных наночастиц практически не влияет на температуру плавления полипропилена, температура кристаллизации возрастает с увеличением содержания ГНП и ТРОГ. Теплота плавления и степень кристалличности несколько уменьшаются с ростом концентрации наночастиц, что говорит об изменении кристаллической структуры ИПП.

Изучены электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в области низких частот и в СВЧ-области. Показано, что порог перколяции для композитов с ТРОГ составляет около 3 мас %, для композитов с ГНП – 4-5 мас%. Определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах от образцов, расположенных на металлической подложке. Показано, что полученные композиты обладают хорошими электродинамическими свойствами и являются перспективными материалами для создания поглощающих экранов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-31099 мол\_а, № 13-03-00948 а и № 15-53-04044 Бел\_мол\_а).

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ.

Помогайло Д.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) 125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1  
dimanpom@bk.ru

Одной из важнейших и актуальных проблем человечества является защита металлов от коррозии. В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за коррозии составляют до 12% общей массы металлофонда, что соответствует 30% производимого металла [1]. Атмосферная коррозия металлов является самым распространенным видом коррозии [2]. Наиболее острой остается проблема защиты металлов от атмосферной коррозии при транспортировке и хранении. Проблему решают созданием упаковочных материалов для металлоизделий с использованием летучих ингибиторов (ЛИК) [3, 4].

Для решения данных задач нами получены пленки на основе термопластичных полимерных матриц таких, как полиэтилен высокого давления, линейный полиэтилен низкой плотности, полипропилен, полипропилен с привитым малеиновым ангидридом и с использованием в качестве наполнителя активированного угля и наночастиц меди.

Наноконпозиты были получены смешением в расплаве с использованием двухшнекового экструдера НААКЕ Minilab (Thermo Scientific, Германия) с сонаправленным и синхронным вращением шнеков и отливкой образцов в литьевой машине НААКЕ MiniJet. Определены технологические условия для получения данных наноконпозитов.

Получены наноконпозиты из полиэтилена высокого давления (ПЭВД, ГОСТ) с содержанием от 0,03% до 33,23 % вес. наночастиц меди, а также были получены образцы ПЭВД с содержанием 3% вес. активированного угля и др. Исследованы их термические свойства с использованием методов ДСК и ТГА. Фазовый состав конпозитов определяли при помощи метода рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН УМ-2). Физико-механические испытания на растяжение проведены на универсальной испытательной машине ZWICK TC-FR 010 TH. Для испытаний использованы тонкие пленки толщиной 0,10-0,18 мм и лопатки в соответствии с ГОСТом 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение».

Исследования показали незначительное изменение модуля упругости при внесении 3% вес. наночастиц меди в ПЭВД в сравнении с чистым ПЭВД и увеличение значения модуля упругости при введении 3% активированного угля в ПЭВД-матрицу. Установлено, что характеристики деформации при разрыве значительно ухудшаются в случае образцов с наночастицами меди по сравнению с угольсодержащими наноконпозитами. Проведены опыты для оценки антикоррозионных свойств полученных пленок. На основании анализа структуры пленок до и после испытаний с использованием, методов элементного анализа, ИК- и УФ- спектроскопии обсуждается предполагаемый механизм защитного влияния полученных пленок на процессы коррозии металлических изделий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.. Коррозия и защита от коррозии, М. «Физматлит», 2010, с. 416.
2. Алексеев В.И., Юсупов В.С., Лазаренко Г.Ю. Перспективные материалы, 2010, 4, 95-101.
3. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Успехи химии, 74(8), 2005, 755-767.
4. А.Рогова, А.Разумков, К.Буцкая. Тара и упаковка, 2002, 6, 44-47.



**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТОНКИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНКАХ Nb-N В ПРОЦЕССЕ УПРАВЛЯЕМОЙ МОДИФИКАЦИИ СОСТАВА: ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЭМ И ПЭМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ**

Приходько К.Е.<sup>1</sup>, Дементьева М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», г.Москва, Россия

mdementewa@gmail.com

Настоящая работа посвящена изучению фазового и химического состава сверхпроводящих ультратонких пленок NbN в исходном состоянии и после их облучения смешанными ионными пучками. Известно, что облучение пленок NbN инициирует контролируемую модификацию их сверхпроводящих свойств [1], что при больших дозах облучения приводит к полному замещению атомов азота на атомы кислорода с образованием предельного оксида [2]. Целью работы являлось экспериментальное изучение эволюции структурно-фазового состояния тонких сверхпроводящих пленок NbN, облученных смешанными ионными пучками до доз (1-2) с.н.а. Такое управляемое преобразование химического состава, и следовательно электрофизических свойств тонкопленочных сверхпроводников используется при создании пассивных и активных нанозадач криоэлектроники.

В основе использованного метода изготовления ультратонких сверхпроводящих NbN пленок лежит процесс катодного распыления ниобиевой мишени в контролируемой газовой смеси азота и криптона при рабочем вакууме ~10<sup>-5</sup> Торр. Осаждение пленок осуществляли на подложки, нагретые до температур ~600-800оС. Перед напылением рабочего вещества подложку очищали путем распыления ионами криптона, что обеспечило лучшую адгезию с пленкой. В качестве подложек были использованы пластины из монокристаллического кремния, покрытого слоем аморфного термического оксида [1].

Образцы подвергались облучению смешанными пучками, состоящими из ионов кислорода и протонов с энергиями (0.1-4) кэВ в диапазоне доз (1-2) с.н.а. по азоту.

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) высокого разрешения исследована микроструктура исходных и облученных образцов. Химический и фазовый анализ ультратонких пленок определялся также методом ПЭМ с использованием спектрометра энергетических потерь электронов (ЭПЭ). Согласно данным анализа спектров энергетических потерь электронов (СЭПЭ) эволюция химического состава тонкопленочного нитрида ниобия выражается в увеличении концентрации кислорода и в уменьшении концентрации азота с ростом дозы облучения.

По светлопольным изображениям пленок изучен фазовый состав. Типичная микроструктура сверхпроводящей пленки, осажденной на аморфную подложку SiO<sub>2</sub>, характеризуется поликристаллической структурой с размером зерна ~4 нм. Согласно результатам ПЭМ исследований исходные пленки имеют состав Nb<sub>50</sub>N<sub>50</sub>. При дальнейшей их модификации фазовый переход одних зерен сопровождается выделением фазы состава Nb<sub>33,33</sub>N<sub>33,33</sub>O<sub>33,33</sub> при дозе облучения 1 с.н.а., а в других при дозах 2 с.н.а.: Nb<sub>33,33</sub>N<sub>33,33</sub>O<sub>33,33</sub> и Nb<sub>33,33</sub>N<sub>21,33</sub>O<sub>45,33</sub>, причем различные зерна могут иметь как одинаковый, так и разный фазовый состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурович Б.А., Тархов М.А., Приходько К.Е. и др. Управляемая модификация сверхпроводящих свойств ультратонких пленок NbN под действием облучения смешанными ионными пучками. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т.9. - №7-8. – С.36-39.
2. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кулешова Е.А. и др. Использование радиационных эффектов для управляемого изменения химического состава и свойств материалов за счет направленного присоединения и замещения атомов определенного сорта. // ЖЭТФ. – 2013. – Т.143. – Вып.5. – С.1-15.

**ХРОМОТРОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ «НАНОЦЕЛЛЮЛОЗА – ОКИСЕЛ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА»**

Прокопович П.Ф., Гуртов В.А., Пикулев В.Б.

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия

proxy88@petrsu.ru

Аморфные и кристаллические пленки ряда оксидов переходных металлов проявляют фото- и электрохромные свойства при контакте с электролитом, содержащим протоны или одновалентные катионы металлов. Необходимость наличия электролитической системы препятствует возможности практического применения вышеупомянутых эффектов. В рамках проведенного исследования, изучалась возможность использования целлюлозной матрицы в качестве эффективного

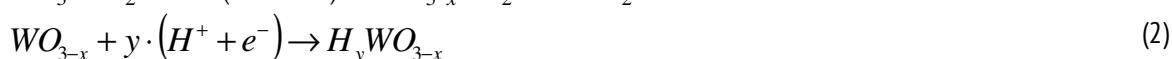
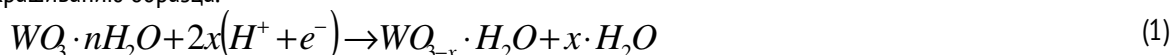
донора протонов для окислов переходных металлов, с целью создания двухкомпонентных композитов, проявляющих хромотропные свойства. В качестве объекта исследования выступали твердотельные наногетерогенные системы, синтезированные на основе связующего из нанокристаллической целлюлозы (НСС) и наполнителя из наночастиц гидратированного триоксида вольфрама.

Используемая наноцеллюлоза формировалась методом механического размолла микрокристаллической целлюлозы качества «ХЧ» в шаровой мельнице в течение 1 часа. Ширина запрещенной зоны НСС, оцененная из спектральной зависимости оптической плотности, составила величину  $\sim 4.5$  эВ. В качестве триоксида вольфрама использовался нанодисперсный порошок  $WO_3(VI)$  качества «Ч», подвергнутый механическому размолу. Средний размер частиц окисла составил величину  $\sim 100$  нм. В результате смешивания нанокристаллической целлюлозы и  $WO_3$  был получен порошкообразный материал, спрессованный для дальнейших исследований в таблетки. Прессование производилось под давлением 26 МПа. Соотношения содержаний окисла вольфрама и НСС в образцах варьировались от 1:4 до 1:1 wt.. Используемые образцы имели желтовато-зеленую окраску.

Полученные образцы демонстрировали свойство обратимого окрашивания-обесцвечивания при приложении к электродам разности потенциалов, обладали ярко выраженными термохромными свойствами и фотохромизмом при УФ возбуждении. Для количественного описания степени окраски использовались спектры диффузного отражения и величины электрического сопротивления образцов в окрашенном состоянии.

Исследование процесса электроокрашивания производилось в вольтстатическом режиме, с помощью измерительной ячейки с точечными прижимными контактами. В качестве материала для электродов был использован поликристаллический цинк, с целью обеспечения контакта инжекционного типа. Действие электрического поля приводило к окрашиванию подкатодной области образцов. Изменение полярности приложенного напряжения возвращало образцы к неокрашенному состоянию. Скорость окрашивания возрастала с ростом величины приложенного напряжения. Следует отметить, что удельное сопротивление окрашенных областей оказалось значительно меньше чем у неокрашенных.

Электроокрашивание триоксида вольфрама в полученных образцах можно рассматривать, согласно нашим предположениям, как следствие одновременного процесса переноса протонов по сетке водяных мостиков, сформированных связанной в матрице НСС водой, и электронов от катода по кристаллическим областям целлюлозной матрицы к поверхности окисла. Смену окраски под действием электрического поля мы, в полном согласии с [1] и [2], связываем с водородными процессами. Участие электрона сводится исключительно к обеспечению компенсации заряда диффундирующего в окисел водорода. Уравнение электрохимической реакции можно записать в виде (1). В результате протекания данной реакции, материал окрашивается в голубой цвет. Предполагается, что в дальнейшем может происходить реакция (2), приводящая к синему окрашиванию образца.



Кинетики тока, протекающего через систему при электрохромировании, демонстрировали ряд характерных участков (рис. 1). На начальном этапе наблюдались 2 пика, связанные, вероятно, с последовательным образованием устойчивых вольфрамводородных соединений различного состава (I). Формирование и разрастание соединяющего электроды канала проводимости сопровождалось квазилинейным ростом протекающего тока (II). Устойчивый кластер проводимости характеризовался постоянным значением сопротивления (III). Длительное протекание тока в ряде случаев приводило к тепловому разрушению участков каналов проводимости и резкому спаду протекающего тока (IV). Согласно нашим представлениям, приканальная область материала характеризуется дефицитом гидроксония. Вследствие дефицита протонов и миграционной поляризации, на последующее восстановление канала, в ряде случаев, требовалось значительное время.

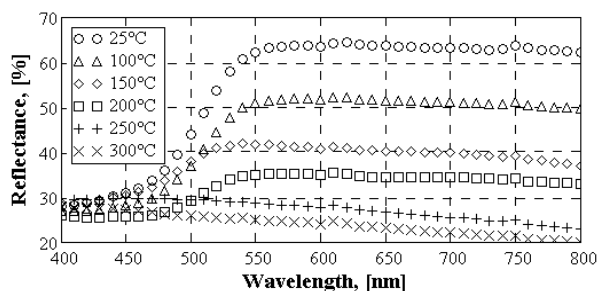
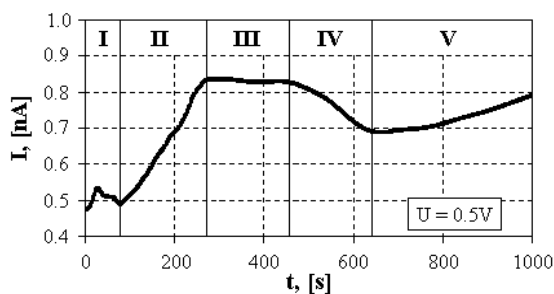


Рисунок 1 - Кинетические зависимости тока, протекающего через систему при электрохромировании ( $U = 0.5V$ )

Рисунок 2 - Спектры диффузного отражения термически окрашенных образцов.

Термохромизм в полученных материалах проявлялся при температурах более  $70^{\circ}C$ . Согласно полученным результатам, температура образца определяет скорость окрашивания и конечную цветность (рис. 2). С ростом температуры вероятность «перескока» протона из одной потенциальной ямы в другую и вероятность термического возбуждения электрона в НСС экспоненциально возрастают. Исходя из этого, термохромный эффект мы связываем с увеличением вероятности захвата электрона и одновременной нейтрализации гидроксония вблизи поверхности окисла переходного металла. Для окрашивания образца, носителям заряда необходимо преодолеть потенциальный барьер, вследствие чего степень окрашенности образца определяется температурой.

Фотохромный эффект в синтезированных материалах имеет несколько более сложную природу, чем описанные выше термо- и электрохромизм. Согласно нашим предположениям, первичным процессом при поглощении кванта света является образование сильносвязанного экситона, локализованного на одной молекуле целлюлозы. Фотохромизм рассматривается нами как следствие процессов диссоциации образованного экситона вблизи поверхности окисла, выступающего в качестве ловушки для электронов, и последующей нейтрализации иона гидроксония на поверхности оксида. Следует отметить, что глубина окраски экспоненциально зависела от времени оптического воздействия, а скорость окрашивания резко возрастала при увеличении интенсивности излучения.

Для исследования динамики деградации цвета композита, производились измерения значений коэффициента диффузного отражения  $R(\lambda)$  предварительно окрашенного образца через длительные интервалы времени ( $(6 \div 24)$  часа) в течение недели. Результаты исследования тенденций статистических показателей позволили предположить, что деградация окрашенности подчиняется логистическому закону. Экстраполяция полученной зависимости позволяет утверждать, что время восстановления неокрашенного состояния при нормальных условиях для всех полученных образцов исчисляется десятками дней.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang J. Application of Nanostructures in Electrochromic Materials and Devices: Recent Progress / J. Wang, X. Wei Sun, Z. Jiao // Materials. – 2010. – V. 3, P. 5029-5053.
2. Shiyonovskaya I. Electrochromism in electrodeposited nanocrystalline  $WO_3$  films Electrochemical and optical properties. / I. Shiyonovskaya, M. Hapel, E. Tewksbury // J. of New Materials for Electrochemical Systems. – 2000, V.3. – P. 241-247.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Просвирнин Д.В., Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В.

ИМЕТ РАН, Москва, Россия

nbach@imet.ac.ru

На рентгеноаморфных сплавах  $Al_{85}Ni_9Fe_1La_5$ ,  $Al_{85}Ni_9Fe_2La_4$ ,  $Al_{85}Ni_8Fe_3La_4$ ,  $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ , полученных методом высокоскоростной закалки из жидкого состояния, определены механические свойства (предел текучести  $\sigma_{0,2}$ ; предел прочности  $\sigma_B$  и относительное удлинение) при одноосном растяжении при комнатной температуре. Сплавы получены методом спиннингования в виде лент толщиной 20 мкм и шириной от 390 до 1100 мкм. Для всех диаграмм растяжения, полученных со скоростями деформирования 0,01; 0,1; 1; 10 мм/мин, характерным является высокий предел упругости и предел текучести, и низкая пластичность. Практически при всех режимах испытания предел текучести исследованных сплавов равен пределу прочности, что обусловлено отсутствием деформационного упрочнения в процессе растяжения. Относительное удлинение не превышает 0,2-0,4%. Установлено, что при увеличении скорости деформирования от 0,01 до 10 мм/мин предел прочности всех исследованных сплавов возрастает на 37-56 %. Максимальное значение прочностных характеристик наблюдается при скоростях деформирования 10 мм/мин. Максимальные значения предела прочности  $\sigma_{B1}=1,05$  ГПа получены на ленточных образцах с минимальным сечением 20мкм x 390мкм сплава  $Al_{85}Ni_9Fe_1La_5$  при одноосном растяжении со скоростью 10 мм/мин.

Обнаружено существенное влияние масштабного фактора на прочностные характеристики ленточных образцов различного сечения. Впервые этот эффект обнаружен А.П. Александровым, С.Н. Журковым на поликристаллических материалах. Так на сплаве  $Al85Ni9Fe2La4$  с сечением лент  $20\text{мкм} \times 560\text{мкм}$  и  $20\text{мкм} \times 670\text{мкм}$  получены значения напряжения разрушения при скорости деформирования  $0,01$  мм/мин  $880$  и  $670$  МПа, соответственно. Снижение прочностных характеристик при увеличении ширины лент, следовательно и их сечения, обусловлено ростом количества как внутренних (поры, микронеоднородности химического состава), так и поверхностных (выпуклости и впадины) дефектов. Методами металлографии и атомно-силовой микроскопии аттестована поверхность лент, неоднородности которой оказывают существенное влияние на механические характеристики ленточных образцов. Показано, что максимальной шероховатостью обладают ленты сплава  $Al85Ni7Fe4La4$ , имеющие наибольшее поперечное сечение  $20\text{мкм} \times 1100\text{мкм}$ . Максимальная шероховатость составила  $200$  нм, средняя –  $45$  нм, минимальная –  $5$  нм. Указанные характеристики являются одной из причин снижения прочностных характеристик сплавов  $Al85Ni8Fe3La4$  ( $\sigma_B=0,77$  ГПа,  $10$  мм/мин) и  $Al85Ni7Fe4La4$  ( $\sigma_B=0,55$  ГПа,  $10$  мм/мин) с повышенным содержанием железа ( $3-4$  ат.%), имеющих поперечное сечение лент  $20\text{мкм} \times 780\text{мкм}$  и  $20\text{мкм} \times 1100\text{мкм}$  соответственно.

С целью исключения влияния масштабного фактора и выявления влияния легирования на механические свойства сплавов проведена аппроксимация экспериментальных значений  $\sigma_B$  для сплава  $Al85Ni9Fe2La4$ , полученных при растяжении со скоростью деформирования  $0,01$  мм/мин, путем нахождения аппроксимирующей функции по методу наименьших квадратов. Построена графическая зависимость предела прочности  $\sigma_B$  от ширины лент  $d$  при их постоянной толщине  $20$  мкм, которая описывается экспоненциальной функцией  $\sigma_B=4303,4e^{-2,814d}$  при величине достоверности аппроксимации  $R^2=0,6382$ . При наложении экспериментальных значений  $\sigma_B$  для сплавов различной легированности (при прочих равных параметрах: ширина и толщина лент, скорость деформирования) на полученную графическую зависимость установлено, что при замене никеля на железо и увеличении концентрации последнего увеличиваются прочностные характеристики сплавов. Полученный результат важен с точки зрения разработки новых высокопрочных аморфных материалов на основе алюминия и их оптимального экономного легирования.

Фрактография поверхностей излома показала, что растяжение при комнатной температуре в интервале скоростей от  $0,01$  до  $10$  мм/мин сопровождается неомогенной деформацией во всех исследованных аморфных сплавах. Неомогенная деформация реализуется путем образования и распространения полос сдвига, которые на поверхности лент формируют ступеньки.

В сплавах с содержанием железа  $1-2$  ат. % на поверхности разрушения при всех скоростях деформирования наблюдали три зоны:  $1$  – круглые зоны – фокус деформации с трещиной в центре, имеющий округлую замкнутую форму с расходящимися веером венами. Разрушение аморфных сплавов зарождается в этих зонах, вероятно, под действием нормальных напряжений;  $2$  – гладкая (зеркальная) зона скола;  $3$  – зона «венозного» узора, формирующаяся на заключительной стадии разрушения. При скоростях деформации менее  $1$  мм/мин доминирует одна магистральная вена. При увеличении скорости деформации незначительно возрастает плотность венозного узора. Разрушение развивается хрупко.

Показано, что при увеличении содержания железа до  $3-4$  ат. % и снижении никеля до  $7-8$  ат. % (наряду с увеличением ширины лент) на поверхности разрушения наблюдается сочетание областей скола с «венозным» узором и областями «складчатого» рельефа существенно большей площади. Формирование последнего обычно связывают с действием нормальных напряжений. Множественные трещины и поры формируются на гребнях и во впадинах такой структуры. Складчатый (или ручьиный) излом формируется вследствие ветвления трещины, вызванного высокой скоростью ее распространения на последней стадии разрушения за счет изменения интенсивности местной приложенной нагрузки. Часть поверхности излома имеет террасное строение, обусловленное развитием разрушения в нескольких параллельных плоскостях. Возрастает роль поверхностных дефектов как концентраторов напряжений, от которых развиваются трещины, что вызывает преждевременное катастрофическое разрушение образцов. Таким образом проявляется влияние масштабного фактора на  $\sigma_B$ . Показано, что при всех режимах испытания угол между осью деформации и плоскостью разрушения лежит в интервале значений от  $50$  до  $70^\circ$ , что обусловлено действием как сдвиговых, так и нормальных напряжений в зоне разрушения. Смешанный тип излома свидетельствует о развитии хрупкого разрушения с незначительной долей вязкой составляющей.

Авторы работы выражают благодарность Петраковой Н.В., сотруднику лаборатории Керамических композиционных материалов ИМЕТ РАН, за помощь в проведении фрактографических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект ОФим № 13-02-12190.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zr-1% Nb и Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn ПОСЛЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Рогачев С.О.<sup>1,2</sup>, Рожнов А.Б.<sup>1,2</sup>, Никулин С.А.<sup>1,2</sup>, Рыбальченко О.В.<sup>2,3</sup>, Столяров А.О.<sup>1</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Кафедра металловедения и физики прочности, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

csaar@mail.ru

Метод интенсивной пластической деформации (ИПД), заключающийся в деформировании с большими степенями деформации при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений, позволяет получать объемные беспористые нано- и субмикроструктурные металлы и сплавы, обладающие уникальными физико-механическими свойствами (высокая статическая и циклическая прочность при хорошей пластичности, высокая износостойкость, высокоскоростная и низкотемпературная сверхпластичность и т.д.) [1, 2]. В настоящее время методы ИПД, такие как равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под гидростатическим давлением (КГД), активно развиваются в направлении увеличения производительности и размеров заготовок [3, 4]. В частности методом КГД к настоящему времени можно получать заготовки диаметром до 30 мм и толщиной до 7,5 мм, что позволяет их использовать в различных областях промышленности и техники [5].

В данной работе изучено влияние температуры интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под гидростатическим давлением (КГД) на термическую стабильность промышленных циркониевых сплавов Zr-1% Nb (Э110) и Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn (Э635). Для КГД использовали образцы диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм, вырезанные из прутка в исходно рекристаллизованном состоянии с размером зерна 6...7 мкм. КГД проводили при давлении 4 ГПа в «лунке» глубиной 0,2 мм при температурах 20, 200 и 400 °С с числом оборотов  $N = 5$  и 10, что соответствовало истинной деформации 5,7 и 6,4, соответственно.

КГД сплавов Zr-1% Nb и Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn при температуре 20 °С после 10 оборотов приводит к формированию зеренно-субзеренной наноразмерной структуры со средним размером структурных элементов 65 и 50 нм, соответственно. Повышение температуры КГД до 200 и 400 °С приводит к увеличению среднего размера структурных элементов: в сплаве Zr-1% Nb до 125 и 160 нм, соответственно, а в сплаве Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn до 80 и 95 нм, соответственно. Увеличение температуры КГД до 400 °С повышает долю большеугловых границ в структуре.

КГД приводит к существенному упрочнению циркониевых сплавов (микротвердость, измеренная на середине радиуса образца повышается в 2,3...2,8 раз). Более высокие значения микротвердости после деформации при температурах 20 и 200 °С (по сравнению с температурой 400 °С) связаны с меньшим размером структурных элементов и наличием в структуре сплавов фазы  $\omega$ -Zr в результате превращения  $\alpha$ -Zr  $\rightarrow$   $\omega$ -Zr, инициируемого КГД при данных температурах. В структуре образцов после деформации при температуре 400 °С наблюдается преимущественно фаза  $\alpha$ -Zr (~90 %).

При нагреве образцов происходит обратное  $\omega \rightarrow \alpha$  превращение, что сопровождается снижением значений микротвердости. Температура  $\omega \rightarrow \alpha$  превращения зависит как от химического состава сплава, так и от температуры деформации. В менее легированном сплаве Zr-1% Nb разупрочнение начинается уже при температуре нагрева выше 150 °С (рисунок 1). Для более легированного сплава Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn температура начала разупрочнения превышает 250 °С. При повышении температуры деформации при КГД до 200 °С разупрочнение начинается при более высоких температурах нагрева: выше 250 и 300 °С для сплавов Zr-1% Nb и Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn, соответственно. Наибольшей термической стабильностью характеризуются сплавы, подвергнутые КГД при температуре 400 °С, что связано с почти полным отсутствием  $\omega$ -фазы в структуре образцов после КГД. Разупрочнение в данном случае наблюдается при температуре нагрева выше 450 °С, однако уровень прочности в этом случае существенно ниже, чем после КГД при температурах 20 и 200 °С.

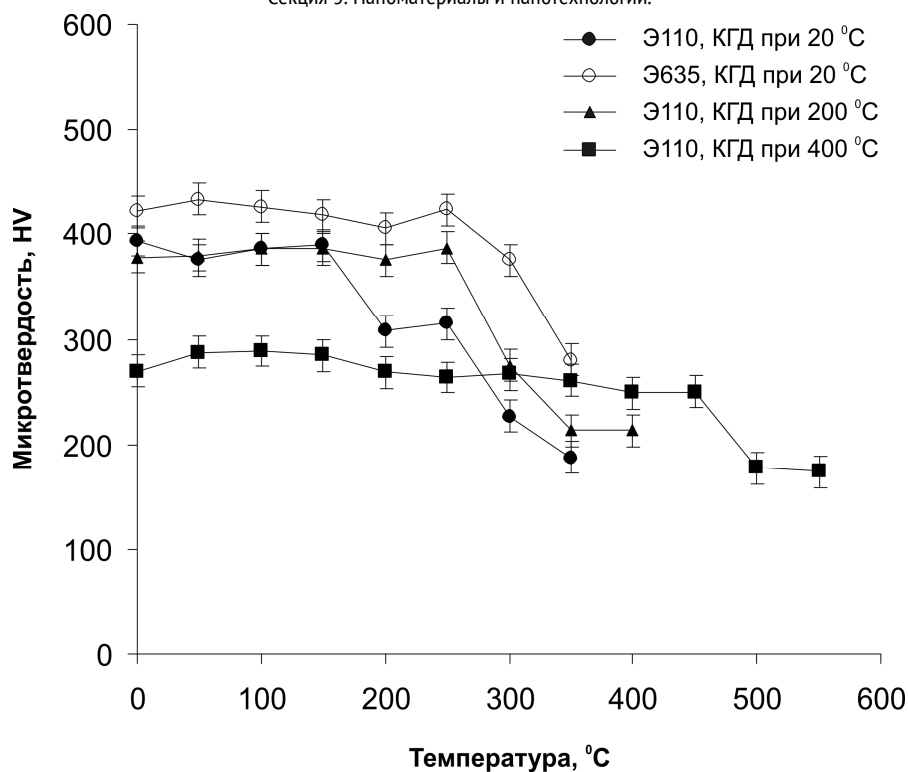


Рисунок 1 - Зависимость микротвердости по Виккерсу от температуры отжига для сплавов Zr-1% Nb (Э110) и Zr-1% Nb-0,3% Fe-1,2% Sn (Э635), подвергнутых КГД

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Проект №14.A12.31.0001).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 397 с.
2. С. Xu, S.V. Dobatkin, Z. Horita, T.G. Langdon. Superplastic flow in a nanostructured aluminum alloy produced using high-pressure torsion // Materials Science and Engineering A. – 2009. – V. 500. – P. 170-175.
3. Рааб Г. И., Сафин Ф. Ф., Валиев Р. З. Моделирование процесса равно-канального углового прессования по схеме «Конформ» титановой длинномерной заготовки // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. – 2006. – № 6. – С. 41–44.
4. G. I. Raab, et al. Long-length Ultrafine-grained Titanium Rods produced by ECAP-Conform // Materials Science Forum. – 2008. – V. 584–586. – P. 80–88.
5. T. Leitner, A. Hohenwarther, R. Pippan. Fatigue crack growth behavior of ultrafine-grained nickel produced by high pressure torsion // Procedia Materials Science. – 2014. – V. 3. – P. 1044–1049.

### ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ TiNiTa С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Мышевский И.С.

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

Расширяющееся практическое применение сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе никелида титана в различных областях техники, таких как авиа- и автомобилестроение, медицина, приборо- и машиностроение, космическая техника выдвигает на первый план не только непрерывно повышающиеся требования к обеспечению функциональных свойств, но и требования ресурсосбережения [1,2]. Поэтому задача создания поверхностно-модифицированных слоев из материалов с ЭПФ, обеспечивающих функционально-механические характеристики объемного материала с памятью, доведенных до уровня, приемлемого для практического использования в деталях машин и элементах конструкций является и

в обозримом будущем останется актуальной. Для формирования поверхностно-модифицированных слоев из сплавов с ЭПФ на основе TiNiTa используется метод термического переноса масс, аргоно-дуговая, лазерная наплавка и плазменное напыление [3-8]. Одним из перспективных методов формирования поверхностных слоев является высокоскоростное газопламенное напыление.

Целью настоящей работы является исследование структурно-фазового состояния поверхностных слоев на основе TiNiTa полученных с помощью высокоскоростного газопламенного напыления. Исследования проводились на стали 45. Высокоскоростное газопламенное напыление TiNiTa производилась на установке GLC на цилиндрические образцы ( $\varnothing 10 \times 50$  мм) (рис.1). В качестве горючего газа использовалась смесь метана и кислорода, аргон являлся транспортирующим газом для порошка. Высокоскоростное газопламенное напыление осуществлялась при угле наклона горелки  $40-90^\circ$ . В качестве материала для напыления использовали механически активированный порошок ПН43Т26Тн31 с размером фракций  $10 \div 20$  мкм.

При комнатной температуре основными структурными составляющими поверхностного слоя TiNiTa являются: мартенситная фаза B19' с моноклинной решеткой, аустенитная B2-фаза с кубической решеткой,  $\beta$  - фазы Ta, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2%.

Как показал металлографический анализ, структура формируемых в результате высокоскоростного газопламенного напыления слоев сплава TiNiTa имеет крайне слабую травимость обычными реактивами вследствие сильного измельчения зерна. Исследования микроструктуры поверхностного слоя TiNiTa на растровом электронном микроскопе высокого разрешения показали, что покрытие TiNiTa имеет наноразмерную структуру с размером зерна 100-200нм (рис.1). Во многом образование такого покрытия связано с особенностями высокоскоростного газопламенного напыления (высокая скорость соударения частиц с подложкой, высокая скорость их охлаждения и быстрая закалка сплава). Измельчение зерна в свою очередь приводит к уменьшению объемной концентрации пор на 20-28 % и формированию более плотных границ раздела. Из рис. 1 видно, что рефлексы выделяющейся фазы размыты, но практически отсутствует вытянутость рефлексов, что говорит об образовании их малыми равноосными выделениями. Создается впечатление, что в результате высокоскоростного газопламенного напыления механоактивированного порошка за счет высокоэнергетического воздействия в сплаве TiNiTa уже в первые минуты происходит перестройка структуры аустенит  $\rightarrow$  мартенсит охлаждения, что и определяет форму выделений.

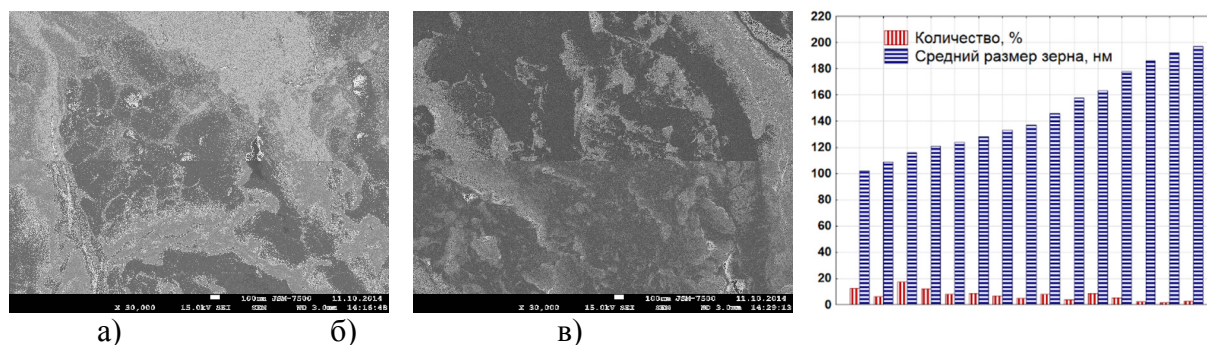


Рисунок 1 - Микроструктура B2 аустенита сплава TiNiTa,  $\times 30000$  – а,б); количественное распределение размера зерен и их процентного содержания в сплаве TiNiTa – в)

Выполненный анализ структуры покрытия из материалов с ЭПФ на основе TiNiTa, полученного с использованием механоактивированного порошка, показал, что предварительная механическая активация приводит к существенному улучшению внутренней структуры покрытия, уменьшению пористости и увеличению адгезии, что, вероятно, объясняется запасом энергии, накопленной в процессе механической активации в виде различного рода дефектов, энергия которых выделяется при высокоскоростном газопламенном напылении, что и приводит к лучшему проплавлению частиц, формированию практически монолитной структуры с меньшей пористостью.

Работа выполнена по проекту № 9.555.2014/К в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и гранта Президента РФ № МК-5017.2014.8.

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного назначения // Российские нанотехнологии . 2006. -Т.1-2. С. 71-81.
2. Валиев Р. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // Российские нанотехнологии. - 2007.- Т.1-2. - С. 208-216.
3. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Формирование наноструктурированных поверхностных слоёв из материалов с памятью формы на основе TiNi плазменной наплавкой // Упрочняющие технологии и покрытия 2009. № 9.- С. 23-31.
4. Бледнова Ж.М., Русинов П.О. Структурно-механические особенности формирования поверхностных слоёв при плазменном напылении NiAl // Известия вузов. Сев.- Кавказ. регион. Технические науки. 2009. № 6. С. 84-89.
5. Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov. Mechanical and Tribological Properties of the Composition "Steel - nanostructured Surface Layer of a Material with Shape Memory Effect Based TiNiCu" Applied Mechanics and Materials Vols. 592-594 (2014) pp 1325-1330.
6. Zh.M. Blednova, P.O. Rusinov, M.A. Stepanenko Influence of Superficial Modification of Steels by Materials with Effect of Memory of the Form on Wear-fatigue Characteristics at Frictional-cyclic Loading. Advanced Materials Research Vols. 915-916 (2014) pp 509-514
7. Rusinov P.O., Blednova Zh.M., Chaevsky M.I. Options for Forming of Nanostructured Surface Coatings. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp. 154-159.
8. P.O. Rusinov, Zh.M. Blednova. Technological Features of Obtaining of Nanostructured Coatings on TiNi Base by Magnetron Sputtering. Advanced Materials Research Vol. 1064 (2015) pp. 160-164.

### **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА**

Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Колмаков А.Г

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии  
Наук, г. Москва, Россия  
cmakp@mail.ru

Группа сплавов на основе никелида титана (NiTi) достаточно широко используется в целом ряде областей человеческой деятельности, в том числе и в медицине, за счет уникального комплекса механических свойств (сверхэластичности, соблюдения закона запаздывания, эффекта памяти формы). Особенно они подходят для производства саморасширяемых стентов – имплантатов, используемых для восстановления проходимости протоков сердечно-сосудистой, пищеварительной, дыхательной и т.д. систем. Однако следует отметить, что никелид титана и сплавы на его основе оказались чрезвычайно сложными объектами для управления их свойствами, для обработки и изготовления медицинских имплантатов и инструментария. Кроме того обычно стенты, характеризуются повышенной упругостью стенки цилиндра и часто не позволяют обеспечить совпадение изделия по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа, для многопроволочных стентов имеются трудности при их заправке в малое сечение катетера – механизма его доставки к восстанавливаемому органу, что ведет к более тяжелым и травматическим для пациента условиям проведения эндоваскулярной операции, а также возможный срок эксплуатации требует увеличения как минимум в 2 раза, для того, чтобы не проводить повторных операций для их извлечения и замены на новые.

Актуальным путем решения вышеуказанных проблем и существенного улучшения физико – механических свойств и биосовместимости является разработка технологии получения медицинских изделий из сплава TiNi с нанофазной структурой, и целью данной работы было получить такой материал.

Были получены проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti. Соответствующая шихта была подвергнута трехкратному переплаву в вакуумной печи в среде аргона. Слитки при температуре около 750 – 1000 оС путем проката и ротационнойковки последовательно переводили в прутки диаметром до 4 мм, из которых получали проволоку методом многократного ступенчатого горячего волочения через синтетическую алмазную фильеру и промежуточной термообработки для стабилизации структуры материала с диаметром зерна  $\leq 100$  нм и удаления структурных механических напряжений.

На светлопольных и темнопольных ПЭМ изображениях подложек в виде проволок из наноструктурного никелида титана можно видеть, что зерна сплава напоминают нановолокна, имея размер поперечного сечения в пределах 30-70 нм, а продольного – микрометры. При этом зерна вытянуты вдоль оси проволоки. На светлопольном изображении четко выражены скопления дислокаций. Можно предположить, что размеры и взаимное расположение зерен, как и дислокационные скопления, явились результатом деформации в процессе получения образцов.

Согласно микродифракционной картине, энергодисперсионному, микро- и рентгеноструктурному анализу объем материала представлен основой из B2-фазы TiNi и включениями интерметаллидов Ti2Ni. Узкие пики, отвечающие основной



фазе материала, на всех рентгенограммах указывают на мелкозернистую кристаллическую (нанокристаллическую) структуру.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-29-10208 офи\_м.

## ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Семёнов С.А., Терехин В.В., Рудой В.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия  
aldorus7@gmail.com, dema\_ol@mail.ru

Золотые наностержни (НСт) достаточно давно привлекают внимание исследователей, что обусловлено, в первую очередь, возможностью настройки положения их «продольного» поверхностного резонанса (ППР) в достаточно широком диапазоне длин волн, включающем ближнюю ИК-область спектра. Такая настройка, осуществляемая путем изменения осевого отношения или длины НСт на стадии синтеза, открывает перспективы их применения для решения целого ряда прикладных задач. В частности, они представляют значительный интерес как компонент, повышающий чувствительность конденсированных энергетических материалов к воздействию лазерного излучения, т.е. сенсibilизатор процесса лазерного инициирования. Для использования золотых НСт с этой целью надо решить две основные задачи: настроить максимум их ППР на длину волны ИК-лазера (чаще всего, это – 1.064 мкм) и обеспечить высокие интенсивность и добротность резонансной полосы.

Опубликованы несколько протоколов синтеза НСт, которые, по словам их авторов, удовлетворяют этим требованиям. Один из них основан на введении в реакционную систему ароматических добавок и предложен Мюрреем с сотр. [1]. Именно им мы воспользовались на первом этапе работы. Однако, проведя серию экспериментов, мы обнаружили, что в большинстве случаев отношение интенсивностей полос, отвечающих продольному и поперечному резонансам, весьма невелико (рис. 1а), что свидетельствует о неполном восстановлении ионов золота и низком выходе НСт. Это же показали исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ): доля НСт в синтезированных по этой методике золях мала, а их размеры сильно различаются (рис. 1б, 1в).

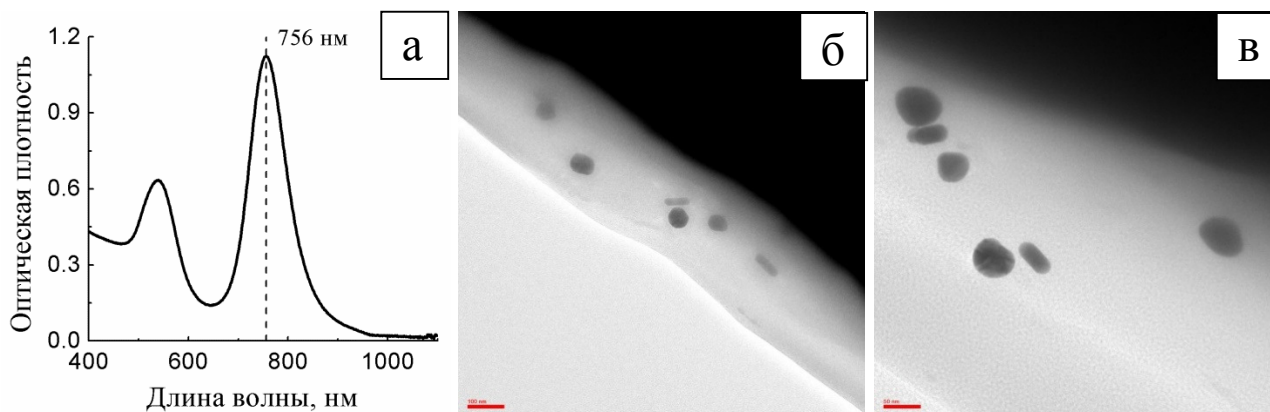


Рисунок 1 - (а) – Спектр поглощения золя, полученного с использованием 5-бромсалициловой кислоты; (б, в) – ПЭМ-изображения частиц этого золя. Длина масштабной линейки 100 нм (б) и 50 нм (в).

Более того, при попытке получения НСт с полосой ППР вблизи 1050 нм с применением в качестве восстановителя 5-бромсалициловой кислоты оказалось, что восстановление золота вообще не происходит даже через сутки после приготовления реакционной смеси. Варьируя соотношение реагентов, мы все-таки смогли получить НСт с положением пика ППР дальше 1000 нм, однако по данным ПЭМ синтезированные по этой методике НСт имеют широкое распределение по размерам.

Поэтому на следующем этапе был использован другой способ синтеза золотых НСт с положением пика ППР в районе 1060 нм. В его основе лежит одноступенчатая методика [2], в которой в качестве восстановителя используется гидрохинон. (Отметим, что указанные в [2] соотношения реагентов в наших экспериментах привели к образованию НСт с максимумом ППР на 870 вместо ожидавшихся 1050 нм.)

Изменяя условия синтеза, мы смогли получить НСт с разными значениями осевого отношения и соответствующими вариациями положения пика ППР в диапазоне от 750 до 1110 нм. Все полученные золи характеризуются интенсивным пиком ППР на спектре поглощения (рис. 2а), а ПЭМ-изображения (рис. 2б, 2в) показывают, что практически все получающиеся в ходе синтеза НСт имеют одинаковые размеры. Кроме того, данная методика хорошо воспроизводима.

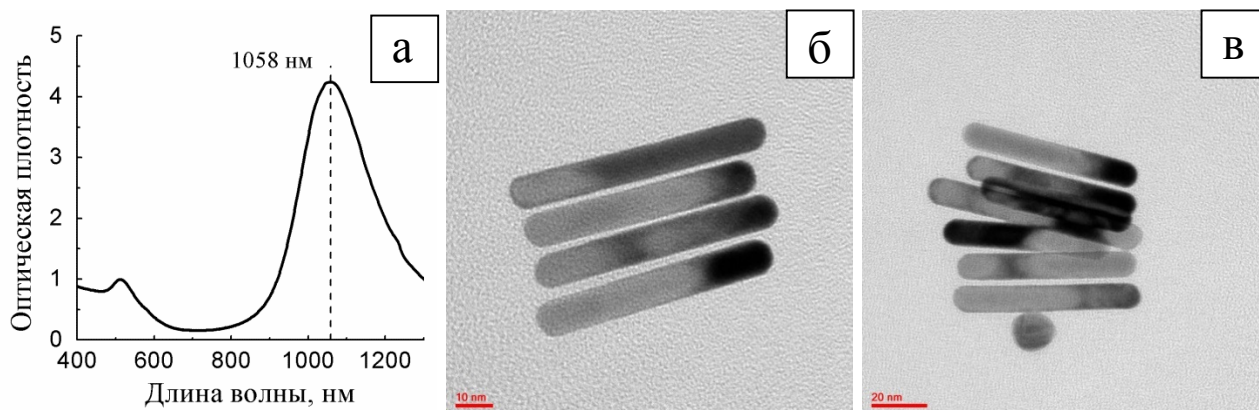


Рисунок 2 - (а) – Спектр поглощения золя, полученного с использованием гидрохинона в качестве восстановителя; (б, в) – ПЭМ-изображения частиц этого золя. Длина масштабной линейки 10 нм (б) и 20 нм (в).

При синтезе золотых НСт их длина определяется скоростью восстановления ионов золота. Чем она меньше, тем больше длина образующихся стержней и их осевое соотношение. Таким образом, управлять процессом роста НСт можно, изменяя температуру синтеза. Это подтверждают результаты серии синтезов, проведенных при постоянном соотношении реагентов и варьировании температуры в диапазоне от 30 до 40°C.

Оказалось, что геометрические характеристики НСт, действительно, очень чувствительны к температуре синтеза. Так, если при 30°C пик ППР находится на длине волны 1100 нм, то при 40°C он наблюдается вблизи 920 нм, что свидетельствует о значительном уменьшении осевого отношения НСт. При этом изменение температуры синтеза всего на 1°C (от 30 до 31°C) вызывает сдвиг положения полосы ППР с 1100 до 1050 нм.

Таким образом, после оптимизации соотношения реагентов в реакционной смеси возможна эффективная настройка точного положения полосы плазмонного поглощения наностержней за счет контроля температурных условий синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ye X., Jin L., Caglayan H., Chen J., Xing G., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B. ACS Nano, 2012, 6, 2804–2817.
2. Zhang L., Xia K., Lu Z., Li G., Chen J., Deng Y., Li S., Zhou F., He N. Chem. Mater., 2014, 26, 1794–1798.

#### СВЕРХТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЯХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Tb(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>.

Солодов Е.В.<sup>1</sup>, Илюшин А.С.<sup>1</sup>, Русаков В.С.<sup>1</sup>, Опаленко А.А.<sup>1</sup>, Фиров А.И.<sup>1</sup>, Умхаева З.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет, г. Грозный

solodov@phys.msu.ru

В рамках настоящей работы сплавы на основе квазибинарного интерметаллического соединения TbFe<sub>2</sub> были синтезированы с замещением атомов железа немагнитными атомами алюминия: Tb(Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> с изменением концентрации в пределах  $x = 0.05 \div 1$ . На основе рентгеноструктурного анализа были сделаны выводы, что в области концентраций  $x = 0.05 \div 0.25$  сплавы являются однофазными с кубической структурой типа C15, далее при  $0.25 < x < 0.3$  идет двухфазная область, и при  $x = 0.4 \div 0.5$  структура гексагонального типа C14, а при  $x \geq 0.6$  формирует кубическая структура типа C15.

Получены Мессбауэровские спектры в диапазоне температур от 90 до 450К. Каждый спектр представлялся в виде суперпозиции нескольких секстетов сверхтонкого магнитного поля на ядре  $Fe^{57}$ . В случае когда концентрация  $x = 0.05$  при  $T=300K$  получается четыре секстета со значениями сверхтонкого поля  $H_1=214kэ$ ,  $H_2=200kэ$ ,  $H_3=175kэ$  и  $H_4=140kэ$ . Поля  $H_1$  и  $H_2$  с отношением интенсивностей, близким к 3:1, относятся к случаю, когда в ближайшем окружении атома железа нет атомов алюминия ( $m=0$ ). Третье поле  $H_3$  отвечает случаю, когда в ближайшем окружении атома железа находится один атом алюминия ( $m=1$ ) и четвертое поле случаю, когда в ближайшем окружении два атома алюминия ( $m=2$ ). Суммарная интенсивность  $H_1$  и  $H_2$  составляет 73%, для  $H_3$  интенсивность равна 20% и для  $H_4$  – 3%. Соотношение полученных полей полностью соответствует однородному распределению атомов примеси в ближайшем окружении атома железа, которое может быть вычислено по формуле биномиального распределения  $P_m(x)$  для вероятности нахождения  $m(Al)$  в первой координационной сфере, состоящей из 6 атомов для кубической структуры  $C15$ , и концентрации  $x=0.05$ . Соотношение же интенсивностей двух первых секстетов 3:1 показывает направление оси легкого намагничивания по оси кристалла [111].

Получены зависимости  $H(T)$  для концентраций  $x=0.2$  и  $x=0.4$ , аналогичные кривым Нееля при магнитных измерениях. Соответствующие значения точек Кюри для этих сплавов найдены равными 450К и 250К. Температура Кюри исходного сплава  $TbFe_2$  известна и равна 650К. Получено, что температуры Кюри в данной системе линейно убывают в зависимости от количества немагнитной компоненты.

В результате эксперимента определены вклады в магнитное поле от различных конфигураций окружения атома железа. Оказалось, что величина поля уменьшается по линейному закону с ростом  $m$  с коэффициентом  $\Delta H/\Delta m = (35 \pm 2)$  кэ/атом.

### ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВО-СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ПЛЁНОК Fe-Zr-N-O В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

Теджетов В.А.<sup>1,2</sup>, Шефтель Е.Н.<sup>1</sup>, Кирюханцев-Корнеев Ф.В.<sup>2</sup>, Харин Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>НИТУ МИСиС, г. Москва, Россия

velmurad@yandex.ru

Нанокристаллические плёнки сплавов систем Fe-MIVX, получаемые методом магнетронного напыления представляют особый интерес для применения в современной микроэлектронике [1]. Такие материалы за счёт наноструктурирования и дисперсного упрочнения ферромагнитной  $\alpha$ -Fe-фазы немагнитными высокотвёрдыми фазами внедрения MIVX (нитриды, карбиды, бориды металлов IVA Периодической системы), способны обеспечить комплекс магнитных, механических и технологических свойств, превышающий свойства современных магнитомягких сплавов. Указанные свойства появляются в плёнках благодаря особому фазово-структурному состоянию, сформированному в ходе получения плёнок, и в процессе их отжига. В связи с этим важнейшей технологической задачей является изучение эволюции фазово-структурного состояния этих плёнок в процессе отжига.

В работе методом рентгеновской дифракции (РД) исследовано фазово-структурное состояние плёнок составов  $Fe_{43.2-90.4}Zr_{2.4-34.8}N_{0.9-12.4}O_{2.0-13.7}$ , полученных методом реактивного (DC) магнетронного напыления с нагревом мишеней  $FeZrX$  ( $X=2.4, 5.3$  и  $13.4$  масс.%) на стеклянные подложки в атмосфере Ar,  $Ar+N_2(5об.%)$  и  $Ar+N_2(15об.%)$  [2]. Исследовано фазово-структурное состояние и магнитные свойства плёнок в исходном состоянии и после одночасового отжига при температурах 300, 400, 500 и 600°C.

По результатам РД, полученные пленки можно условно разделить на две группы:

В плёнках, содержащих ~3 и ~9 ат.% Zr, полученных в газовой атмосфере  $Ar + N_2$  (~5 об.%), образуется ферромагнитная фаза  $\alpha$ -Fe(Zr,N) – твёрдый раствор N и Zr в  $\alpha$ -Fe с ОЦК кристаллической структурой. Увеличение содержания азота в газовой смеси с 5 до 15 об.% при получении этих плёнок приводит к формированию в них, помимо ОЦК  $\alpha$ -Fe(Zr,N) фазы, нитридов  $Fe_4N$  или  $Fe_4N+Fe_3N$ . В плёнках этой группы, содержащих незначительное количество N, но с высоким содержанием O ( $Fe_{81.1}Zr_{3.2}N_{2.1}O_{13.7}$ ), формируется двухфазная нанокристаллическая структура, представленная фазой ОЦК  $\alpha$ -Fe и ГЦК оксидной фазой нестехиометрического состава  $ZrO_2-X$ . Размер зерна ОЦК фазы уменьшается с увеличением суммарного содержания Zr и N в плёнке и с изменением фазового состава в ряду:  $\alpha$ -Fe +  $ZrO_2-X \rightarrow \alpha$ -Fe(Zr,N)  $\rightarrow \alpha$ -Fe(Zr,N) + ( $Fe_4N + Fe_3N$ )/ $Fe_4N$  (табл.1). Наблюдаемая закономерность изменения размера зерна свидетельствует о действии твёрдорастворного (Zr и N) и дисперсного (нитридами  $Fe_3N$  и  $Fe_4N$ ) упрочнения, препятствующего, в процессе формирования пленки, росту зерна фазы на основе  $\alpha$ -Fe.

В плёнках с высоким содержанием Zr (Fe61.9Zr32.9N0.9O4.3 и Fe43.3Zr34.8N12.4O9.6) в исходном состоянии формируется аморфная (рентгеноаморфная) фаза, что свидетельствует об аморфизирующем действии Zr. В пленках этой группы при увеличении содержания N с 0.9 до 12.4 ат.% помимо аморфной фазы образуется нитрид ZrN ГЦК модификации (табл.1).

Отжиг пленок содержащих ~3 и ~9 ат.% Zr не изменяет фазовый состав, но приводит к обеднению ОЦК твердого раствора на основе  $\alpha$ -Fe цирконием и азотом, тем в большей степени, чем выше температура отжига. И только в пленках Fe86.0Zr4.3N6.7O2.9 наблюдается изменение фазового состава после отжига при 600°C: образуются фазы  $\alpha$ -Fe, Fe3N и ZrO2 (табл. 1). Отжиг пленок этой группы при температурах вплоть до 500°C не приводит или приводит к незначительному (Fe90.4Zr2.9N4.7O2.0) росту зерна ОЦК фазы (табл. 1). Это означает, что при этих температурах эффект твердорастворного упрочнения сохраняется. Заметный рост зерна после отжига при 600°C (табл.1), наблюдаемый в пленках Fe86.0Zr4.3N6.7O2.9 и Fe75.8Zr8.7N6.8O8.7, в которых параметр решетки ОЦК фазы становится близким параметру решетки  $\alpha$ -Fe, свидетельствует об исчезновении эффекта твердорастворного упрочнения. С повышением температуры отжига объемная доля, образующихся в пленках этой группы фаз Fe4N и Fe3N, ответственных за дисперсное упрочнение, растет незначительно, при этом размер зерна практически не изменяется. Следовательно, изменение величины зерна ОЦК фазы при повышении температуры отжига определяется, в основном, уменьшением эффекта твердорастворного упрочнения.

Отжиг плёнок с высоким содержанием Zr (Fe61.9Zr32.9N0.9O4.3) при 500°C приводит к образованию дополнительно к аморфной фазе, фазы ZrO2, в количестве до ~50 об.% с размером зерна ~ 16 нм. Фазовый состав этих плёнок сохраняется после отжига при 600°C, при этом зерно фазы ZrO2 подрастает до ~ 23 нм (табл.1). Пленки Fe43.2Zr34.8N12.4O9.5, отожжённые при 400°C, сохраняют фазовое состояние, сформированное при напылении: аморфная фаза (~50 об.%) и нитрид ГЦК ZrN (~50 об.%, табл.1).

Таблица 1 - Влияние отжига на фазово-структурное состояние пленок

Химический состав пленок	Фазовый состав [об.%] и размер зерна (нм) после отжига				
	исходный	300°C	400°C	500°C	600°C
Fe81.1Zr3.2N2.1O13.7	$\alpha$ -Fe [65](28.4) ZrO2-X [35](2.9)	*	*	*	*
Fe90.4Zr2.9N4.7O2.0	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](13.6)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](14.0)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](14.8)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](18.4)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](21.4)
Fe75.8Zr8.7N6.8O8.7	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](3.5)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](4.1)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](3.8)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](4.0)	$\alpha$ -Fe(Zr,N) [-100](6.9)
Fe82.5Zr3.1N6.4O8.0	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[58](7.5) Fe4N [42](8.1)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[53](8.2) Fe4N [47](8.3)	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[48](8.6) Fe4N [52](8.5)	отслоение пленки
Fe87.3Zr2.4N7.4O2.9	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[31](4.5) Fe4N [64](7.6) Fe3N [5](9.1)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[34](2.3) Fe4N [56](10.2) Fe3N [10](11.3)	*	*
Fe86.0Zr4.3N6.7O2.9	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[58](2.0) Fe4N [42](5.5)	*	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[61](2.0) Fe4N [39](6.7)	$\alpha$ -Fe(Zr,N)[51](2.9) Fe4N [49](6.1)	$\alpha$ -Fe [28](14.6) Fe3N [57](3.4) ZrO2 [15](3.7)
Fe61.9Zr32.9N0.9O4.3	р.аморф. [-100]	р.аморф. [-100]	р.аморф. [-100]	р.аморф. [-50] ZrO2 [-50](16.5)	р.аморф.[-50] ZrO2 [-50](22.7)
Fe43.2Zr34.8N12.4O9.5	р.аморф. [-50] ZrN [-50](5.3)	*	р.аморф. [-50] ZrN [-50](5.2)	*	*

\* – Отжиг не проводился

По магнитным свойствам исследованные пленки условно делятся на: сильные ферромагнетики (пленки с ~3 и ~9 ат.% Zr ) с высокой намагниченностью насыщения Ms (800÷1700Гс) и низкой коэрцитивной силой Hc (1÷14Э); слабые ферромагнетики (Fe61.9Zr32.9N0.9O4.3), содержащие небольшое количество ферромагнитных зёрен, по-видимому фазы на основе  $\alpha$ -Fe, между которыми существует обменное взаимодействие и суперпарамагнетики (Fe43.2Zr34.8N12.4O9.5), содержащие небольшое количество ферромагнитных зёрен малого размера, изолированных друг от друга парамагнитной матрицей, состоящей из аморфной и ZrN фаз. Полученные данные о магнитных свойствах плёнок подтверждают результаты РД, а в случае пленок Fe61.9Zr32.9N0.9O4.3 и Fe43.2Zr34.8N12.4O9.6 отражают фазово-структурное состояние, которое не удаётся обнаружить с её помощью РД.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831а) и Научной школы РФ (НШ-6207.2014.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Н.Шефтель., Материаловедение, 2009, 4, 10-17.
2. Е.Н.Шефтель, Ф.В.Кирюханцев-Корнеев, В.А.Теджетов, П.А.Труханов, Г.Ш.Усманова, Материаловедение, 2014, 10, 8-14.

## МЕТАМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ 2D-АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛА, ОПТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Терехин В.В., Звягина А.И., Румянцева Т.Б., Семенов С.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Москва, Россия

mendeleevckm@mail.ru

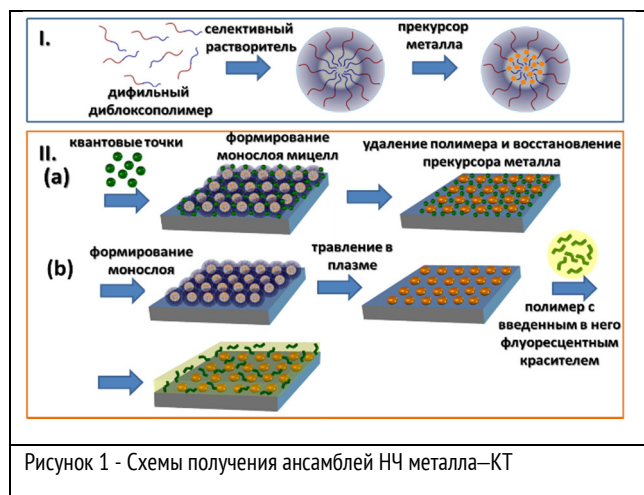
В основе принципа функционирования метаматериалов лежит плазмонный резонанс металлических наночастиц (НЧ). Работа [1] положила начало новой области электродинамики – оптики метаматериалов, т.е. материалов, обладающих отрицательными диэлектрической и магнитной проницаемостями. Вслед за этой работой появилось множество предложений по использованию метаматериалов [2]: маскировка, создание гиперлинз, концентраторов энергии и т.п. Существенным недостатком таких материалов являются недопустимо высокие потери энергии. Для использования метаматериалов важно не просто усиление проходящей по среде волны, но точная компенсация потерь. Для компенсации потерь было предложено использовать в искусственных метаматериалах активные (усиливающие) среды [3]. Физика таких метаматериалов тесно связана с физикой спазеров. Схематически, массив спазеров представляет собой возбужденные квантовые точки (КТ), окружающие плазмонные НЧ. Принцип действия спазера аналогичен действию лазера. Роль фотонов играют поверхностные плазмоны, локализованные на НЧ, которые, таким образом, выполняют функцию резонатора. В спазерах происходит генерация и усиление ближних полей НЧ за счет безизлучательной передачи энергии от КТ.

Очевидно, что излучательные свойства спазеров напрямую зависят от геометрических параметров двумерных ансамблей НЧ, взаимного расположения и количества взаимодействующих друг другом НЧ и КТ. В то же время, проблема

получения массивов НЧ с направленно варьируемыми геометрическими параметрами на сегодняшний день не решена.

Исследованию зависимости характеристических размеров планарных 2D-ансамблей НЧ металла от физико-химических условий их получения и посвящена работа. Предложены эффективные методы конструирования ансамблей НЧ золота, оптически связанных с КТ.

В работе представлен универсальный метод формирования упорядоченных планарных ансамблей НЧ металлов, оптически связанных с КТ, на поверхности подложек с использованием блоксополимерного темплата (рис. 1). На первом этапе растворением дифильных диблоксополимеров стирола и 2-винилпиридина (ПС-П2ВП) в толуоле



формировали полимерные мицеллы с полярным ядром. Эти мицеллы использовали в качестве наноконтейнеров, в которые вводили заданное количество  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в расчете на пиридиновые группы ( $W = [\text{HAuCl}_4]/[\text{П2ВП}]$ ). Из раствора (центрифугированием) формировали монослои гексагонально-упакованных мицелл. Для удаления сополимера и восстановления прекурсора до НЧ использовали травление плазмой воздуха. В работе использовали следующие сополимеры: ПС(185)-П2ВП(32), ПС(48)-2ПВП(14), ПС(48)-П2ВП(70) (в скобках указана молекулярная масса блоков, кДа).

Установлено, что размер НЧ Au линейно растет с увеличением длины П2ВП-блока используемого сополимера. Отметим, что аналогичный вид имеет и зависимость диаметра  $d$  НЧ от  $W$ . При этом расстоянием между НЧ  $L$  можно управлять, используя для формирования пленок растворы сополимеров различной концентрации  $C$ . Образование НЧ Au подтверждается появлением на спектре поглощения мицеллярной пленки после ее травления в плазме пика поглощения на длине волны 530 нм. Отметим, что в формирующихся ансамблях НЧ сохраняется высокая степень упорядоченности – отклонение

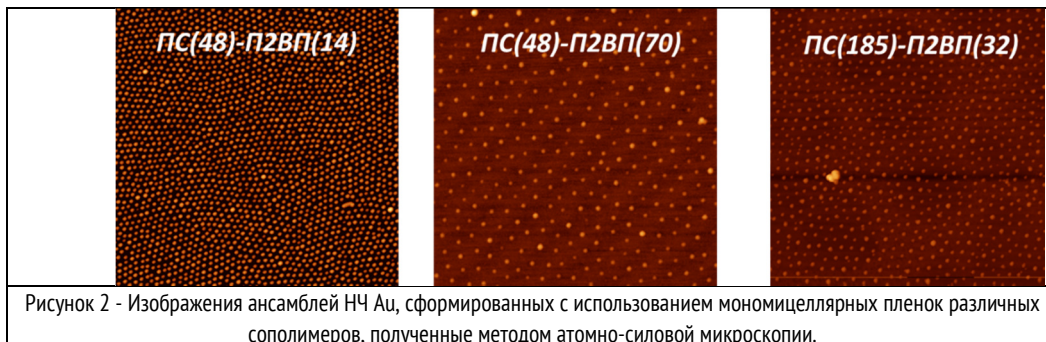


Рисунок 2 - Изображения ансамблей НЧ Au, сформированных с использованием мономицеллярных пленок различных сополимеров, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

$L$  от среднего значения составляет не более 5% (см. рис. 2).

Таким образом, используя мицеллярные пленки ПС-П2ВП, можно формировать высокоупорядоченные ансамбли монодисперсных НЧ Au заданной геометрии с  $d$  от 1 до 17 нм и  $L$  от 35 до 140 нм.

Разработан метод укрупнения НЧ золота, образующих 2D-ансамбль. Для этого использовали методику их доразрастворения в смеси водных растворов гидроксилamina и  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Применение описанного подхода позволило увеличить

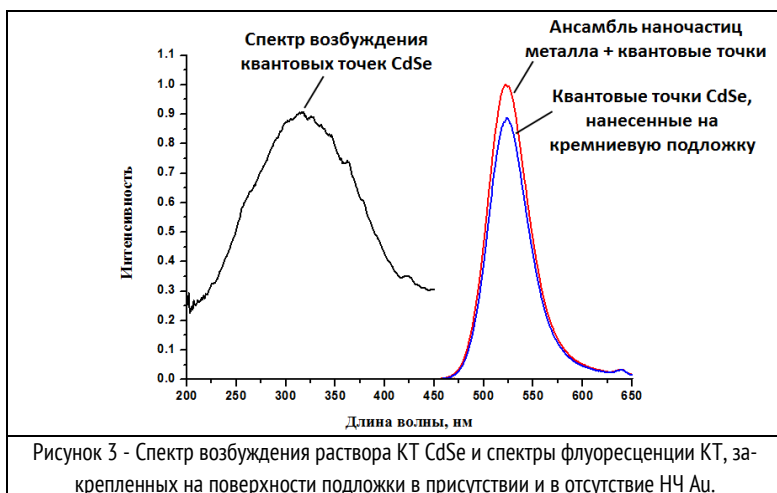


Рисунок 3 - Спектр возбуждения раствора КТ CdSe и спектры флуоресценции КТ, закрепленных на поверхности подложки в присутствии и в отсутствие НЧ Au.

средний размер НЧ золота с 7 до 30 нм и сохранить при этом их гексагональную упаковку.

Для получения упорядоченных ансамблей НЧ, оптически связанных с КТ CdSe, были разработаны два метода (рис. 1). Согласно первому, в мицеллярный раствор блок-сополимера, содержащий прекурсор металла, вводили КТ CdSe (из расчета количество КТ/количество мицелл 1/10). Из полученной смеси готовили мономицеллярные пленки, которые затем подвергали плазменному травлению. Согласно второму подходу, сначала на подложке формировали ансамбль НЧ, а затем поверх него наносили слой полиметилметакрилата (ПММА) (толщиной ~1.5 мкм) из его толуольного раствора, в котором предварительно были диспергированы КТ. Из представленных на рис. 3 спектров флуоресценции видно, что при облучении ансамблей, состоящих из 10-нм частиц Au и КТ CdSe светом с длиной волны 323 нм (соответствующей максимуму возбуждения КТ), интенсивность флуоресценции приблизительно на 10% выше, чем в случае облучения аналогичного количества КТ, нанесенных на подложку в отсутствие НЧ золота. Т.е. имеет место усиление флуоресценции КТ частицами золота, что свидетельствует о передаче энергии между НЧ и КТ. Отметим, что практически такой же по величине эффект усиления флуоресценции КТ CdSe (около 10%) наблюдается и в случае аналогичных по структуре ансамблей НЧ, покрытых пленкой ПММА, содержащей КТ CdSe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-32035\_мол\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pendry J.B. Phys. Rev. Lett., 2000, 85, 3966–3969.
2. Leonhardt U. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., 2003, 9, 102–105.
3. Ramakrishna S.A., Pendry J.B. Phys. Rev. B, 2003, 67, 201101.

### **МАГНИТНОМЯГКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК Fe-TiB<sub>2</sub>**

Титова А.О.<sup>1</sup>, Харин Е.В.<sup>2</sup>, Теджетов В.А.<sup>2</sup>, Семисалова А.С.<sup>1</sup>, Перов Н.С.<sup>1</sup>, Шефтель Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Физический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

alextitova93@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяется разработке новых перспективных для практических применений магнитномягких материалов. При этом из-за миниатюризации современных микроэлектронных магнитных устройств наибольшее внимание уделяется тонкопленочным однослойным и многослойным материалам. В этой связи особый интерес представляет класс нанокристаллических пленок магнитномягких сплавов, принадлежащих по химическому составу к квазибинарным системам Fe-Me-X, где Me – титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал; X – C, N, O или B. В пленках таких сплавов оказалось возможным сочетание таких свойств как высокая индукция насыщения (вплоть до 2Т), высокая проницаемость при высоких частотах, низкая коэрцитивная сила ( $< 0,1$  Э), термическая стабильность (вплоть до 600°C), повышенная износостойкость. Фазово-структурное состояние указанных выше сплавов характеризуется наличием нанокристаллической ферромагнитной фазы  $\alpha$ -железо и наноразмерных частиц неферромагнитной твердой фазы внедрения MeX (карбид, нитрид и т. п.), расположенных по границам зерен фазы  $\alpha$ -железо. Такая структура композиционного типа может формироваться в пленках Fe-Me-X как в процессе их напыления, так и при последующем отжиге. В настоящей работе впервые изучается структура и магнитные свойства нанокристаллических пленок Fe-TiB<sub>2</sub>.

Целью проделанной работы является определение оптимального, с точки зрения магнитных характеристик, химического состава, а также анализ влияния отжига на структурные и магнитные свойства пленок Fe-TiB<sub>2</sub>.

Фазово-структурное состояние пленок оценивали методом РДА. Химический состав определен методом ОЭСТР. Толщины пленок измерены по снимкам поперечных срезов на СЭМ. Магнитные свойства образцов исследованы на вибрационном магнитометре в магнитных полях до 16 кЭ при комнатной температуре.

Фазовый состав исходных пленок представлен пересыщенным ОЦК твердым раствором Ti и B в  $\alpha$ -Fe, пересыщение которого возрастает при увеличении содержания Ti и B в пленках. Отжиг в интервале температур 200-500°C в течение 1 часа приводит к обеднению твердого раствора титаном и бором, а так же к образованию в пленках с наибольшим содержанием легирующих элементов дополнительной фазы Fe<sub>3</sub>B при температурах отжига 500°C. Размер зерна ОЦК фазы соответствует интервалу 5÷35 нм, уменьшаясь с увеличением содержания Ti и B в пленке, и практически не меняется с повышением температуры отжига.

Нанокристаллические пленки Fe-TiB<sub>2</sub> характеризуются высокой намагниченностью насыщения, величина которой немонотонно увеличивается с повышением температуры отжига, достигая в пленках значений 1,8Тл. Отжиг приводит к изменению свойств пленок и формированию фазы с увеличенной анизотропией, что в свою очередь приводит к увеличению коэрцитивной силы у образцов.

Пленки с наибольшим содержанием титана и бора рентгеноаморфные в исходном состоянии и отожженном при всех температурах, являются суперпарамагнетиками, величина намагниченности насыщения которых меняется от 0,08 до 0,15 Тл в зависимости от температуры отжига.

Работа выполнена при поддержке грантов РФ НШ-6207.2014.3 и РФФИ (15-08-02831).

### **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩИХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Токарь А.А.<sup>1</sup>, Рыбальченко О.В.<sup>1,2</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>2</sup>, Клиауга А.<sup>3</sup>,

Терентьев В.Ф.<sup>2</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г.Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральный университет г. Сан-Карлос, Бразилия

tokarb2005@mail.ru

Целью данной работы являлось изучение структурообразования в ходе кручения под гидростатическим давлением (КГД) и равноканального углового прессования (РКУП) в сталях 08X18H10T и ASTM F138 и определение их механических

свойств при статическом и циклическом нагружении. Рассматриваемые методы перспективны для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, обеспечивающей повышение как прочностных, так и эксплуатационных свойств. В ходе интенсивной пластической деформации (ИПД) стали 08X18H10T при комнатной температуре протекает мартенситное превращение, способствующее упрочнению, но уменьшающее коррозионную стойкость. Поэтому, одной из задач было получение в стали 08X18H10T после ИПД УМЗ структуры в полностью аустенитном состоянии. Для сравнения исследовалась стабильная аустенитная сталь ASTM F 138, широко используемая в медицине.

Деформацию кручением под давлением 6 ГПа проводили на образцах диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Истинная степень деформации на середине радиуса образцов составила 5,7. Деформация методом КГД осуществлялась при температурах 300oC и 450oC, чтобы температура деформации была выше температуры появления мартенсита деформации. РКУП проводили на образцах длиной 80 мм и диаметром 20 мм при T = 400 oC по маршруту Вc с углом пересечения каналов 120 o при 6 проходах для стали 08X18H10T и при 8 проходах для стали ASTM F138.

После КГД в интервале температур 300-450oC формируется аустенитная ультрамелкозернистая структура с размером зерен 45-70 и 87-123 нм для сталей ASTM F 138 и 08X18H10T, соответственно. После РКУП при 400oC наблюдалось формирование зеренно-субзеренной структуры с размером структурных элементов 100-300oC нм в стали 08X18H10T и 200-400 нм в стали ASTM F 138. В стали ASTM F 138 наблюдались двойники деформации (рисунок 1).

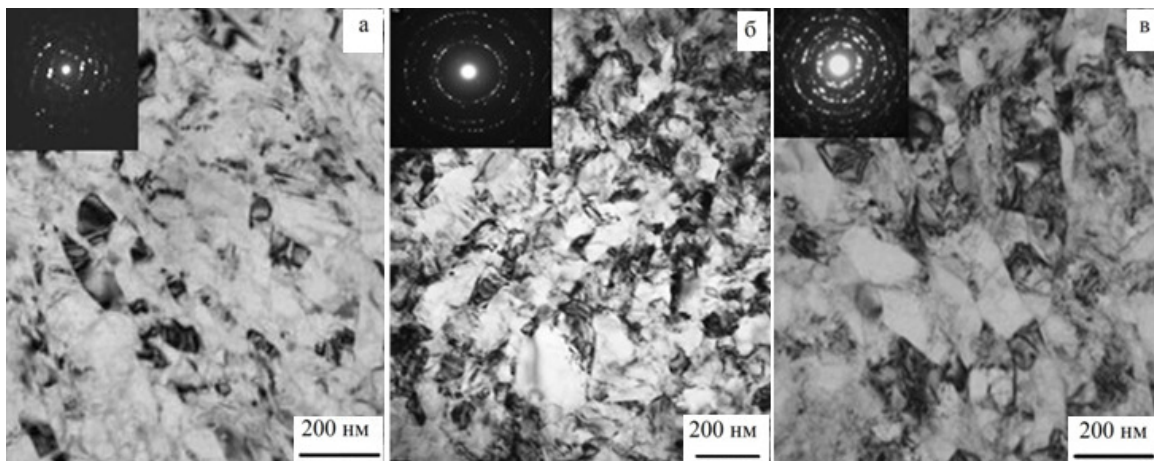


Рисунок 1 - ПЭМ анализ стали ASTM F 138 (а) и 08X18H10T (б) после КГД при T=450 °C, а также стали 08X18H10T (в) после РКУП при T=400 °C

Деформационное упрочнение после КГД при обеих температурах деформации 300 и 450oC сохраняется до температуры нагрева 550oC в стали 08X18H10T и до 600oC в стали ASTM F138. Термическая стабильность упрочнения после РКУП у обеих сталей одинакова - 650oC и она выше, чем после КГД.

С помощью рентгеноструктурного анализа линий аустенита (111) и (222) были определены параметры тонкой кристаллической структуры сталей 08X18H10T и ASTM F 138 после ИПД: размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину среднеквадратичной микродеформации. Закономерности изменения ОКР соответствуют закономерностям изменения размера зерна, выявленным при электронномикроскопическом анализе.

КГД в интервале температур 450-300oC значительно увеличивает прочностные характеристики сталей: для стали 08X18H10T предел текучести повышается в 5,9-6,2 раза, а для стали ASTM F 138 – в 6,8-7,6 по сравнению с исходным состоянием. При этом пластичность значительно уменьшается, причем в стали ASTM F 138 в меньшей степени. Прочностные характеристики в стали 08X18H10T выше, чем в стали ASTM F 138 после КГД. После РКУП прочностные характеристики для сталей 08X18H10T и ASTM F 138 примерно одинаковы, но они ниже по сравнению с КГД при большем уровне пластичности (таблица 1).

Сталь	Режим	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Удлинение, %
08X18H10T	Исходное состояние после закалки	603	280	47
	КГД при T = 300 °C	1760	1740	6
	КГД при T = 450 °C	1680	1640	7,5
	РКУП при T = 400 °C	1009	940	25



ASTM F 138	Исходное состояние после закалки	500	200	48
	КГД при T = 300 °C	1545	1520	10
	КГД при T = 450 °C	1363	1354	15
	РКУП при T = 400 °C	1020	1000	15

Таблица 1 - Механические свойства стали ASTM F 138 и 08X18H10T после КГД и РКУП

Относительное упрочнение после РКУП выше в стали ASTM F 138, в которой наблюдалось увеличение предела прочности в 2 раза и предела текучести в 5 раз, в то время как в стали 08X18H10T относительное увеличение составило 1,7 и 3,4 раза, соответственно. После РКУП предел усталости в обеих сталях практически одинаков и выше, чем в исходном состоянии почти в 2 раза (рисунок 2).

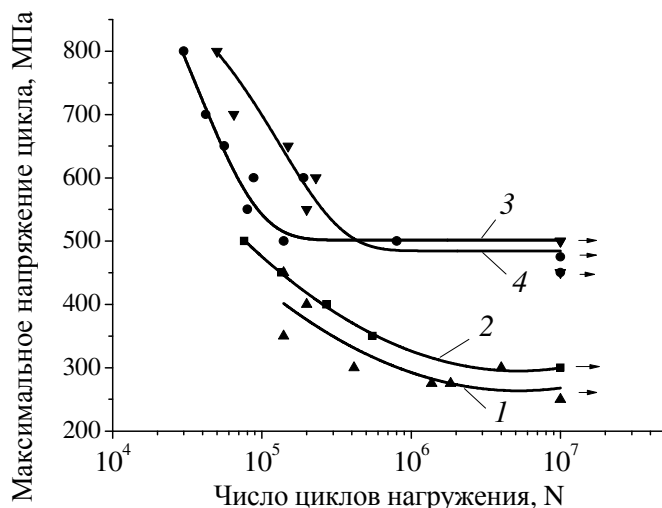


Рисунок 2 - Кривые циклической прочности сталей 08X18H10T и ASTM F138 в исходном состоянии (1,2) и после РКУП при температуре 400°C

Ограниченная долговечность в области малоциклового усталости после РКУП в обеих сталях выше, чем в исходном состоянии и существенно выше в стали ASTM F 138.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.A12.31.0001).

## ВЛИЯНИЕ МАГНЕТРОННО НАПЫЛЕННОГО СЛОЯ ХЕМОСТИМУЛЯТОРА VxOy НА СОСТАВ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ InP

Третьяков Н.Н., Миттова И.Я., Самсонов А.А., Багин А.М.

Воронежский государственный университет, Воронеж

E-mail: nikostretyakov@gmail.com

Целью данной работы явилось установление закономерности воздействия нанесенного наноразмерного слоя VxOy на процесс термооксидирования InP.

Слой VxOy наносили на пластины InP магнетронным распылением из ванадиевой мишени чистотой 99,20% (Covar II, атмосфера аргон + кислород). Толщину напыленных слоев (она составляла  $32 \pm 1$  нм) и пленок, выращенных термооксидированием этих гетероструктур, контролировали на спектральном эллипсометре (СЭ) «Эллипс-1891». Оксидирование пленок, сформированных методом магнетронного распыления, проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры  $\pm 10$  °C (ОВЕН ТРМ-10) при 450, 475 и 500 °C в течение 60 минут.

Нанесенные слои являются слабопоглощающими в области длин волн 450–900 нм и хорошо описываются классической моделью Коши с нормальным законом дисперсии. Для интерпретации спектров пленок, полученных термооксидированием образцов при 450 °C, 475 °C и 500 °C в течение 60 минут, использовали модель Бругемана, рассматривающую пленку как смесь диэлектрической матрицы с металлическими включениями (рис.1). Найденные спектры оптических постоянных отлично совпадают с экспериментальными и показывают слабое поглощение в видимой области ( $k$  не превышает 0.1). Содержание неокисленного индия в них не более 4%.

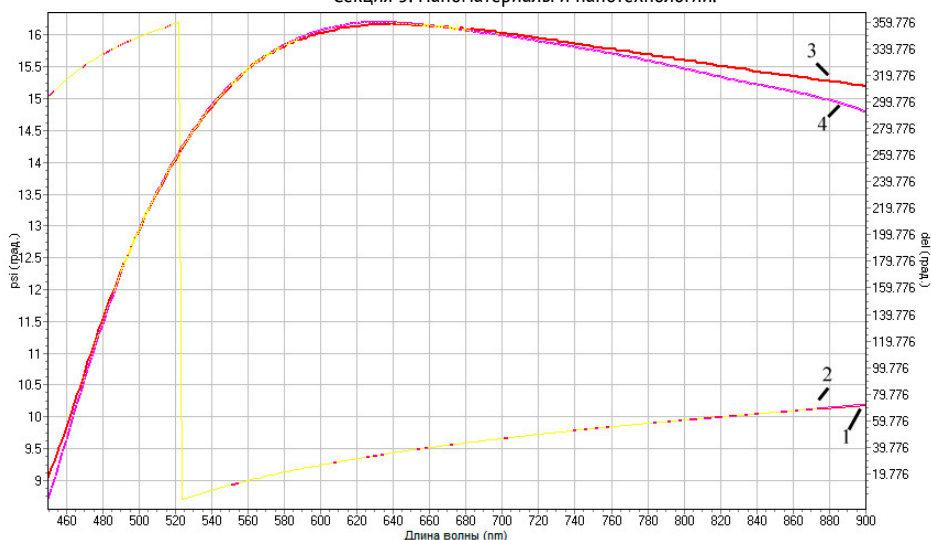


Рисунок 1 - Спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  и  $\Delta$  (1,3- измеренные, 2,4- расчет по модели Бругеммана) для образца, синтезированного термоокислением гетероструктуры  $VxOy/InP$  в течение 60 минут при температуре 500 $^{\circ}C$ , толщина пленки  $d= 101$  нм.

По данным РФА (таблицы 1) сформированный слой на поверхности  $InP$  состоит из оксидов  $V_2O_5$  и  $V_2O_3$ . Присутствие наряду с оксидом ванадия (V) оксида ванадия (III) объясняется тем, что процесс напыления происходил в атмосфере смеси газов в соотношении 3:1 ( $Ar+O_2$ ), поэтому образовался слой, состоящий из смеси оксидов из-за недостатка кислорода.

Таблица 1 - Данные РФА для неокисленных гетероструктур  $VxOy/InP$

Образец	Межплоскостное расстояние, Å	Определяемая фаза
$VxOy /InP$	4,3889; 3,4231	$V_2O_5$
	2,4692; 2,2398	$V_2O_3$
	2,9369	$InP$

Подводя итоги исследования пленок, сформированных термическим окислением гетероструктур  $VxOy/InP$ , можно сделать вывод, что они в основном состоят из оксидов ванадия и оксида индия (таблица 2). Фосфаты индия и ванадия обнаружены не были, что, возможно, связано с тем, что они находятся в аморфном состоянии.

Таблица 2 - Идентифицированные фазы для гетероструктуры  $VxOy/InP$  после термоокисления при температурах 450, 475, 500 $^{\circ}C$  в течение 60 минут.

Образец (Режим термоокисления)	Межплоскостное расстояние, Å	Определяемая фаза
$VxOy/InP$ (450 $^{\circ}C$ )	5,0098	$In_2O_3$
	4,3866; 3,4152	$V_2O_5$
	2,9369	$InP$
	2,4712; 2,2468	$V_2O_3$
	2,0051	$VO_2$
$VxOy/InP$ (475 $^{\circ}C$ )	5,0098; 3,578	$In_2O_3$
	4,3906; 3,4174	$V_2O_5$
	2,9369	$InP$
	2,4802; 2,2468	$V_2O_3$
	2,0051	$VO_2$
$VxOy/InP$ (500 $^{\circ}C$ )	5,0098	$In_2O_3$
	4,3906; 3,4156	$V_2O_5$
	2,9489	$InP$
	2,4802; 2,2444	$V_2O_3$
	2,0131	$VO_2$

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

## ПОДЛОЖКИ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Троцюк Л.Л.<sup>1</sup>, Шабуня-Клячковская Е.В.<sup>2</sup>, Мацукович А.С.<sup>2</sup>, Ващенко С.В.<sup>1</sup>, Кулакович О.С.<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, Minsk, Belarus

olga\_kul@imaph.bas-net.by

Металлические наночастицы различной геометрии являются уникальным материалом для создания наноструктур с заданными оптическими свойствами. В то же время, спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) с использованием таких наноструктур в качестве подложек – это важный ультрачувствительный аналитический инструмент для получения структурной информации об адсорбированном веществе. Наностержни (НС) золота представляют интерес для применения в качестве ГКР-активных подложек в связи с возможностью оптической подстройки положения полосы продольных плазмонов и возможного вклада эффекта «светящегося острия» в общее усиление электромагнитного поля [1]. Ранее было показано, что эффективность ГКР выше при адсорбции аналита на агрегатах из наностержней золота, чем на агрегатах сферических наночастиц золота [2]. В большинстве работ, рассматривающих НС золота как ГКР-активные субстраты, в качестве анализируемых тестовых веществ применялись меркапто-соединения (аминотиофенолы, меркаптобензойная кислота и др.) [2,3,4]. Меркапто-группы, вытесняя с поверхности НС используемые при синтезе молекулы стабилизатора цетил триметиламмония бромида (ЦТАБ) [5], способны ковалентно связываться с поверхностью НС. Таким образом, обеспечивается непосредственный контакт анализируемых молекул с поверхностью металла, что является важным условием для эффективного ГКР, поскольку согласно классической теории электромагнитного усиления комбинационного рассеяния интенсивность ГКР резко падает с увеличением расстояния «металл-аналит».

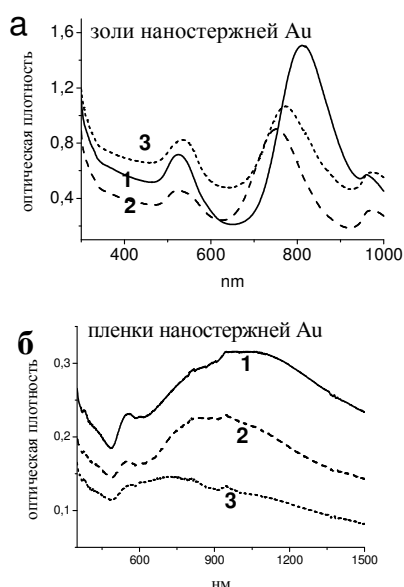


Рисунок 1 – а Спектры оптической плотности зольей НС золота. От спектра 1 к 3 уменьшается соотношение «длина/диаметр» НС. б-соответствующие спектры пленок НС.

Целью данной работы являлось получение пленок НС золота (с различным соотношением длина/диаметр НС) с помощью метода послойной электростатической адсорбции, а также проверка ГКР-активности полученных пленок для ряда органических и неорганических аналитов.

НС золота были синтезированы с использованием методики роста зародышей [2,5]. Размер НС и соотношение длина/диаметр варьировались изменением объема раствора зародышей Au, а также концентрации аскорбиновой кислоты, используемой в качестве восстановителя.

НС золота, имеющие положительный заряд поверхности вследствие адсорбции ЦТАБ, осаждали на предварительно покрытую 4 слоями полиэлектролитов (полистиролсульфонат натрия и полидиаллилдиметиламмоний хлорид) стеклянную поверхность. На рис. 1 представлены спектры оптической плотности трех типов зольей НС золота (а), характеризующиеся различным соотношением длина/диаметр, а также приготовленные из них пленки НС золота (б).

Из спектров видно, что предлагаемые методы приготовления зольей и пленок позволяют варьировать положение плазмонной полосы в широком спектральном диапазоне.

Для апробации ГКР-активных свойств подложек в качестве аналитов органической природы были использованы малахитовый зеленый, митоксантрон (интеркалятор ДНК, противоопухолевый препарат), а в качестве неорганических аналитов – микрокристаллы минералов малахита и ультрамарина. Все 3 типа подложек НС золота оказались эффективны при регистрации ГКР-спектров, однако максимальная интенсивность ГКР наблюдалась для подложки 1 типа (рис. 1б), характеризующейся наиболее высоким значением оптической плотности, а также максимальным соотношением «длина/диаметр» НС.

Результаты ГР-измерений представлены на рис. 2. Следует отметить, что спектры комбинационного рассеяния в отсутствие плёнок НС золота не регистрировались из-за низкой интенсивности полос при используемых концентрациях аналитов. В присутствии пленок НС золота, модифицированных L-цистеином, наблюдалось 2-5 кратное падение сигнала ГР органических аналитов по сравнению с не модифицированными пленками. Вероятно, это указывает на возможность частичного замещения молекул ЦТАБа (в отличие от молекул L-цистеина) на поверхности НС молекулами малахитового зеленого и митоксантрона, что обеспечивает непосредственный контакт «металл-аналит». В этом случае, может иметь место также химический механизм ГР в дополнение к электромагнитному. Неорганические микрокристаллы, не обладающие способностью замещать молекулы на поверхности НС золота, проявляют максимальную интенсивность ГР на модифицированных L-цистеином подложках.

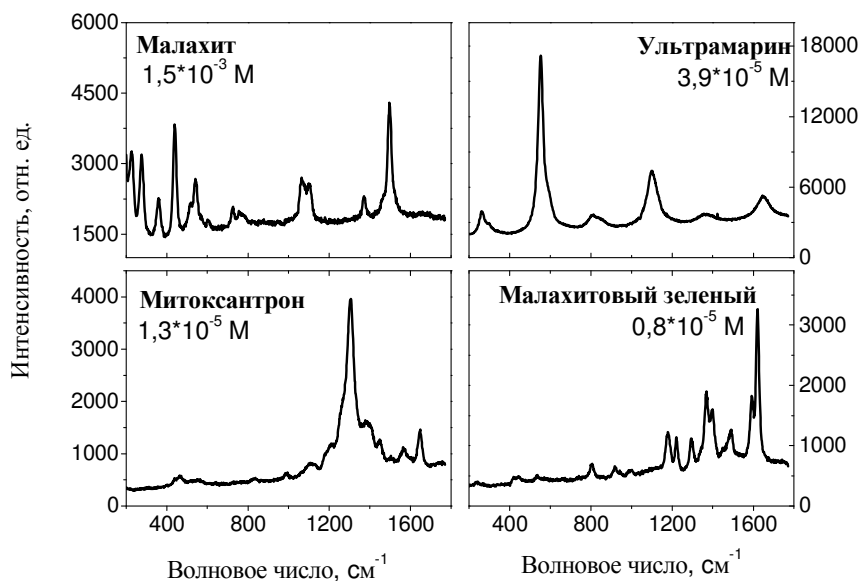


Рисунок 2 – ГР спектры анализируемых веществ, осажденных на пленки НС золота (1-го типа на рис. 16),  $\lambda_{\text{возб.}}=531 \text{ нм}$ .

Таким образом, представленные пленки НС золота в качестве подложек характеризуются стабильностью, доступностью и высокой эффективностью в ГР-анализе веществ различной природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gersten J. I. J Chem. Phys. 1980, 72, 5779-5780.
2. Nikoobakht B.; El-Sayed, M. A. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3372-3378.
3. Smitha S.L., Gopchandran K.G., Ravindran T.R., Prasad V.S. Nanotechnology 2011, 22, 265705-265712.
4. Guo H., Ruan F., Lu L., Hu J., Pan J., Yang Z. and Ren B J. Phys. Chem. C 2009, 113, 10459-10464
5. Gole A., Murphy C. J., Chem. Mater. 2004, 16, 3633-3640

### ИОНООБМЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
РАН

turnina.ng@iscras.ru

Создание пористые стекол и стекломатериалов представляет значительный интерес с точки зрения внедрения этих материалов в различные отрасли промышленности, в биотехнологии, при производстве мембран, в медицину и фармацевтику, а также для изготовления газовых и химических сенсоров и датчиков, для длительного хранения жидких радиоактивных отходов. Большое распространение получили оксидные стеклообразные материалы, обладающие ферромагнитными свойствами (ферромагнитные стекла), в том числе и композиты на основе пористых стекол, содержащие внедренные магнетики, предназначенные для использования в области электроники, магнитооптики, лазерной техники, медицине и для

создания датчиков контроля концентрации газов и т.п. Именно в этих областях оказываются востребованными специфические магнитные свойства таких систем, как  $K_2O-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ . Существует несколько методов получения пористых стекол, одним из наиболее распространенных является метод сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла с взаимопроницающими фазами, состав и структура которых обусловлены процессами жидкостного фазового разделения (ликвации) в оксидных стеклообразующих щелочноборосиликатных системах. В данной работе для получения пористых стекол был использован метод ионного обмена, заключающийся в обмене между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей. Этот метод впервые был описан в работе [1]

Целью настоящей работы, являлось формирование пористых железосодержащих стекол, обладающих ферромагнитными свойствами, и которые могут быть использованы в качестве матриц для получения мультиферроиков. Для формирования пористых стеклообразных материалов в работе было использовано модельное стекло состава  $20K_2O \cdot 12.5FeO \cdot 12.5Fe_2O_3 \cdot 55SiO_2$  мол. % (далее  $KFeSi$ ), предварительно синтезированное и отожженное. Для проведения ионообменной обработки исходные образцы модельного стекла были нарезаны в форме пластин, отшлифованы и отполированы. Ионообменная обработка пластин стекла проводилась в расплавах нитрата  $NaNO_3$  и  $LiNO_3$  в интервале температур  $350-500$  °C при изотермической выдержке в течение 2 - 24 часов.

Анализ пористой структуры обработанных модельных стекол был проведен с помощью электронного микроскопа и системы 3D визуализации внутренней структуры объектов с высоким разрешением неразрушающим способом (рентгеновский нанотомограф SkyScan 2011) на базе ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ. Анализ СЭМ-изображений показал, что на поверхности стекла  $KFeSi$  после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития при температуре  $400$  °C и 24-х часовой изотермической выдержке хорошо видна пористая/рыхлая структура с размером пор  $0.25-2$  мкм и крупные трещины/каналы шириной порядка  $15$  мкм. На поверхности стекла после соответствующей обработки в расплаве нитрата натрия хорошо различима лишь сеть микротрещин шириной не более  $0.5$  мкм. Наличие пористой структуры исследуемых образцов также было подтверждено при помощи весового метода определения пористости. Было установлено, что значения пористости в зависимости от условий обработки, в случаи с расплавом нитрата лития меняется от  $4.72 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г до  $7.84 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г, в случаи с нитратом натрия от  $8.58 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/г до  $1.06 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов С.И. Диффузия и кинетика межфазных взаимодействий в оксидных стеклах. // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. СПб. 327 с. 2000 г.

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Заикина Л.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

turnina.ng@iscras.ru

Кинетические, термодинамические характеристики ионообменной взаимодиффузии тесно связаны со структурой стекла, т.е. ближним и дальним порядком в расположении структурных единиц, с особенностями химической связи. Изучение влияния состава стекол, температуры, размера и заряда диффундирующих частиц на диффузионные процессы и свойства, с ними связанные, ведет к расширению знаний о природе стеклообразного состояния. Практическое использование диффузионных процессов в стеклообразных системах позволяет создавать новые неорганические материалы с заданными или улучшенными свойствами.

Ионный обмен используют для изменения свойств стекол, например, для упрочнения стекол за счет создания напряжений сжатия на его поверхности. Для большинства промышленных стекол, упрочнение ионным обменом основано на замене в стекле ионов натрия на ионы калия из солевого расплава. Это экономически выгодно, и, кроме того, ионная пара натрий-калий имеет высокий коэффициент взаимодиффузии, из чего следует, что процессы по ионному обмену протекают достаточно быстро и без затруднений.

Целью данной работы являлось установление ионообменного равновесия «стекло - расплавленная соль», с целью определения термодинамических характеристик, как самого процесса обмена, так и собственно твердой фазы.

Непосредственное определение активностей и термодинамических коэффициентов активности смешанных расплавов "классическими" методами - ЭДС и калориметрии связано с большими трудностями, поэтому нами был использован

косвенный метод определения термодинамических величин, основанный на изучении ионообменного равновесия в системе "стекло - расплавленная соль" и положениях модели регулярных растворах. Применимость приближения регулярных растворов к силикатным системам в твердом и расплавленном состоянии показана в ряде работ [1, 2].

Исследование ионообменного равновесия проводилось на основе модельного стекла состава  $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$  (далее NaCaSi), предварительно синтезированного в силитовой печи, при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в течение 2 ч., и отожженного в муфельной печи при температуре  $650^\circ\text{C}$ . Сваренное стекло измельчалось до размера 63 мкм, далее производилось наполнение керамических тиглей из соотношения 1/10 – порошок стекла и 9/10 расплав соли, в качестве расплавов, использовались следующие составы солевых смесей (мол.%):  $100\text{KNO}_3$ ,  $25\text{KNO}_3/75\text{NaNO}_3$ ,  $50\text{KNO}_3/50\text{NaNO}_3$ ,  $75\text{KNO}_3/25\text{NaNO}_3$ . Тигли с образцами расставлялись в муфельной печи, и выдерживались в течение установленного времени (от 2 до 96 часов) при заданной температуре ( $400$ ,  $450$  и  $500^\circ\text{C}$ ). Химический состав порошков стекла после ионообменной обработки проводили на пламенном фотометре.

Исходной позицией для расчета термодинамических величин является изотерма обмена, т.е. зависимость концентрации компонентов в стекле от их концентрации в солевом расплаве. На рисунке 1 представлены изотермы обмена  $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$  в стекле NaCaSi при температуре  $400^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$ , соответственно. Степень обмена (доля катионов стекла, замещенная катионами расплава), составляет порядка 75 %, т.е. полной замены катионов не происходит. Следует отметить, что равновесное распределение ионов калия в стекле отклоняется от линии равной селективности.

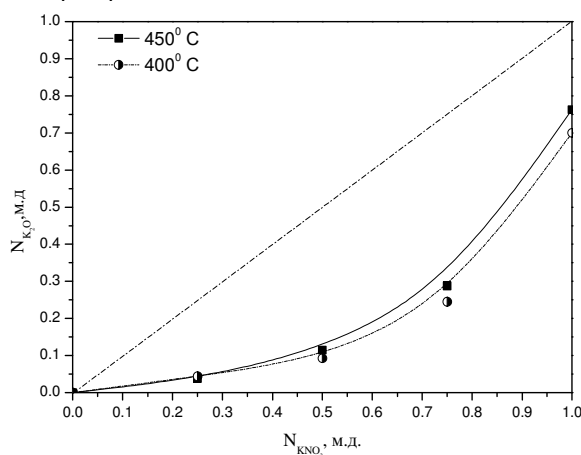


Рисунок 1 - Изотермы обмена стекла NaCaSi с расплавами нитрата калия ( $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ ) при различных температурах.

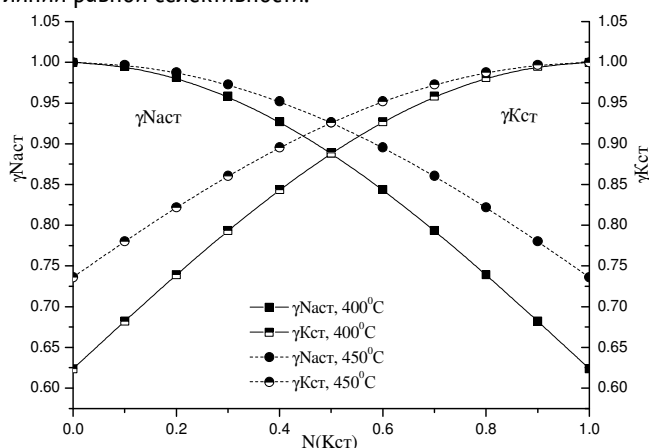


Рисунок 2 - Зависимость коэффициентов активностей натрия и калия в стекле от мольной доли калия в стекле.

Полученные типы изотерм характеризуются переменными величинами коэффициента селективности, равными меньше 1, но в пределах одного порядка.

Модель регулярных растворов позволяет рассчитать значения энергии взаимообмена  $\Delta W_{\text{ст}}$  и коэффициентов активности. На рисунке 2 представлена зависимость коэффициентов активностей натрия и калия в стекле от мольной доли калия в стекле. Из представленного рисунка видно, что коэффициенты активности, как натрия, так и калия меньше единицы. Коэффициенты активности натрия уменьшаются с увеличением мольной доли калия в стекле, а коэффициенты активности калия, наоборот, увеличиваются. Уменьшение активностей в смешанных стеклах по сравнению с  $\gamma_{\text{NaR}} = \gamma_{\text{KR}} = 1$  в незамещенных натриевых и калиевых стеклах связано, по-видимому, с уменьшением электростатического отталкивания и, следовательно, с уменьшением подвижности щелочных ионов при введении в исходное стекло ионов калия, имеющих больший радиус, чем ионы натрия ( $r_{\text{Na}} = 0.98 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{K}} = 1.33 \text{ \AA}$ ). Под изменением подвижностей щелочных ионов при образовании смешанного стекла подразумевается изменение прочности связи их с каркасом стекла.

Закключение.

Проведена ионообменная обработка порошка модельного стекла NaCaSi в расплаве смеси солей  $(1-x)\text{NaNO}_3 - x\text{KNO}_3$  ( $x = 0.25; 0.5; 0.75; 1$ ) при различных температурно-временных условиях. Получены изотермы обмена и рассчитаны термодинамические характеристики, такие как коэффициенты активности, константа равновесия, теплота смешения и т.д. Полученные термодинамические данные свидетельствуют об отрицательном отклонении системы от идеальности. Отрицательные значения энергии взаимообмена  $\Delta W_{\text{ст}}$  говорит о том, что смешанный твердый раствор имеет меньшую энергию,

чем чистые компоненты, т.е. процесс образования твердого раствора в результате реакции ионного обмена экзотермичен и протекает с выделением тепла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов А.А. Исследование процесса взаимной диффузии в расплавленных щелочносиликатных стеклах: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 // Л., 1979. – 154 с.
2. Шешукова Г.Е. Изучение ионообменного взаимодействия натриевосиликатных стекол с расплавами азотнокислых солей: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 // Л., 1978. – 162 с.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Фролова М.Г., Попова Н.А., Лукин Е.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, г. Москва, Россия

popova@rctu.ru

Твердые растворы на основе диоксида циркония характеризуются крайне высокой кислородной подвижностью и вследствие этого находят широкое практическое применение в составе катализаторов и в качестве твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах [1, 2]. Наибольший интерес представляют материалы на основе диоксида циркония, допированного другими редкоземельными элементами: такие твердые растворы могут быть поручены в широком диапазоне концентраций допантов. В силу высокой кислородной нестехиометрии наноструктурированный диоксид циркония, допированный РЗЭ, является перспективным материалом для биомедицинских применений[3].

Целью данной работы явилось разработка метода получения твердых растворов на основе диоксида циркония, допированного РЗЭ, с размером частиц менее 15 нм. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

Разработка метода синтеза наноструктурированных порошков  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  ( $R = \text{In, Pr}$ ), основанных на гетерофазном соосаждении в присутствии поверхностно-активных веществ, в том числе с последующим ультразвуковым воздействием.

Разработка методов синтеза неводных коллоидных растворов  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$

Анализ физико-химических характеристик полученных образцов

Полученные образцы были исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, лазерной масс-спектропии, КР- спектроскопии, динамического светорассеяния.

Все полученные образцы, согласно рентгенофазовому анализу являются однофазными и обладают структурой флюорита. При уточнении параметров элементарной ячейки полученных образцов квазидвойных твердых растворов по методу Ритвельда было показано, что при увеличении концентрации допирующих элементов от 0 до 20 моль% параметры кристаллической решетки линейно изменяются в соответствии с законом Vegarda (таблица. 1). Анализ уширения дифракционного максимума (111) свидетельствует о том, что полученные материалы характеризуются крайне малыми размерами частиц (7-12 нм). Показано, что ультразвуковая обработка в присутствии ПАВ является эффективным методом получения твердых растворов  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  с малым размером частиц (3-5 нм).

Таблица 1 - Параметры кристаллической решетки  $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$  от концентрации допирующего элемента

Допирующий РЗЭ	Концентрация РЗЭ, моль%	Параметры решетки a, Å
In	0	5,132
	5	5,138
	10	5,140
	15	5,142
	20	5,141
Pr	0	5,132
	5	5,146
	10	5,148
	15	5,151
	20	5,155

Проанализированы закономерности формирования  $Zr_{1-x}R_xO_2$ -δ (4-7 нм) при высокотемпературном сольволизе солей РЗЭ в среде глицина. Предложен новый подход гетерофазного соосаждения, для получения стабильных твердых растворов на основе диоксида циркония (3-5 нм), стабилизированных ПАВ с использованием ультразвукового воздействия.

Таким образом, в настоящей работе предложены новый подход гетерофазного соосаждения и новый метод синтеза наноструктурированных твердых растворов на основе диоксида циркония, допированных РЗЭ, с размером частиц в диапазоне менее 10 нм. Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.В., Липилин А.С., Спиринов А.В. Ж. альтернативная энергетика и экология, 2007, 2, 75-88.
2. Shkerin S.N., Rempel A.A., Khrustov V.R. J. Nanosci Nanotechnol, 2010, V10, 11, 7411-7415.
3. Баринов С.М., Комлев В.С. М.: Наука, 2005, 65-120.

### ДВЕ КОЭРЦИТИВНЫЕ СИЛЫ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ $Fe_{100-x}Zr_x$

Харин Е.В.<sup>1</sup>, Теджетов В.А.<sup>1,2</sup>, Титова А.О.<sup>3</sup>, Семисалова А.С.<sup>3</sup>, Шефтель Е.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

harin-eugene@ya.ru

Нанокристаллические и аморфные ферромагнитные сплавы способны сочетать в себе выдающиеся магнитомягкие свойства. Гистерезисные свойства таких сплавов наиболее полно можно объяснить с помощью модели случайной анизотропии [1]. Эта модель предполагает, что оси лёгкого намагничивания отдельных зёрен радиусом  $R_c$  (или локальных магнитно-однородных областей радиусом  $R_c$  в аморфной фазе) ориентированы случайно и распределение локальных намагниченностей может быть описано некой автокорреляционной функцией. Важным параметром этой функции является магнитный автокорреляционный радиус  $RL$  – размер области, в которой намагниченность относительно однородна. В нано- и аморфных сплавах экстремальное снижение коэрцитивной силы относительно локального поля магнитной анизотропии реализуется при условии  $RL \gg R_c$ . Это условие существует в модели случайной анизотропии в том случае, когда длина обменного взаимодействия превышает размер  $R_c$ , что вызывает усреднение локальной магнитной анизотропии в объёме радиусом  $RL_1$  (стохастический магнитный домен). Отметим, что при определённых условиях в материале могут реализовываться дополнительно другие причины для существования магнитного автокорреляционного радиуса размером  $RL_2$ .

Сплавы Fe-Zr являются удобным материалом для изучения связей между фазовым составом, кристаллической структурой, магнитной структурой и магнитными свойствами [2]. В нашем докладе представлены результаты, указывающие на связь двух коэрцитивных сил с двумя магнитными автокорреляционными радиусами в нанокристаллических плёнках Fe-Zr.

Плёнки  $Fe_{100-x}Zr_x$  получены магнетронным распылением на постоянном токе мишеней, состоявших из Fe диска с равномерно распределёнными по зоне эрозии кусочками Zr. Параметры процесса: остаточный вакуум  $6,27 \cdot 10^{-3}$  Па, давление Ar 0,68 Па, сила тока 1 А, напряжение 300 В, время напыления 40 мин. Содержание Zr (таблица 1) в полученных плёнках определено на СЭМ Hitachi TM3000 с EDS-приставкой Bruker Quantax 70. Толщины плёнок (таблица 1) определены на рентгено-флуоресцентном спектрометре-толщиномере Fischerscope. Фазовый состав и структура определены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с излучением  $CuK\alpha$ . Все плёнки содержат только фазу  $\alpha$ -Fe(Zr), период решётки которой монотонно увеличивается с увеличением содержания Zr, а размер зерна – уменьшается (таблица 1). Петли гистерезиса измерены на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 в полях до 16 кЭ. Намагниченность насыщения  $M_s$  и коэрцитивная сила  $H_c$  монотонно уменьшаются с увеличением содержания Zr (таблица 1), что для последней является следствием модели случайной анизотропии. Параметры магнитной структуры определены методом корреляционной магнитометрии.

Таблица 1 – Фазово-структурное состояние и статические магнитные свойства исследованных плёнок

Серия	Zr, ат.%	Толщина, мкм	Период решётки $\alpha$ -Fe(Zr), Å	Размер зерна, нм	$M_s$ , Гс	$H_c$ , Э
N1	0	1,35±0,09	2,870±0,001	9,7±0,9	1622±108	200±10
N2	0,63±0,02	1,46±0,07	2,906±0,002	7,5±0,3	1593±76	53±2



N3	1,78±0,05	1,40±0,13	2,908±0,002	7,2±3,5	1505±140	14±2
N4	2,87±0,07	1,43±0,20	2,928±0,003	5,3±2,4	1413±198	16±1
N5	4,09±0,10	1,53±0,07	2,924±0,003	4,0±2,0	1292±59	9±1

Формы петель гистерезиса указывают на наличие в плёнках двух основных магнитных анизотропий. Для определения коэрцитивной силы каждой из магнитных анизотропий ( $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ ) и их объёмных долей  $M_{s1}$  и  $M_{s2}$  петли были описаны эмпирической функцией (Рисунок 1) с использованием подгоночных параметров  $P_1$ ,  $P_2$  и  $\chi$ :

$$M(H) = M_{s1} [cth\{P_1(H \pm H_{c1})\} - \{P_1(H \pm H_{c1})\}^{-1}] + M_{s2} [cth\{P_2(H \pm H_{c2})\} - \{P_2(H \pm H_{c2})\}^{-1}] + \chi H.$$

Кривые намагничивания в сильных полях описаны законом [3] приближения намагниченности к насыщению  $M(H) = M_s [1 - (1/2)(D1/2Ha)^2 / (H^2 + H^2/4HR^2)]$ , из которого определены намагниченность насыщения  $M_s$ , среднеквадратичная флуктуация локального поля анизотропии  $D1/2Ha$  и обменное поле  $HR$ . При этом кривые дисперсии намагниченности  $d_m = 1 - M(H)/M_s$ , кроме вышеуказанного закона (линия IV на рисунке 2), который в предельных случаях переходит в асимптоты II и III, пересекающиеся в поле  $HR$  (рисунок 2), ещё содержат асимптоту I, пересекающуюся с линиями II и IV в поле  $HL$  (рисунок 2).

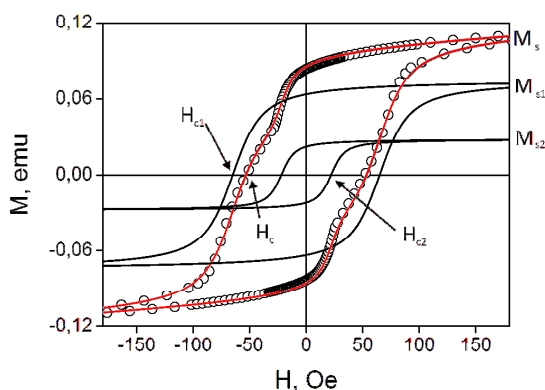


Рисунок 1 – Петля гистерезиса плёнки N2 и её слагаемые

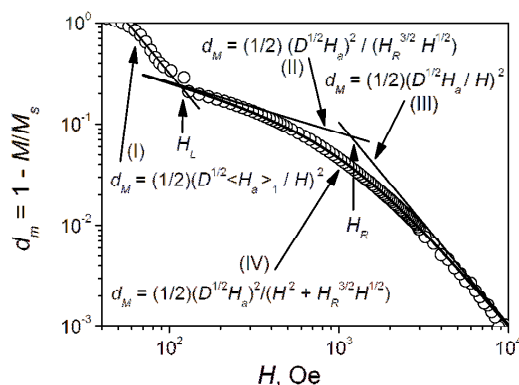


Рисунок 2 – Дисперсия намагниченности плёнки N2 и её описание по методу корреляционной магнитометрии

Среднеквадратичная флуктуация поля анизотропии стохастического домена  $D1/2\langle Na \rangle > 1$  (определённая из асимптоты I на рисунке 2) и поля  $D1/2\langle Na \rangle > 2 = (D1/2Na)4/HR^3$  хорошо согласуются с коэрцитивными силами  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$  (рисунок 3). Относительные радиусы стохастических доменов  $RL/R_c = (HR/HL)1/2$  и  $RL/R_c = (HR/D1/2Na)^2$  в зависимости от их полей  $D1/2\langle Na \rangle$  приведены на левой вставке на рисунке 3 (сплошная линия – равенство  $RL/R_c = (HR/D1/2\langle Na \rangle)1/2$ , показывающее, что все домены имеют сравнимые величины  $HR$ ). Коэрцитивная сила в модели случайной анизотропии подчиняется пропорциональности  $H_c \sim Keff4(2Rc)6/(MsA^3)$ , где  $A$  – обменная энергия [1]. Для удобства экспериментальной проверки это соотношение можно преобразовать к виду  $H_c/D1/2Na = (Rc/\delta)6$ , где  $\delta = (A/K)1/2$ ,  $K = NaMs/2$ ,  $Rc/\delta = (RL/R_c)1/4$  [4]. Для исследованных плёнок соотношение между величинами  $H_c/D1/2Na$  и  $Rc/\delta$  приведено на правой вставке на рисунке 3 (сплошная линия – равенство  $H_c/D1/2Na = (Rc/\delta)6$ , тождественное  $H_c = D1/2\langle Na \rangle$ ). Из этого рисунка

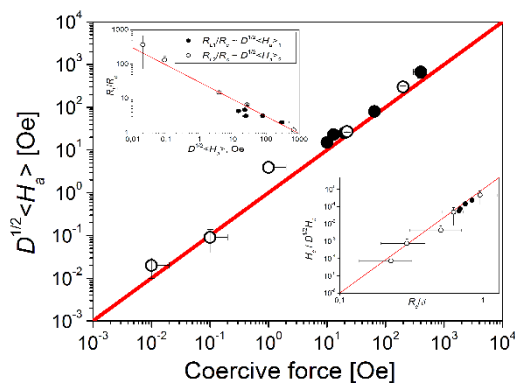


Рисунок 3 – Параметры стохастических доменов в исследованных плёнках: ● –  $H_{c1} = D1/2\langle Na \rangle > 1$ ,  $RL/R_c \sim D1/2\langle Na \rangle > 1$ ,  $H_{c1}/D1/2Na \sim Rc/\delta$ ; ○ –  $H_{c2} = D1/2\langle Na \rangle > 2$ ,  $RL/R_c \sim D1/2\langle Na \rangle > 2$ ,  $H_{c2}/D1/2Na \sim Rc/\delta$

видно, что как коэрцитивная сила  $H_{c1} = D1/2 < N_a > 1$ , близкая по величине к  $H_c$  видимой на петле, так и  $H_{c2} = D1/2 < N_a > 2$  вызваны обменным взаимодействием между зёрнами в модели случайной анизотропии. Учитывая, что величины  $D1/2N_a$  и  $R_c$  для обеих групп коэрцитивностей одинаковы, то причиной образования в каждой плёнке двух стохастических доменов ( $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ ) являются разные величины обменной энергии  $A$  в доменах  $H_{c1}$  и  $H_{c2}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-08-02831а и 15-32-21118мол\_а\_вед) и Научной школы РФ НШ-6207.2014.3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Herzer G. Acta Materialia, 2013, Vol. 61, p. 718-734.
2. Исхаков Р.С., Бруштунов М.М. и др. Физ. Мет. и Мет., 1995, т. 79, №5, с. 122-135.
3. Komogortsev S.V., et al. J. Appl. Phys., 2013, Vol. 113, 17C105 (3 p.).
4. Исхаков Р.С., Комогорцев С.В. Известия РАН. Сер. Физ., 2007, т. 71, с. 1661-1663.

## ПРОЧНОСТНЫЕ И УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК4-1 ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Хафизова Э.Д.<sup>1</sup>, Исламгалиев Р.К.<sup>1</sup>, Волков М.Е.<sup>2</sup>, Голубовский Е.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И.Баранова, г. Москва, Россия  
ela.90@mail.ru

Применение алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов вызывает огромный интерес вследствие их малой удельной прочности. Среди них особый класс представляют жаропрочные сплавы системы Al-Cu-Mg, которые применяются для изделий, длительно работающих при повышенных температурах (150-180оС). В настоящее время предел прочности этих сплавов составляет около 400 МПа и важной задачей является увеличение их механических свойств. Эффективным путем повышения прочностных характеристик является метод интенсивной пластической деформации (ИПД) [1-3], позволяющий получать объемные материалы с равноосной ультрамелкозернистой структурой с преимущественно высокоугловыми границами зерен, формирующейся за счет простой сдвиговой деформации. Одним из наиболее распространенных методов является равноканальное угловое прессование (РКУП), где заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями [4,5].

Целью настоящей работы являлась установление взаимосвязи между структурными особенностями и механическими свойствами алюминиевого сплава АК4-1 после интенсивной пластической деформации.

Деформацию производили методом РКУП под углом 90о и 120о по маршруту Вс при 160-170 Со. Структура образцов была изучена в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010. Микротвердость была исследована на микротвердомере Микромет 5101. Испытания на растяжение были проведены на испытательной машине Инстрон при комнатной температуре на стандартных образцах. Испытания на многоцикловую усталость (МнЦУ) проводили на испытательных машинах – высокочастотных пульсаторах Amsler 100 HFP 5100 и Amsler 300 HFP 5100 (Zwick/Roell) при комнатной температуре.

По результатам изучения влияния интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства УМЗ образцов сплава АК4-1 можно сделать следующие выводы:

Применение интенсивной пластической деформации ведет к ориентированной ультрамелкозернистой структуре, где размер зерен равен до 480 нм в поперечном сечении и до 1,5 мкм в продольном сечении, в зависимости от режимов обработки.

Формирование УМЗ структуры привело к увеличению микротвердости РКУП образцов на 46% до 1950 МПа. Значительное уменьшение размера зерна обеспечило также повышение предела прочности при комнатной температуре на 65 % и 24%, соответственно.

УМЗ структура в сплаве АК4-1 способствовало повышению предела выносливости при температуре 20оС на 15% до  $\sigma_{тах} = 257$  МПа, по сравнению с пределом выносливости  $\sigma_{тах} = 222$  МПа для крупнозернистых образцов подвергнутых стандартной обработке.

Публикация выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям.

1. Валиев Р.З., Александров И.В./Объемные наноструктурные металлические материалы. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
2. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation// JOM. 2006. V.58(4) P.33-39.
3. M.J.Zehetbauer, Y.T. Zhu. Bulk nanostructured materials Bulk Nanostructured Materials WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009. - 736 p.
4. R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev, I.V.Alexandrov. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation// Mat. Sci. 2000. V.45. P.103-189.
5. Валиев Р.З. Развитие равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов // Металлы. – 2004.- №1. С. 15-21.

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГОВ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

А.А. Хомич<sup>1,2</sup>, И.И. Власов<sup>1</sup>, О.А. Шендерова<sup>3</sup>, Р.А. Хмельницкий<sup>4</sup>, А.В. Хомич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>3</sup> International Technology Center, Raleigh, North Carolina, USA

<sup>4</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, Москва  
antares-610@yandex.ru

Ультрадисперсные алмазы (УДА, или наноалмазы) детонационного синтеза относятся к классу наноматериалов. В последнее время интенсивно исследуется перспектива использования УДА в микроэлектронике, при создании композиционных материалов, медицине. УДА получают путем химических превращений на фронте детонационной волны при взрыве мощных взрывчатых веществ, при этом в условиях высоких температуры и давлений формируется алмазная фаза углерода [1]. Одной из проблем в технологии очистки УДА алмазов является их отделение от не перешедшего в алмазную форму углерода. Наиболее простой и надежный способ очистки – отжиг УДА в кислородсодержащей среде.

В работе исследовано влияние отжигов на воздухе при Т от 80 до 550 оС и в вакууме при Т до 1200 оС на спектры комбинационного рассеяния света (КРС) УДА алмазов высокой степени очистки. Измерения спектров КРС проводились на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR с возбуждением лазерами с длинами волн 488 и 473 нм при температурах от 30 до 450 оС. Отжиги в вакууме проводились в графитовой печи при давлении 10<sup>-5</sup> Торр.

На рис.1а представлены спектры КРС порошка УДА, измеренные в термостате, находящемся при температурах от комнатной до 400 оС. По мере повышения температуры измерений происходил отжиг УДА, что выражалось в усилении алмазной полосы вблизи 1320-1330 см<sup>-1</sup> и ослаблении компоненты широкой полосы с максимумом вблизи 1600 см<sup>-1</sup>, обусловленной неалмазным sp<sup>2</sup>-углеродом. Максимум алмазной полосы с повышением температуры измерений смещался в низкочастотную сторону (рис.1а), тогда как при измерениях при комнатной температуре (рис.1б) положение максимума алмазного пика (1329-1330 см<sup>-1</sup>) практически не зависело от температуры предварительного отжига.

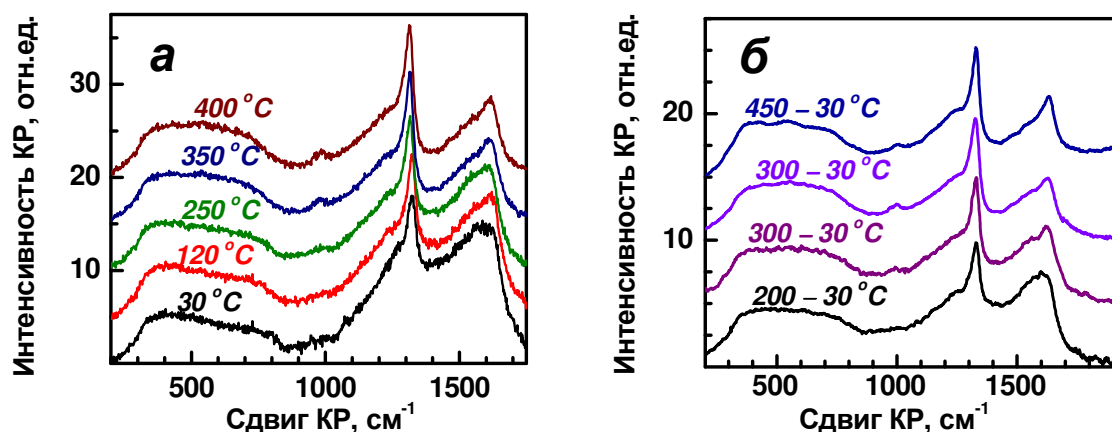


Рисунок 1 - Спектры КРС порошка УДА, измеренные при 30÷400 °С (рис. 1,а) и измеренные при комнатной температуре после отжигов на воздухе при 200÷450 °С в течение 0,5 часа (рис. 1,б). Для наглядности спектры последовательно смещены по вертикали один относительно другого.

Такой вид спектра обусловлен эффектом пространственного ограничения функции фонона (конфаймент) в наноструктурированных или сильнодефектных (рис.2) алмазных материалах с длиной пробега фононов на уровне 1-3 нм [2-3]. Если в спектрах КРС кристаллов алмаза присутствует только пик вблизи 1332.5 см<sup>-1</sup>, соответствующий частоте оптических фононов в центре зоны Бриллюэна, то при конфайменте фононов снимается запрет на проявление в спектре КРС фононов из всей зоны Бриллюэна. На рис. 2 и 3 показаны трансформации при отжигах спектров КРС алмазов, облученных быстрыми нейтронами (рис.2), и наноразмерных порошков УДА (рис.3). Если в случае радиационно-поврежденного алмаза происходит восстановление кристаллической решетки с усилением в спектрах КРС алмазного пика и отжиг собственных дефектов радиационного происхождения (полосы локальных колебаний в диапазоне 1350-1800 см<sup>-1</sup>) [3] (рис.2), то изменения в спектрах УДА в результате отжигов при 900-1200 оС выражены неявно (рис.3). В отличие от графитизации поверхности монокристаллов алмаза [4], отжиг УДА в вакууме приводит к графитизации поверхности с образованием луковичных структур [5], однако последующий отжиг при 500 оС на воздухе селективно окисляет sp<sup>2</sup>-углеродные материалы, не влияя существенно на алмазные ядра УДА (рис.3). За счет более низкой энергии активации графитизации для дефектных алмазов, в спектрах КРС после отжигов при T>900 оС (рис.3) отсутствует полоса ~1000 см<sup>-1</sup>, характерная для УДА с малыми длинами пробега фононов.

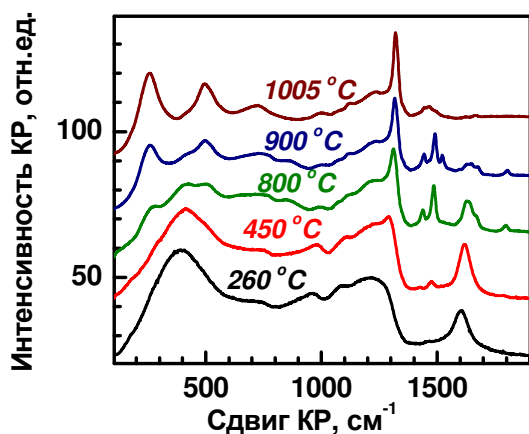


Рисунок 2 - Спектры комбинационного рассеяния CVD алмаза, облученного быстрыми нейтронами (флюенс  $2 \times 10^{19}$  см<sup>-2</sup>) и отожженного в вакууме при температурах 260, 450, 800, 900 и 1005 °С.

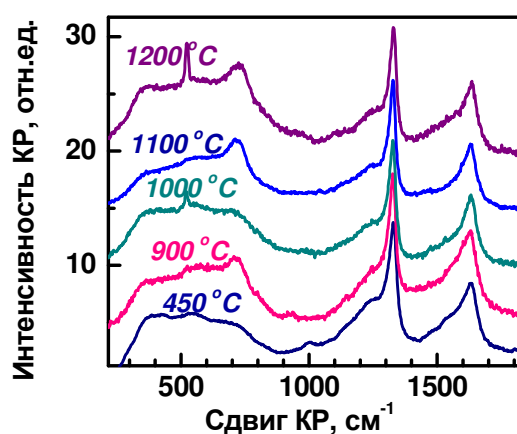


Рисунок 3 - Спектры КРС порошка УДА, отожженного в вакууме при 450, 900, 1000, 1100 и 1200 °С с последующим отжигом на воздухе при 450 °С. Все измерения проведены при комнатной температуре.

Природа полосы с максимумом вблизи 1630 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС УДА является дискуссионной. В литературе чаще всего [6] эту полосу приписывают деформационным колебаниям ОН-групп, адсорбированным на поверхности УДА. Однако минимальные различия между спектрами, измеренными при 400 оС (рис.1а) и при комнатной температуре после отжига при 400 оС (рис.1б), а также результаты, полученные в [7], опровергает такую интерпретацию. Сопоставление зависимостей спектров КРС от Тотж для алмазов, облученных нейтронами (рис.2), и УДА (рис.3) свидетельствует о различной природе полосы 1630 см<sup>-1</sup> в этих материалах. Судя по полученным данным, эта полоса обусловлена термостабильным дефектам в объеме УДА, содержащим в своей структуре одиночные С=С связи и/или комплексы азотсодержащих дефектов.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований Президиума РАН №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и грантами РФФИ (N 14-03-00936 и 14-02-00597).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов В.Ю. Успехи химии, 2001, 70, 687–708.
2. Osswald S., Mochalin V.N., Havel M., et al, Phys. Rev. B, 2009, 80, 075419.
3. Поклонская О.Н., Вырко С.А., Хомич А.А. и др, ЖПС, 2014, 81, 879–887.
4. R.A. Khmel'nitsky, A.A. Gippius. Phase Transitions, 2014, 87, 175–192.
5. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. et al, Chem. Phys. Lett., 1994, 222, 343–348.
6. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y., Chem. Mater., 2009, 21, 273–279.
7. Mermoux M., Crisci A., Petit T. et al, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 23415–23425.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ АЛМАЗА ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

А.А. Хомич<sup>1,2</sup>, О.Н. Поклонская<sup>3</sup>, А.А. Аверин<sup>4</sup>, А.Ф. Попович<sup>1</sup>, А.В. Хомич<sup>1</sup>,

Р.А. Хмельницкий<sup>5</sup>, И.И. Власов<sup>2</sup>, С.А. Вырко<sup>3</sup>, Н.А. Поклонский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Россия, Москва

[antares-610@yandex.ru](mailto:antares-610@yandex.ru)

Алмаз обладает рекордными теплопроводностью, скоростью звука и радиационной стойкостью [1], высокой температурой Дебая и напряжением электрического пробоя, широкой запрещенной зоной и способен работать в агрессивных средах, при высоких температурах и уровнях радиации, что делает алмаз перспективным материалом для изготовления детекторов УФ, рентгеновского, гамма излучения, потоков элементарных частиц и тяжёлых ионов [2].

В работе методами оптической и ЭПР спектроскопии исследованы процессы повреждения алмаза при высоких, допороговых и сверхпороговых уровнях облучения. Измерения проводились на образцах природного и синтезированных в СВЧ плазме из газовой фазы алмаза. Образцы облучались в потоке быстрых нейтронов  $\sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> с флюенсами  $\Phi$  от  $1 \times 10^{18}$  и  $2 \times 10^{21}$  см<sup>-2</sup> [3-5], имплантировались ионами гелия с энергией до 350 кэВ в ускорителе тяжелых ионов "High Voltage Engineering Europa" [6-7], а также высокоэнергетическими (100-300 МэВ) тяжелыми ионами Ni, Kг и Хе в ОИЯИ (Дубна, Россия) [5,8]. Отжиг алмазов проводился в графитовой печи при температурах до 1680 оС.

В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) при увеличении степени радиационного повреждения наряду с уменьшением интенсивности и уширением и алмазного пика (1332 см<sup>-1</sup>) наблюдается широкая структурная полоса 200–1375 см<sup>-1</sup>, характерная для материала, в котором отсутствует трансляционная симметрия и отражающая плотность фононных состояний кристаллического и аморфного алмаза. Показано, что появление этой полосы в спектрах КРС алмаза обусловлено эффектом пространственной локализации фононов за счет высокой концентрации дефектов, а ее форма определяется величиной длины (1-3 нм) свободного пробега фононов. Методами КРС, ИК-поглощения и фотолюминесценции изучено влияние термических и лазерных отжигов на структуру и свойства радиационных дефектов и их комплексов в алмазе. Обнаружено, что облучение нейтронами влияет на спектры двухфононного ИК поглощения алмазов, приводя к сдвигу, уширению и перераспределению интенсивностей отдельных полос. Флэш-методом измерены температурные зависимости теплопроводности в зависимости от флюенса нейтронов и температуры последующих отжигов. Показано, что длины свободных пробега фононов, определенные из спектров КРС и данных теплопроводности, совпадают в широком диапазоне повреждения алмаза.

Работа поддержана РФФИ (гранты N 15-52-04073 Бел\_мол, 14-02-31739\_мол\_а, 14-03-00936 и 15-02-02875) и БРФФИ (грант Ф15РМ-046).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tapper R.J. Rep. Prog. Phys., 2000, 63, 1273-1316.
2. Sussmann R.S. CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors – N.Y.: Wiley, 2009
3. Khomich A.V., Khmelnitskii R.A., Hu X.J. et al. J. Appl. Spectr., 2013, 80, 707-714.
4. Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И. и др. ФТП, 2005, 39, 931-934
5. Поклонская О.Н., Вырко С.А., Хомич А.А. и др. ЖПС, 2014, 81, 879–887.
6. Хомич А.В., Хмельницкий Р.А., Дравин В.А. ФТТ, 2007, 49, 1585–1589.
7. Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., Tal A.A. et al. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B, 2013, 304, 5-10.
8. Poklonskaya O.N., Khomich A.A. J. Appl. Spectr., 2013, 80, 715-720.

## **ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В УСЛОВИЯХ УДАРНО-ВОЛНОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ВЗРЫВА**

Хрусталёв А.П.<sup>1</sup>, Жуков И.А.<sup>1</sup>, Ворожцов С.А.<sup>1</sup>, Г.В. Гаркушин<sup>2</sup>, Промахов В.В.<sup>1</sup>, С.В. Разоренов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия

tofik0014@mail.ru

В настоящее время упрочнение алюминиевых сплавов актуальная задача, требующая фундаментальных представлений о механике разрушения и прочности металлических материалов. Согласно исследованиям, сопротивление деформации металлов в кристаллическом состоянии может быть увеличено за счет четырех принципиально различных механизмов упрочнения: субструктурное, твердорастворное, поликристаллическое, многофазное [1]. Для алюминиевых сплавов характерны механизмы поликристаллического и многофазного упрочнения. Использование дискретных частиц второй фазы равномерно распределенных в матрице основного материала, позволяет получить новые композиционные материалы с возможностью реализации двух механизмов упрочнения за счет возможности измельчения зерна и торможения движения дислокаций на частицах второй фазы.

Такие композиционные материалы возможно изготавливать, как твердофазными методами порошковой металлургии, так и жидкофазными методами литья [2-4]. Однако данные методы не позволяют получать композиты, упрочненные наночастицами, так как при их синтезе происходит рост упрочняющих наночастиц в микрочастицы за счет диффузионных процессов. Одним из методов позволяющих быстро воздействовать на порошковую смесь давлением и температурой является ударно-волновое компактирование. Этот метод позволяет достигать высокой плотности изделий с сохранением исходного размера частиц. [5]

Целью данной работы являлось: изучение влияния структуры и свойств нанокompозитов Al-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при ударно-волновом компактировании порошковых смесей на сопротивление высокоскоростному деформированию и разрушению в условиях ударного сжатия

Для получения композитов Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы порошки: алюминия марки АСД-6 (средний размер частиц 5-6 мкм) и оксида алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника (средний размер частиц 36 нм) [6]. Порошки смешивали в барабанном смесителе в течение 24 часов. Полученную смесь помещали в капсулу, которая представляла собой медную трубку диаметром 32 мм, высотой 350 мм, толщина стенки 1 мм. В качестве взрывчатого вещества использовали промышленный «Угленит Э-6» уплотненный до плотности 1.25 г/см<sup>3</sup> со скоростью детонации от 2100 до 2500 м/с. Изучение структуры порошков и полученных на их основе композиционных материалов осуществлялось на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Изучение параметров кристаллической структуры, фазовый состав порошков и композитов производился методами рентгеновской дифракции.

Плотность полученных композитов составила 2.65 г/см<sup>3</sup>. Измеренная продольная скорость звука составила  $c_l = 6.10 \pm 0.1$  км/с. Микротвердость по Виккерсу составила  $106 \pm 6$  кг/мм<sup>2</sup>. Ударно-волновые испытания были проведены с образцами толщиной 2 мм и 5 мм. Плоские ударные волны в образцах композитов генерировались алюминиевыми пластинами-ударниками толщиной 0.85 мм и 2 мм соответственно, разогнанными до скорости  $630 \pm 30$  м/с с помощью специальных взрывных устройств. Механические свойства композитов в условиях ударно-волнового деформирования изучались путем регистрации структуры плоских волн ударного сжатия в испытуемом образце и анализа их взаимодействия со свободной поверхностью образца. Исследования основаны на том факте, что процессы упругопластического деформирования и разрушения сопряжены с изменением сжимаемости материала и проявляются в структуре интенсивных волн сжатия и разрежения. При отражении от поверхности тела интерференция падающей и отраженной волн разрежения приводит к растяжению внутри тела, в результате чего инициируется высокоскоростное разрушение – откол. В процессе нагружения тестируемых образцов осуществлялась непрерывная регистрация движения их свободной тыльной поверхности с применением лазерного Допплеровского измерителя скорости VISAR. Профили скорости свободной поверхности  $u_f(t)$  фиксировались с разрешением 1 нс по времени и  $\pm 3$  м/с по величине измеряемой скорости. Как и предполагалось в синтезированных композитах, отмечается рост динамического предела упругости, в связи с введением частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Измеренные значения динамического предела упругости в композиционных материалах для образцов толщиной 2 мм и 5 мм составили  $0.24 \pm 0.01$  ГПа и  $0.2 \pm 0.01$  ГПа, в то время как в образцах чистого алюминия  $0.12 \pm 0.02$  ГПа (толщина образца 2.6 мм). Динамическая прочность исследуемых композитов была равна 0.4 ГПа и 0.35 ГПа для образцов 2 мм и 5 мм, в то время как прочность в

образцах чистого алюминия 1.28 ГПа (толщина образца 2.6 мм). Высокая прочность чистого гомогенизированного алюминия объясняется отсутствием в его структуре потенциальных центров разрушения, т.е. искусственно добавленных частиц  $Al_2O_3$ .

Данное научное исследование (№ 8.2.28.2015) выполнено при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г. и при поддержке РФФИ № 14-38-50612.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конева Н.А. Физика прочности металлов и сплавов // Соровский образовательный журнал. 1997, №7, С. 95
2. Костиков В. И., Агуреев Л. Е., Еремеева Ж. В., Ситников Н. Н., Казаков В. А. Алюмоматричные композиты с малыми добавками наночастиц оксидных материалов. // Журнал Перспективные материалы. 2014, №7, стр.13
3. Калашников И.Е., Болотова Л.К., Кобелева Л.И., Катин И.В., Чернышова Т.А. Изготовление высокоармированного алюмоматричного композиционного материала. // Физика и химия обработки материалов. 2009, №6. С. 48.
4. Калашников И.Е., Болотова Л.К., Чернышова Т.А. Структура литых алюмоматричных композиционных материалов, армированных интерметаллидными фазами и наноразмерными тугоплавкими порошками // Цветные металлы. 2010, №9, С. 67
5. Оголихин В.М., Шемель С.Д. Взрывное компактирование порошковых материалов в металлических ампулах. // Журнал Известия ВолгГТУ. 2008, №3 (3), С. 119
6. Лернер М. И., Шаманский В. В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности. Журнал структурной химии. 2004. Том 45. С. 112 - 115.

### НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЙОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТРИЦ

Хурамшина А. Р.<sup>1</sup>, Мухамедьянова Р.А.<sup>1</sup>, Конкина И.Г.<sup>2</sup>, Иванов С.П.<sup>2</sup>, Максюттов Р.Р.<sup>3</sup>, Муринов Ю.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский Институт химии РАН, г. Уфа, Россия

<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО Московский государственный университет технологий и управления

им. К.Г. Разумовского, г. Мелеуз, Россия.

irkonk@anrb.ru

Одной из важных задач биохимии и медицинской химии является решение вопросов транспортировки и доставки биологически активных соединений (БАС) в живых организмах к органам-мишеням, причем в концентрациях, исключающих передозировку, и в течение оптимального промежутка времени. Для увеличения биодоступности БАС успешно используются методы супрамолекулярной химии - инкапсулирование молекул действующего вещества, молекул «гостя», в стерически комплементарную молекулу «хозяина». В настоящее время этот метод складывается в целое направление модификации лекарственных препаратов [1]. С другой стороны, создание супрамолекулярных комплексов в ряде случаев вплотную подходит к методам создания наночастиц. Например, предложенные авторами [2,3] соединения для устранения йододефицита, синтезированные путем внедрения молекул йодистого калия, или молекул с ковалентно связанным йодом, в состав комплекса включения с соразмерной органической молекулой «хозяином», могут быть получены в виде водных дисперсий наночастиц, что, в частности, может облегчить важную в данном случае задачу обогащения ими продуктов питания.

В настоящей работе приводятся данные по двум вариантам синтеза йодсодержащих соединений - иммобилизация органических молекул с ковалентно связанным йодом, а именно, о-йодбензойной кислоты (о-BAI), и неорганических, непосредственно йода и йодистого калия, в органические биоразлагаемые матрицы природного происхождения, в качестве которых были выбраны тритерпеновый гликозид  $\beta$ -глицирризиновая кислота (GA) и полифруктозан инулин (PF).

Взаимодействие реагентов было зарегистрировано методами электронной и ЯМР-спектроскопии при исследовании в растворах. Полученные результаты далее были использованы для препаративного выделения комплексов, охарактеризованных данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. Как выяснилось, соединения состава о-BAI : GA=2 : 1 при растворении в воде образуют только истинные растворы, соединения о-BAI : GA=1 : 4 - частицы среднего диаметра 0,400  $\mu$ m, вероятно, мицеллярной природы, что характерно для дисперсий GA в водных средах. Для соединений состава о-BAI : GA=1 : 1 и 1 : 2 было зарегистрировано образование частиц с диаметром в наноразмерном диапазоне (от 10 до 80  $\mu$ m).

Йодсодержащее соединение PF с йодидом калия было получено ранее [2]. Исследование его дисперсий в водной среде показало наличие частиц с диаметром 5 - 20 нм.

Далее нами было изучено взаимодействие в системах PF - I2 и PF - I2 - KI. Выделенные соединения также оказались способными при определенных условиях к образованию наноразмерных частиц в водных средах.

Выражаем благодарность ЦКП «Химия» УФИХ РАН за представленную возможность использования оборудования для необходимых анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Толстикова, А. Г. Толстиков, Г. А. Толстиков. Вестник РАН, 2007, 77 (10). С. 867.
2. Патент РФ №2496347; *Бюл. изобрет.*, 2013, 30
3. Патент РФ №2536699; *Бюл. изобрет.*, 2014, 36.

**ПЛАЗМОННЫЕ ПЛЕНКИ ЗОЛОТА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ПИГМЕНТОВ В ПРОИЗВЕДЕНИЯХ ЖИВОПИСИ МЕТОДОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ**

Е. В. Шабуня-Клячковская, О. С. Кулакович

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

e.sh-k@imaph.bas-net.by

Эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) значительно повышает вероятность рассеяния, если молекула находится в электромагнитном поле, создаваемым локализованным поверхностным плазмоном на наноструктурированной поверхности благородного металла [1]. В последнее время появляется большое количество публикаций, в которых сообщается об успешном применении этого эффекта при идентификации органических художественных пигментов в различных объектах культурного наследия [2]. Идентификация неорганических пигментов на данный момент является нетривиальной задачей в основном из-за относительно большого размена частиц этих пигментов.

В наших предыдущих работах [3] было отмечено систематическое усиление комбинационного рассеяния неорганических кристаллитов микрометрового размера при использовании коллоидных наночастиц серебра, а также на покрытых золотом или серебром Ge/Si нанотекстурированных подложках. В работе [4] было показано, что нанесение золотых наночастиц поверх пигментов также обеспечивает локальное усиление комбинационного рассеяния на несколько порядков, но при этом представляет собой более простой и быстрый способ подготовки пробы.

Целью данной работы является апробация разработанной в [4] методики для идентификации неорганических художественных пигментов в объектах культурного наследия. В качестве образцов для исследования использовались микрофрагменты красочного слоя, деликатно отобранные с иконы белорусской школы XVIII века «Одигитрия Умиление», а также с произведений масляной живописи: «Снятие с креста» неизвестного художника итальянской школы XVII века, «Русалка» неизвестного художника XX века и «Морской пейзаж», принадлежащий кисти Алексей Боголюбова.

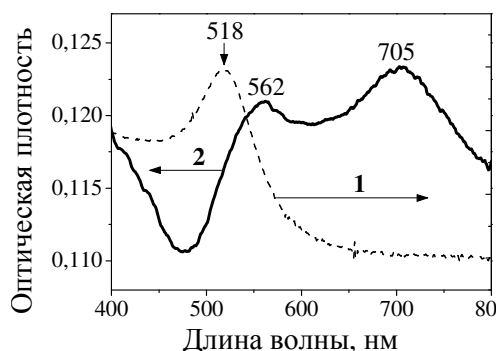


Рисунок 1 – Спектры оптической плотности золя наночастиц золота (1) и наночастиц золота, высушенных на стекле (2).

пасты представляют собой многофазную систему, состоящую из связующих материалов и микрокристаллов пигментов. Поэтому, чтобы обеспечить непосредственное взаимодействие между пигментами и золотыми наночастицами, связующее красочных паст удалили из анализируемых образцов посредством растворения в спирте и хлороформе при небольшом нагревании и центрифугирования в течении 2 минут. Получившиеся суспензии анализируемых пигментов в хлороформе наносили непосредственно на чистые стекла и высушивали в горизонтальном положении при комнатной температуре. Затем золь наночастиц золота наносили поверх аналитов и также высушивали при комнатной температуре. В спек-

Монодисперсный золь ( $12 \pm 2$  нм) золотых наночастиц был приготовлен по методике цитратного восстановления из водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  [5]. Спектр оптической плотности полученного золя характеризуется плазмонным максимумом в области 518 нм (Рис.1, спектр 1).

Согласно теоретическим расчетам [3] максимальное значение фактора усиления ГКР наблюдается, когда анализируемое вещество находится в непосредственной близости от наночастицы благородного металла и резко убывает с ростом расстояния между ними. В действительности, художественные красочные



тре оптической плотности высушенного таким образом золя наблюдается смещение плазмонного максимума длинноволновую область, а также появление дополнительного максимума в области 705 нм (Рис. 1, спектр 2), что свидетельствует о формировании агрегатов наночастиц золя. Согласно [6] локальное усиление в «горячих» точках агрегатов может быть на несколько порядков больше, чем усредненное.

На рис. 2 приведены полученные спектры красочных паст. Их интерпретация производилась с помощью электронной базы данных спектров комбинационного рассеяния художественных пигментов [7]. Азурит ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) был идентифицирован в синих красочных пастах, отобранных с иконы «Одигитрия Умилиение» и произведения масляной живописи «Русалка», причем в первом случае этот пигмент использовался в смеси с органическим синим пигментов индиго, а во втором – в смеси с церулеумом ( $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ ). В красочной пасте с произведения «Снятие с креста» были идентифицированы зеленый пигмент малахит ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) и синий – ультрамарин ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Sn}$ ). В «Морском пейзаже» А. Боголюбова была обнаружена желтая хромовая ( $\text{PbCrO}_4$ ).

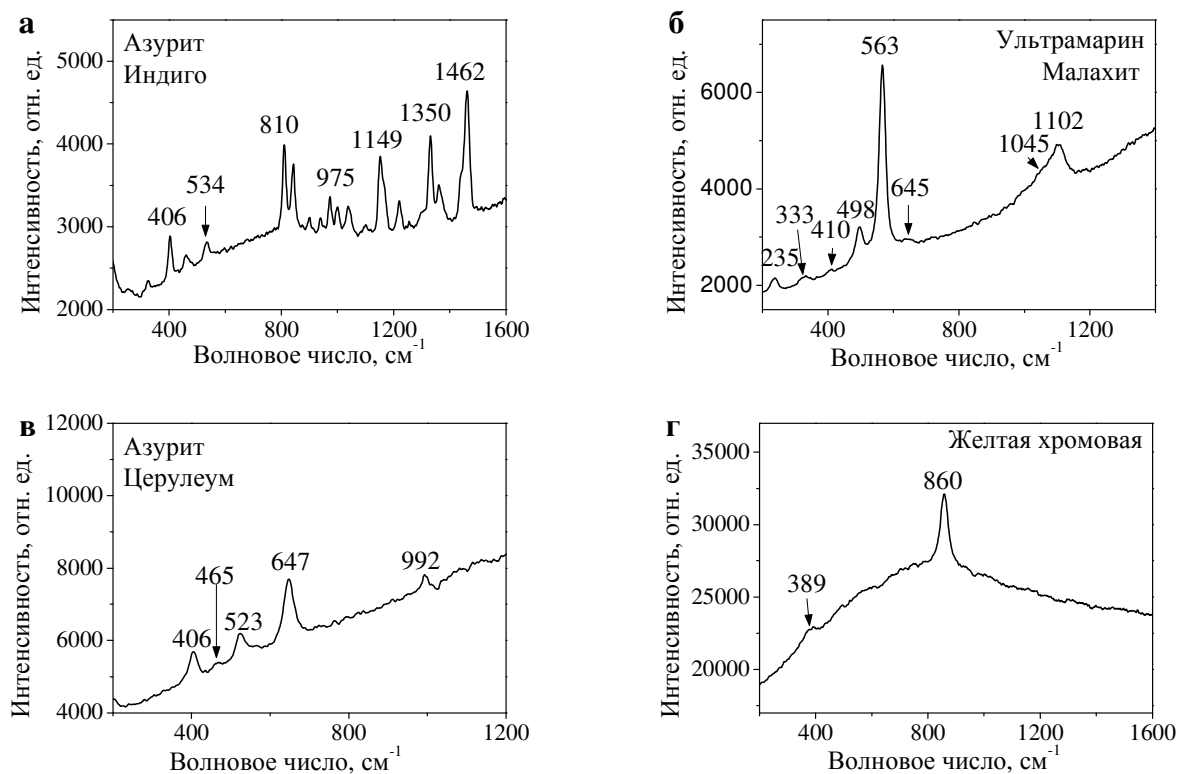


Рисунок 2 – ГР-спектры красочных паст «Одигитрии Умилиение» XVIII века (а) «Снятие с креста» XVII века (б), «Русалка XX века (в), «Морской пейзаж» XIX (г),  $\lambda=531$  нм.

Таким образом, можно заключить, что представленная методика получения гигантского комбинационного рассеяния может быть успешно внедрена в каждодневную практику технико-технологической экспертизы объектов культурного наследия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Haynes, R. P. Van Duyne. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105(24), 5599–5611.
2. K. Chen, M. Leona, T. Vo-Dinh. *Sensor Review* 2007, 27(2), 109 – 120.
3. E. V. Klyachkovskaya, D. V. Guzatov, N. D. Strekal, S. V. Vaschenko, A. N. Harbachova, M. V. Belkov, S. V. Gaponenko. *J. Raman Spectrosc.* 2012, 43, 741-744.
4. E. Shabunya-Klyachkovskaya, o. Kulakovich, v. Stankevich. *Physics, Chemistry and Application of nanostructures* 2015, in press.
5. J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier. *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 11, 55-75.
6. V. M. Shalaev, A. K. Sarychev. *Physical Review B* 1998, 57 (20), 13265
7. Raman Spectroscopic Library [Internet resource] 2010 <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>

## СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шадрин В.С.<sup>1,2</sup>, Дедова Е.С.<sup>2,3</sup>, Кульков С.Н.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г Томск Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г Томск Россия

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

vshadrin91@gmail.com

На сегодняшний день наблюдается значительный рост количества исследований, посвященных созданию керамических материалов с заданным коэффициентом линейного теплового расширения (КТЛР), обеспечивающих высокую стабильность размеров изделия в процессе эксплуатации от очень низких до высоких температур. Комбинация материалов с положительным и отрицательным коэффициентами теплового линейного расширения в необходимом стехиометрическом соотношении позволит не только управлять, но и задавать необходимое значение КТЛР. В качестве материала с отрицательным коэффициентом теплового расширения наиболее эффективным является вольфрамат циркония ( $\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ), который сохраняет аномальное тепловое поведение от  $-273$  до  $770$  оС. Керамические материалы с заданным КТЛР могут быть использованы в различных областях промышленности, в том числе в ракетостроении (система теплозащиты, защита от коррозии) и нефтегазовом комплексе (элементы запорной арматуры).

Целью настоящей работы являлось изучение процесса синтеза нанокристаллического вольфрамата циркония, а также структуры, фазового состава и механических свойств композиционных материалов  $\text{ZrO}_2 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

Синтез вольфрамата циркония проводился гидротермальным методом, основанным на низкотемпературном разложении прекурсора  $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [1]. Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования показали, что нагрев прекурсора до  $600$  °С сопровождался аморфизацией вещества с последующим образованием кристаллического вольфрамата циркония в кубической модификации [2]. Результаты электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) показали, что порошок вольфрамата циркония состоит из вытянутых частиц с блочной структурой. Данные частицы состояли из сросшихся зерен, средний поперечный размер которых составил  $\sim 50$  нм, длина блока  $\sim 200$  нм [3].

Композиционные керамические материалы  $\text{ZrO}_2(4\% \text{ Y}_2\text{O}_3) - \text{ZrW}_2\text{O}_8$  были получены методом горячего прессования в графитовых пресс-формах при температуре  $1200$  оС и выдержки 15 минут в атмосфере аргона. Результаты оптической микроскопии поперечного шлифа горячепрессованной керамики показали, что в объеме материала наблюдались равномерно распределенные белые включения  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Средний размер включений составил  $0,2$  мкм при среднеквадратичном отклонении  $0,08$  мкм. Распределение частиц вольфрамата циркония носило унимодальный характер. Фазовый состав керамики представлен преимущественно тетрагональной модификацией диоксида циркония. Расчет параметра тетрагональной решетки показал, что  $a = 5,1072 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,2078 \text{ \AA}$ , степень тетрагональности  $1,019$ , что хорошо согласуется с литературными данными. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) тетрагонального диоксида циркония составил  $35 \pm 5$  нм, микродисторсия решетки  $5 \cdot 10^{-3}$ . Кроме этого на рентгенограмме фиксировались пики, принадлежащие моноклинной модификации диоксида циркония ( $m - \text{ZrO}_2$ ) и кубической фазе вольфрама ( $W$ ). Вероятно, наличие вольфрама обусловлено углеродотермическим восстановлением в процессе горячего прессования в графитовых пресс-формах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России МК - 5681.2014.8 и в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040)

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gubanov A.I. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors / A.I. Gubanov, E.S. Dedova, P. E. Plyusnin // *Thermochimica Acta.* – 2014. – 597. – Pp. 19 – 26.
2. Dedova E.S. The preparation and structural features of zirconium tungstate possessing abnormal thermal expansion / Dedova E.S., V.S. Shadrin, A.I. Gubanov, S.N. Kulkov // *Inorganic Materials: Applied Research.* – 2014. – V. 5. – № 5. – Pp. 471 – 475.
3. Dedova E.S. Properties of formation mechanism of the hydrothermally –synthesized  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  / E.S. Dedova, S.N. Kulkov, F. Pedrasa // *AIP Conf. Proc.* – 2014. – 1623. – Pp. 99 – 102.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ БРОНЗАХ, ПОЛУЧЕННЫХ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ**Шаньгина Д.В.<sup>1,2</sup>, Бочвар Н.Р.<sup>1</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН г. Москва, Россия<sup>2</sup>НИТУ «МИСИС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, г. Москва, Россия

shanginadaria@mail.ru

Материалами для исследования в работе служили сплавы Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Сплавы подвергали закалке в воду с температуры 1000 °С для сплава Cu-0,7%Cr и с температуры 900 °С для сплавов Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Равноканальное угловое прессование (РКУП) всех сплавов проводили по маршруту Вс с N=6 проходами. Деформацию осуществляли при комнатной температуре и угле пересечения каналов 90°. Для сплавов после РКУП были построены изотермические кривые для определения оптимальных режимов старения. Для сплава Cu-0,7%Cr – выдержки проводились при температурах 350 °С, 400 °С, 450 °С, для сплавов, содержащих гафний - 350 °С, 400 °С, 450 °С и 500 °С.

РКУП по сравнению с закаленным состоянием приводит к повышению микротвердости с 0,8; 0,8 и 1,2 ГПа до 1,5; 1,7 и 1,9 ГПа в сплавах Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, соответственно. В сплаве Cu-0,7%Cr в процессе старения выделяются частицы твердого раствора на основе хрома (далее Cr). Величина упрочнения от старения в этом сплаве после РКУП практически равна для всех температур старения и составляет около 0,2 ГПа. В случае старения при температуре 450 °С максимальная микротвердость достигается уже после получасовой выдержки в печи, при температуре 400 °С время достижения максимума увеличивается до 3,5 часов. При температуре 350 °С максимальное упрочнение от старения достигается только после 14 часов выдержки. Наилучшее сочетание микротвердости и электропроводности было получено в этом сплаве после старения при температуре 450 °С в течение 1 часа.

В сплаве Cu-0,9%Hf старение сопровождается выделением из твердого раствора частиц Cu<sub>5</sub>Hf. После РКУП 14-ти часовая выдержка при температуре 350 °С позволяет достигнуть значения микротвердости 2,1 ГПа, в то время, как старение при температуре 500 °С (2 часа) повышает прочность до 1,9 ГПа. Однако, при этом уровень электропроводности с увеличением температуры старения возрастает, достигая значения 90%IACS. Следует также отметить, что эффект упрочнения частицами Cu<sub>5</sub>Hf составляет 0,3-0,4 ГПа в зависимости от температурно-временного режима, что превышает эффект упрочнения от дисперсионного твердения с выделением частиц Cr, полученный в хромовой бронзе.

Упрочнение в ходе старения в сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf максимально среди всех рассмотренных бронз. Дисперсионное твердение с выделением частиц Cu<sub>5</sub>Hf и Cr приводит к увеличению микротвердости на 0,5 – 0,7 ГПа. После 10 часов старения при температуре 350 °С, микротвердость возрастает до 2,5 ГПа, а после 2,5 часов выдержки при 500 °С – до 2,3 ГПа. Однако, даже при длительном старении при температуре 350 °С уровень электропроводности составляет порядка 50 %IACS. Старение при температуре 500 °С позволяет увеличить это значение до 76 %IACS.

Механические свойства сплавов при растяжении приведены в таблице 1. В сплаве Cu-0,7%Cr РКУП и старение при 450 °С в течение 1 часа приводит к увеличению пределов текучести и прочности в 4,8 и 2,5 раз, соответственно. Относительное удлинение при этом остается на достаточно высоком уровне (20%). В двойной гафниевой бронзе старение после закалки не приводит к увеличению прочностных свойств, что возможно связано с конфигурацией выделяющихся частиц Cu<sub>5</sub>Hf [1].

Таблица 1 – Механические свойства исследуемых сплавов

Сплав	Обработка	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %
Cu-0,7%Cr	Закалка	89	187	53
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	152	277	31
	РКУП	382	426	14
	РКУП + 450 °С (1 ч)	424	462	20

Cu-0,9%Ni	Закалка	75	269	58
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	75	263	62
	РКУП	486	491	16.8
	РКУП + 450 °С (1 ч)	538	550	17
	РКУП + 500 °С (2 ч)	441	490	19.5
Cu-0,7%Cr-0,9%Ni	Закалка	54	252	52
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	371	466	23
	РКУП	550	562	13
	РКУП + 450 °С (1 ч)	-	677	11
	РКУП + 500 °С (2,5 ч)	563	582	17

РКУП приводит к значительному увеличению прочностных свойств, а последующее старение при 450 °С дополнительно повышает пределы прочности и текучести на 12 % при том же уровне относительного удлинения. Выбранный режим старения, позволяющий достигнуть одновременно высокой прочности и электропроводности (500 °С, 2 часа) не приводит к заметному увеличению прочностных свойств, однако повышает относительное удлинение. Аналогичное поведение наблюдалось в случае сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Ni, в котором максимальный предел прочности (в 2,7 раз больше, чем после закалки) был получен после РКУП и старения при 450 °С (1 час), однако электропроводность при этом составляет лишь 32% IACS, что возможно свидетельствует о существовании зонной стадии при старении данной бронзы. Выбранный режим старения (500 °С, 2,5 часа) после РКУП приводит к упрочнению в 2,3 раза, но позволяет увеличить относительное удлинение и электропроводность по сравнению с исходным состоянием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-08-00102) и Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.A12.31.0001).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди: Справочник. Розенберг В.М., Дзугцев В.Т. - М.: Металлургия, 1989.- 326 с.

### МЕХАНИЗМ РОСТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛСАХАРИДА МАГ И МЕТАКРИЛАТА ДМАЭМ

Шведченко Д. О.<sup>1</sup> Суворова Е.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique, CH-1015 Switzerland  
 dmitrymephi@mail.ru

Одной из основных проблем в производстве наночастиц серебра для таких областей как катализ, медицина и фармацевтическая промышленность является синтез стабильных наночастиц с узким распределением по размерам. Известно, что биологическая и химическая активность наночастиц непосредственно связана с их удельной площадью поверхности: чем меньше диаметр частицы, тем больше удельная площадь поверхности и тем больше активность частиц. Оценка биологической активности наночастиц сталкивается с рядом трудностей, поскольку присутствующие химические вещества, используемые для синтеза и стабилизации наночастиц, так или иначе, оказывают побочные эффекты на ткани живых организмов. Тем не менее, была продемонстрирована высокая биологическая активность наночастиц серебра диаметром менее

10 нм, которые, как было установлено, способны проникать непосредственно сквозь стенки безвредных бактерий и нарушать их жизненно важные функции.

Установление надёжной взаимосвязи между условиями синтеза наночастиц серебра и их распределением по размерам важно так же и с коммерческой точки зрения, поскольку широкое распределение, во-первых, снижает ожидаемый положительный эффект, во-вторых, приводит к перерасходу дорогого сырья. Также, высокая массовая доля серебра в препарате может приводить к некрозу тканей и аргирии.

Синтез наночастиц серебра в рамках принципов зелёной химии с использованием биосовместимых полимеров для восстановления ионов серебра и стабилизации частиц весьма привлекателен ввиду его биосовместимости и экологической безвредности. Данный способ синтеза не требует сильных и вредных восстановителей, таких как боргидрид натрия и гидрат гидразина.

Известно, что 2-диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) способен восстанавливать ионы серебра и стабилизировать наночастицы, а также проявляет бактерицидные свойства и поэтому является весьма актуальным для медицинских целей. В целях снижения его токсичности используются сополимеры ДМАЭМ с нетоксичной 2-деокси-2-метакриламидо-Д-глюкозой (МАГ).

Целью данной работы было получение распределений по размерам наночастиц серебра, синтезированных с использованием сополимеров МАГ-ДМАЭМ в различных мольных соотношениях, с помощью просвечивающей, сканирующей просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии.

Наночастицы серебра были синтезированы путём смешения водных растворов нитрата серебра с молярной концентрацией 0.3 и сополимеров МАГ-ДМАЭМ, а также гомополимеров МАГ и ДМАЭМ при комнатной температуре и нормальном давлении в отсутствие инертной атмосферы. Концентрация (гомо-/со-) полимеров составляла 10–30 мг/мл, мольное соотношение [мономер]:[AgNO<sub>3</sub>] было 7–9.

Было отобрано по 1–2 мл суспензии каждого образца и помещено на сетку для электронно-микроскопического исследования. Электронный микроскоп – FEI Tecnai Osiris. По электронно-микроскопическим снимкам вручную с помощью программы ImageJ были измерены диаметры нескольких сотен частиц. Построены гистограммы распределения по размерам как числа частиц, так и их полного объёма.

Для гомополимеров МАГ и ДМАЭМ наблюдались индукционные периоды в 12 и 1 час соответственно, в течение которых образование наночастиц серебра не происходило. По истечении индукционного периода процесс восстановления ионов серебра продолжался до полного их исчезновения в течение 24 часов для МАГ и 12 часов для ДМАЭМ. При использовании сополимеров МАГ-ДМАЭМ индукционного периода не наблюдалось, частицы начинали формироваться непосредственно после смешения водных растворов и в течение трёх часов все ионы серебра в растворе были восстановлены.

Электронно-микроскопическое исследование образцов установило, что все частицы имеют сферическую форму, преимущественно являются монокристаллами и не проявляют вторичной агломерации.

Самые маленькие частицы, не превышающие 10 нм в диаметре, были получены при использовании гомо-ДМАЭМ. Распределение имеет маленькое стандартное отклонение 0.9 нм. Частицы, синтезированные с использованием гомо-МАГ, также имеют относительно маленький средний диаметр, однако существенно большее стандартное отклонение. 94% полного объёма серебра приходится на частицы более 10 нм.

Использование сополимеров МАГ-ДМАЭМ в различных мольных соотношениях привело к увеличению как среднего диаметра, так и стандартного отклонения. Также на распределениях появлялись выраженные хвосты. Самый большой средний диаметр 13.27 нм наблюдался для сополимера МАГ-ДМАЭМ с мольным соотношением 53:47, что приблизительно в 6 раз больше соответствующего результата для гомополимера ДМАЭМ.

Объёмная доля больших частиц, соответствующих хвостам распределения увеличивалась с уменьшением мольной доли ДМАЭМ до 70.7%, достигая своего максимума в 33%. Дальнейшее снижение мольной доли ДМАЭМ до 15.0% приводило к бимодальному распределению частиц с относительно слабовыраженным хвостом.

Мы попытались связать увеличение среднего диаметра с понижением мольной доли ДМАЭМ, проанализировав количество групп, способных к восстановлению ионов серебра, в мономерах МАГ и ДМАЭМ. По нашему мнению, в мономере ДМАЭМ восстанавливать ионы серебра может один единственный азот, тогда как в мономере МАГ – 4 кислородсодержащие группы. Увеличение мольной доли МАГ в сополимере приводит к росту среднего диаметра наночастицы.

Результаты морфологического анализа свидетельствуют о том, что использование гомополимера ДМАЭМ позволяет свести к минимуму перерасход серебра на большие (более 10 нм) малоактивные частицы. Наиболее впечатляющим

является различие в удельных площадях поверхности: частицы, синтезированные при помощи гомополимера ДМАЭМ, имеют удельную площадь приблизительно в пять раз больше удельной площади, частиц, синтезированных сополимерами.

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ГИДРОФИЛЬНЫМ ПОЛИМЕРОМ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

Широкова Л.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
лаборатория химии полиэлектролитов и медико-биологических полимеров,  
Москва, Россия  
E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Особенностью поведения наноразмерных частиц в растворе является их агрегативная неустойчивость. Потеря дисперсной системой агрегативной устойчивости приводит к самопроизвольному укрупнению частиц за счет коагуляции и как следствие, ухудшению функциональных свойств наночастиц и материалов на их основе. Поэтому практическое применение растворов наночастиц сопряжено с их стабилизацией, реализуемой через введение стабилизатора в раствор, нанесение покрытия на поверхность "ядра" частицы, подбор растворителя и т.д.

Биосовместимость, возможность биодеструкции, нетоксичность, способность образовывать пленки, водорастворимость производного хитина 6-О-карбоксиметилхитина являются предпосылкой для привлечения внимания исследователей к этому полиэлектролиту в качестве матрицы для наноразмерных частиц железа.

В настоящей работе использовали наночастицы железа, синтезированные радиационно-химическим способом в обращенных мицеллах синтетического структурного аналога природных липидов 1,4-бис-[(2-этилгексил)окси]-1,4-диоксобутан-2-ульфонат натрия (Аэрозоль-ОТ или АОТ)  $C_{20}H_{37}O_7SNa$  (ООО "Ланаком").

В случае, когда наночастицы железа используют для создания гидрофильных нанокомпозитных материалов, возникает необходимость совмещать наночастицы с водным раствором полимера. Для этого требуется предварительно получить водную дисперсию наночастиц металлов из их мицеллярного раствора в углеводороде. Однако данный процесс сопровождается длительной выдержкой гетерофазной системы до тех пор, пока не будет достигнуто четкого разделения органического и водного слоев. Кроме того, указанный процесс связан с потерей частиц вследствие их окисления и дестабилизации.

Известно, что метод ультразвукового излучения применяют для эмульгирования трудно смешиваемых жидкостей. Кроме того, ультразвук ускоряет и активизирует гетерогенные реакции. С использованием методов сонохимии и "зеленой" нанотехнологии разработан одностадийный процесс перевода наночастиц железа из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор карбоксиметилхитина, исключая промежуточную стадию получения водной дисперсии наночастиц железа.

С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что за счет образования системы водородных связей между связью  $-N-H$  в амидной группе 6-О-карбоксиметилхитина и связью  $-C=O$  в сложноэфирной группе АОТ образуются устойчивые в воде трехкомпонентные системы, состоящие из ядра – металлических частиц железа, стабилизированных гидрофобным ПАВ и гидрофильным 6-О-карбоксиметилхитином [1].

Из полученных композиций полимер-наночастицы железа были сформованы пленочные наноматериалы на подложке из оргстекла. Из анализа электронных спектров следует, что полоса поглощения при длине волны 290 нм в пленках соответствует полосе поглощения наночастиц железа в исходном мицеллярном растворе в изооктане. Показано, что величина оптической плотности наночастиц железа в композитных пленках не менялась в течение 6 месяцев.

Проведено изучение структуры и размеров наночастиц железа в макромолекулярной системе, созданной на основе 6-О-карбоксиметилхитина, с использованием методов микрорентгеноспектрального и микродифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Согласно данным, полученным с использованием методов ПЭМ и АСМ, размер получаемых ультрадисперсных частиц находится в диапазоне 2–4 нм.

Анализ данных микрорентгеноспектрального анализа показал, что в состав наночастиц железа в наносистеме 6-О-карбоксиметилхитин–наночастицы железа входят в основном частицы альфа-железа в нуль-валентном состоянии ( $\alpha$ -Fe $^0$ ) и некоторое количество наночастиц магнетита Fe $_3$ O $_4$ .

Наночастицы  $\alpha$ -Fe $^0$  могут быть использованы в технологиях получения функциональных наноматериалов для защиты окружающей среды в качестве восстановителей загрязнителей до нетоксичных соединений. В свою очередь, наночастицы Fe $_3$ O $_4$ , обладающие более выраженными магнитными свойствами, могут найти применение в области биомедицины (магнитно-резонансная томография, управляемая локальная гипертермия опухолей, биосенсоры, маркеры биомолекул, биосепарация и т.д.).

Благодарность. Автор выражает признательность научным руководителям в.н.с., к.х.н. Александровой Валентине Андреевне и г.н.с., д.х.н. Бондаренко Галине Николаевне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alexandrova V.A., Shirokova L.N., Revina A.A. Carboxymethyl chitin as a matrix for composites with iron nanoparticles // Polym. Sci. B 2010. V. 52. № 9–10. P. 621.

### **БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ**

Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Яковлева Н.М.

Петрозаводский государственный университет, г.Петрозаводск, Россия

shulga.alisa@gmail.com

Международный стандарт ИСО 5832 устанавливает требования к характеристикам сплавов или металлов, предназначенных для хирургических имплантатов. Так, например, достаточно широко используется титан, поскольку он имеет ряд преимуществ, таких как высокая биосовместимость, хорошая коррозионная стойкость, биоинертность, немагнитность, низкая теплопроводность, малый коэффициент линейного расширения, практическое отсутствие токсичности, относительно меньший, по сравнению со сталью, удельный вес. Также разрешены для изготовления в качестве имплантатов сплавы титана Ti6Al7Nb и Ti6Al4V. В восстановительной хирургии используются Ta и Nb, в связи с их абсолютной биосовместимости. На сегодняшний день остается нерешенным ряд проблем имплантологии, связанных с возможными разрушениями имплантата из-за недостаточной прочности. Для решения этих проблем и проблем остеоинтеграции, предлагается модификация поверхности имплантатов [1]. Одним из перспективных методов модификации имплантата, является наноструктурное анодирование (или наноанодирование), приводящее к формированию на поверхности металла оксидного слоя, из которого изготовлен имплантат [2]. Поскольку, одним из основных требований, предъявляемых к имплантатам, является их устойчивость при длительном взаимодействии со средой организмом, весьма актуальным является изучение коррозионной стойкости металлов и сплавов.

Целью данной работы являлось обобщение результатов получения анодно-оксидных покрытий (АОП) методом наноанодирования различных металлов и сплавов и оценке их биосовместимости путем измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) в физиологическом растворе.

Формирование АОП проводилось анодированием образцов Al, Ta, Nb, Ti и сплава Ti-Al в растворяющем оксид электролитах при комнатной температуре. В процессе роста АОП регистрировались кинетические зависимости  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$  с помощью электронных цифровых самописцев потенциостат/гальваностат IPC и Эрбий 7115. Изучение строения поверхности оксидных пленок проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV, а также атомной силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (ОАО «НТ МДТ»). Сравнительное изучение биосовместимости наноструктурированных АОП проводилось путем измерения временной зависимости ПРЦ при выдержке в физиологическом растворе Рингер-Локка. Были исследованы образцы до и после наноанодирования.

Как следует из рисунка 1, ход кинетических зависимостей для всех исследуемых образцов типичен для формирования самоорганизованных наноструктурированных и нанотрубчатых АОП.

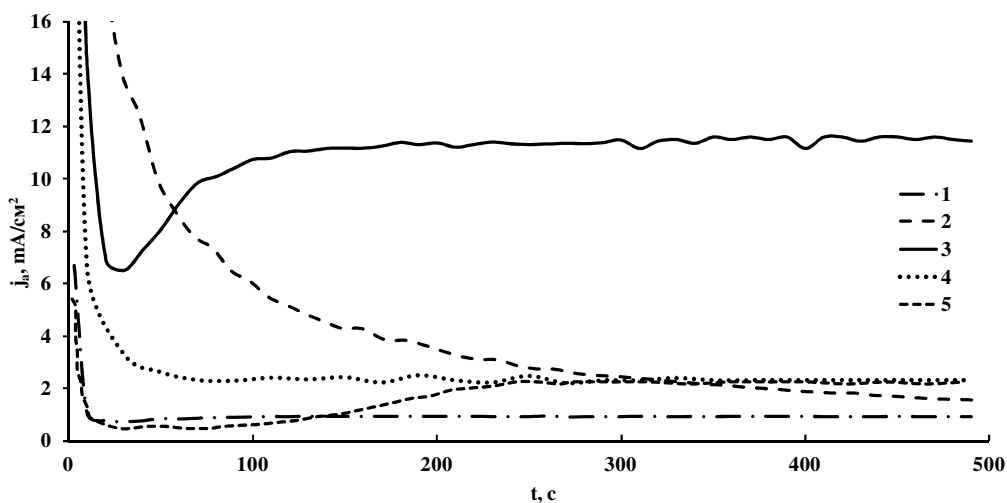


Рисунок 1 - Зависимость плотности тока от времени анодирования: 1- Nb в электролите 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1%HF, U<sub>a</sub>=20В, t<sub>a</sub>= 1ч. 2 - Ta в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.2 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, U<sub>a</sub>=40В, t<sub>a</sub>= 20 мин, скорость роста напряжения 1В/с. 3 - Ti в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.25% NH<sub>4</sub>F, ВСП, U<sub>a</sub>=60В, t<sub>a</sub>= 23 ч. 4 - Ti-Al в электролите 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.15%HF, U<sub>a</sub>= 20В, t<sub>a</sub>= 20 мин. 5 - Al в электролите 3% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> U<sub>a</sub>=40В, t<sub>a</sub>= 2ч.

Выполненные микроскопические исследования строения поверхности образцов показали, что при анодировании Al, Ta, Nb, Ti и Ti-Al имеет место образование нанопористых оксидных пленок. При анодировании тантала в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.2M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> формируется оксидный слой, содержащий регулярные поры с диаметрами от 20 до 50 нм. При анодировании образцов титана в электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.25% NH<sub>4</sub>F, образуется нанотрубчатый АОП с диаметрами трубок порядка 90 нм и слабой адгезией к металлической подложке.

На следующем этапе, проводилась оценка коррозионных свойств АОП на исследуемых образцах, поскольку изменение ПРЦ с течением времени свидетельствует о происходящих изменениях на поверхности образца (образование пассивного слоя и/или его разрушение) или их отсутствии, т.е. невосприимчивости к воздействию среды.

Путем измерения временных зависимостей ПРЦ было установлено, что для неанодированных образцов Ta, Nb, Ti, Ti-Al равновесные значения ПРЦ крайне незначительно отличаются от нуля, что свидетельствует о хорошей биосовместимости образцов.

Показано, что равновесное значение ПРЦ для алюминия много меньше, чем для других металлов. Что свидетельствует о большей коррозионной активности алюминия. Однако после нанесения оксидной пленки на Al, наблюдается уменьшение коррозионной активности. Для остальных исследуемых анодированных образцов в процессе испытаний коррозионных разрушений не наблюдалось.

Таким образом, показано, что при анодировании в особых условиях Ta, Nb, Ti-Al и Al формируется устойчивая наноструктурированная АОП с достаточно хорошей биосовместимостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lee K. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys / K. Lee, H.-C. Choe, B.-H. Kim, Y.-M. Ko // Surface & Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. 267–270.
2. Wang N. Study on the Anticorrosion, Biocompatibility, and Osteoinductivity of Tantalum Decorated with Tantalum Oxide Nanotube Array Films / N. Wang, H. Li, J. Wang, S. Chen, Y. Ma, Z. Zhang // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 4516–4523.



Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"  
Секция 6. Редкие и драгоценные металлы, высокочистые вещества.

**СЕКЦИЯ 6. РЕДКИЕ И ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ, ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.**

**ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СПЛАВОВ РЗМ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ**

Шумкин С.С.<sup>1</sup>, Кучумов В.А.<sup>1</sup>, Дормидонтов А.Г.<sup>1</sup>, Волобуев О.И.<sup>2</sup>, Ухорская В.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Спецмагнит», г. Москва, Дмитровское ш., 58

[s-magnet@mail.ru](mailto:s-magnet@mail.ru)

<sup>2</sup>ГК «Скайград», МО, г. Юбилейный, ул. Пионерская, д.1/4

[post@sky-grad.ru](mailto:post@sky-grad.ru)

Необходимость контроля химического состава исходных материалов – металлов Nd, Sm, Tb, Pr, Dy, Gd и др., а также сплавов РЗМ с переходными металлами при производстве постоянных магнитов, очевидна. С этой целью ОАО «Спецмагнит» совместно с Группой Компаний «Скайград» разработали новый спектрометр «СКАЙ-МСА-МП».

Спектрометр «СКАЙ-МСА-МП» собран по оптической схеме Пашена-Рунге на едином чугунном оптическом основании для диапазона 350-450 нм с фокусом 500 мм и решеткой 3600 штр/мм. В качестве источника возбуждения эмиссионных спектров атомов и ионов применен микроволновый электродный емкостной разряд (частота – 2450 МГц, мощность – 1,5 кВт) [1]. В качестве детекторов излучения применены 12 линейных пзс TDS 1304 DG фирмы Toshiba и адаптированное программное обеспечение.

На спектрометре «СКАЙ-МСА-МП» разработаны и внедрены в производство высокочувствительные методики примесного анализа состава чистых металлов Nd и Sm, а также методики анализа компонентного состава сплавов КС37, КС25ДЦ и НмБ с погрешностью измерений до 2 % отн. для разных элементов. Пределы обнаружения редкоземельных примесей в Nd и Sm составляют 0,005 % м.д., а для Fe, Cu, Ca и Mg – 0,002 % м.д.

Для повышения надежности проведения измерений и снижения пределов обнаружения в РЗМ применен метод сложения нескольких (5-20) аналитических линий.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Kuchumov, Yu.I. Korovin, V.V. Druzhencov, Spectral characteristics of the capacitively coupled microwave of atmospheric pressure, IV International Workshop, Microwave discharges: Fundamentals and applications, Yanus, p. 229-234, Moscow, 2001

**СЕКЦИЯ 7. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ. ЗЕЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.**

### BIOTECHNOLOGY OF WASTEWATER TREATMENT

Zinikovskaia I. <sup>1,2</sup>, Cepoi L. <sup>3</sup>, Frontasyeva M. V. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

<sup>2</sup>The Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova; <sup>3</sup>Institute of Microbiology and Biotechnology of the Academy of Science of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova  
zinikovskaia@mail.ru

Cyanobacteria and microalgae are of particular interest in the development of new materials for metal removal from wastewater. Being aquatic organisms, they have formed efficient mechanisms of tolerance to heavy metals present in the environment. These include primarily their ability of sorption on the surface and penetration into the cell – formation of metal-proteins, metal-lipids, metal-polysaccharide complexes, which ensure an essential decrease of toxicity level. Cyanobacteria play an important role in the treatment of wastewater containing heavy metals in concentrations below 100 mg/L, thus traditional techniques at this concentration are costly and not profitable. The purpose of the present work was to study nickel and chromium uptake by cyanobacteria *Nostoc linckia* and *Spirulina platensis* from chemically complex wastewater of the galvanic enterprise in the process of water recycling

An important step in the study of metal biosorption is determination of the optimal time required for biomass to bind the maximum amount of metal ions. The saturation of the nickel and chromium removal capacity of *Nostoc linckia* was achieved within the first 15 min in the wastewaters and it does not change further on (Fig. 1, Fig. 2). Rapid uptake of nickel and chromium ions in the first 15 min might be attributed to freely available binding sites on the cyanobacteria cell wall, after it achieved the equilibrium due to their saturation [1].

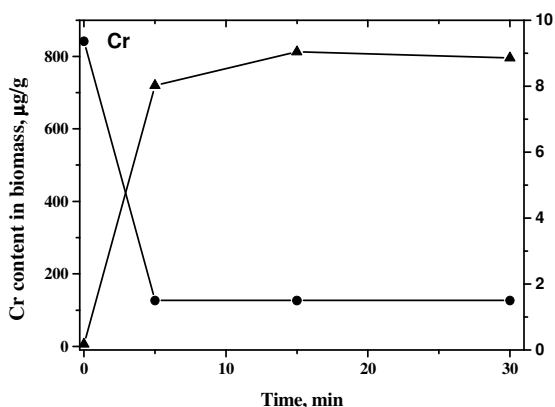


Fig.1. Chromium content in *Nostoc linckia* biomass and in the wastewater versus the contact time

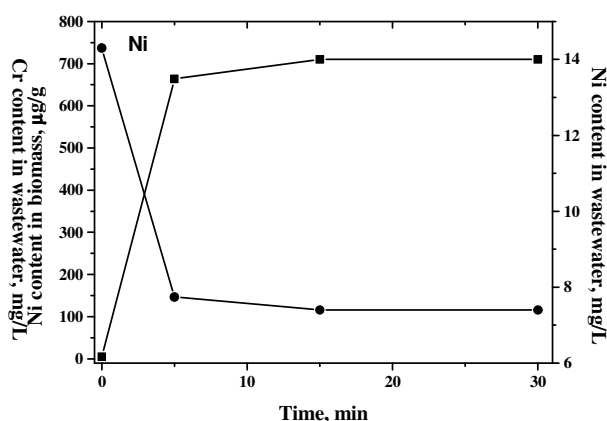


Fig. 2 Nickel content in *Nostoc linckia* biomass and in the wastewater versus the contact time

In case of wastewater containing chromium a large variety of elements were adsorbed from wastewater. Data for Fe, Ni, and Zn are presented in Table 1 after 30 min *Nostoc linckia* biomass accumulates the amount of iron and zinc that exceeds their concentrations in the control biomass samples by a factor of 6 and 8, respectively. Nickel content in biomass after interaction with Cr-containing wastewater increases sixty fold [1].

During one hour 90% of chromium was removed from wastewater by *Spirulina platensis* biomass (Fig. 3). In the case of the wastewater containing nickel after 1 h of reaction 66% of nickel was removed (Fig.4).

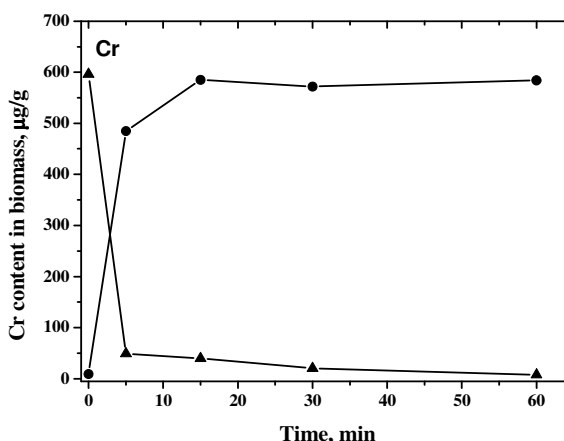


Fig. 3. Chromium content in *Spirulina platensis* biomass and in the wastewater versus the contact time

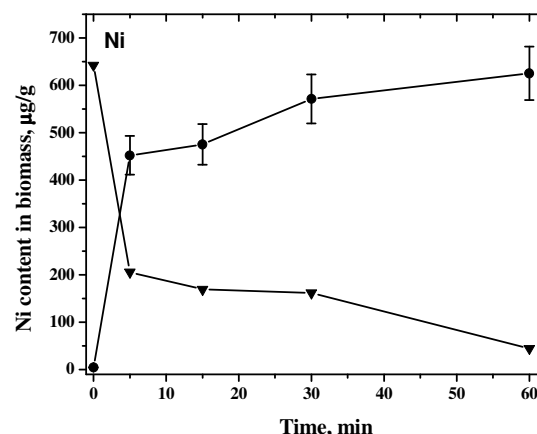


Fig. 4. Nickel content in *Spirulina platensis* biomass and in the wastewater versus the contact time

The higher removal of chromium can be explained (i) by its lower than nickel concentration in the wastewater; (ii) by the presence of other cations in the wastewater, which compete with nickel for binding sites [2].

NAA data showed that besides nickel a high amount of iron, zinc, and barium was accumulated by the biomass from the wastewater containing nickel. After 1 h of interaction the spirulina biomass accumulated the amount of iron and barium that exceeds their concentrations in the control biomass by a factor of 2 and zinc by a factor of 1.5. In the Cr-loaded biomass the concentration of iron increased twice and of nickel 45 times in comparison with the native biomass.

FT-IR analysis Cr-loaded biomass showed that decrease in the intensity of the adsorption bands of OH, NH<sub>2</sub>, P=O and C=O groups likewise indicates their interaction with chromium ions. In Ni-loaded biomass the main role in metals binding belongs to OH and NHC(O)amid groups [1, 2].

#### REFERENCES

- Zinicovscaia I., Cepoi L., Valuta A., Rudi L., Culicov O.A., Frontasyeva M.V., Kirkesali E.I., Pavlov S.S., Mitina T. J Materl Sci Eng B, 2014, 4(8), 242-247.
- Zinicovscaia I., Cepoi L., Chiriac T., Rudi L., Culicov O. A., Frontasyeva M. V., Pavlov S., Kirkesali E., Gundorina S., Mitina T., Akshintsev A., Rodlovskaya E. Accepted by Desal. Water Treat., 2015.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ МОЛИБДЕНОМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КЕСТЕРИТОВ $Cu_{1.7}Zn_{1.1}Sn_{0.9}S_4$ И $Cu_{1.7}Zn_{1.1}Sn_{0.9}Se_4$ , ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Гапанович М.В.<sup>1</sup>, Седловец Д.М.<sup>2</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем технологии микрoэлектроники и особочистых материалов РАН, г. Черноголовка, Россия

gmw@icp.ac.ru

В настоящее время в мире наиболее распространенными являются солнечные батареи на основе кристаллического кремния [1]. Однако данная технология практически достигла своего предела, поэтому активно изучаются возможности замены кристаллического кремния другими материалами, одним из которых являются пленки на основе кестеритов

$Cu_{2-x}Zn_2-ySnyS(Se)_4$  (CZTS). Этот материал сравнительно экологически чист и при этом перспективно дешевый. Однако КПД создаваемых в настоящее время батарей на основе кестеритов значительно ниже теоретически возможного, что обусловлено сложностью синтеза образцов заданного состава. Поскольку наиболее распространенными методами синтеза кестеритных пленок являются методы вакуумного напыления прекурсоров на подложки стекло/Мо с последующим отжигом в активной атмосфере (S/Se) [2, 3, 4], важной представляется проблема т.н. «паразитного легирования», при которой происходит образование халькогенидов молибдена и растворение их в кестеритной решетке. Такие фазы наблюдались в ряде работ [5, 6, 7] методом рамановской спектроскопии, однако их количественное содержание остается неясным.

Кроме того, систематических исследований влияния халькогенидов молибдена на свойства CZTS в мировой литературе мало.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены образцы кестеритов состава  $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  и  $\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_4$ , легированные молибденом в диапазоне 0 – 0.5 мол. %, методом РФА и рамановской спектроскопии исследован их фазовый состав и кристаллическая структура.

Ввиду того, что реакция между цинком и серой носит взрывообразный характер, прямой синтез таких кестеритов из элементов затруднен и осуществлялся в несколько этапов.

На рис.1 приведены рамановские спектры синтезированных образцов:

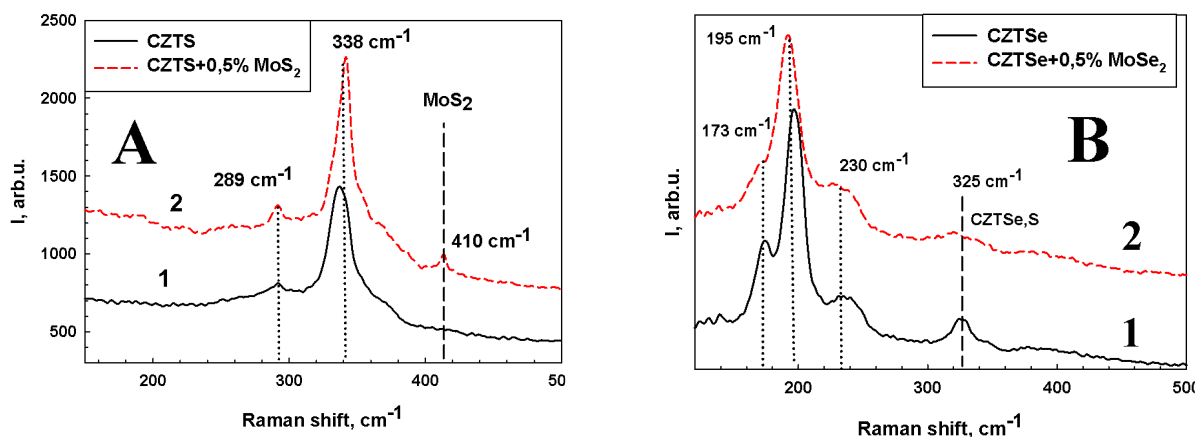


Рисунок 1 - Данные рамановской спектроскопии

A1 - CZTS

A2 - CZTS + 0.5% MoS<sub>2</sub>

B1 - CZTSe

B2 - CZTSe + 0.5% MoSe<sub>2</sub>

Из данных спектров видно, что исходные образцы однофазны [8, 9, 10]. Однако в спектрах CZTSe присутствуют слабые линии с максимумом около 325 см<sup>-1</sup>, характерные для кестеритов состава  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_4\text{-xS}_x$  [11]. По-видимому, использованный нами селенид цинка содержит примесь ZnS, что в итоге приводит к образованию кестеритной фазы смешанного состава. Этот факт надо учесть в дальнейшей работе. При легировании CZTS сульфидом молибдена в концентрации 0.5 мол.% на рамановском спектре наблюдается возникновение слабой линии с максимумом около 410 см<sup>-1</sup> [8,10], характерной для данного соединения. Тогда как в образцах CZTSe+0.5% MoSe<sub>2</sub>, линий, характерных для селенида молибдена (максимум около 240 см<sup>-1</sup>) [9,10], не наблюдается. По-видимому, метод рамановской спектроскопии недостаточно чувствителен для определения примеси MoSe<sub>2</sub> в данном диапазоне концентраций. Параметры кристаллической решетки полученных образцов, определенные методом РФА (Cu-Kα) приведены в табл.1:

Таблица 1 - Параметры кристаллической решетки синтезированных образцов.

Образец	Тип решетки	Параметры решетки, Å
MoS <sub>2</sub>	Ромбоэдрическая, R3m/mmc	a=3.164 c=18.427 V=159.744
MoSe <sub>2</sub>	Гексагональная, P63/mmc	a=3.291 c=12.934 V=121.284
$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$	Тетрагональная, I-42m	a=5.437 c=10.855 V=320.902
$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4+0.5\% \text{MoS}_2$	Тетрагональная, I-42m	a=5.438 c=10.850 V=320.892
$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_4$	Тетрагональная, I-42m	a=5.671 c=11.300 V=363.433
$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_4+0.5\% \text{MoSe}_2$	Тетрагональная, I-42m	a=5.657 c=11.243 V=359.610

Из таблицы видно, что при введении 0,5 мол. % халькогенидов молибдена параметры кристаллической решетки кестеритов меняются незначительно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-48-03594 р\_центр\_а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Robert W. Miles et al. // *Materials Today*. 2006. V.10. № 11. P.20-27.
2. David B. Mitzi et al. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2011. V. 95. P. 1421–1436
3. O. Volobujeva et al. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. V. 70. P.567–570.
4. H. Nozaki et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 524. P. 22– 25.
5. Wei Li et al. // *Materials Letters*. 2014. V.130. PP. 87-90
6. Huesong Yin et al. // *Solar Energy Material and Solar Cells*. 2015. V.134. PP.389-394
7. Francesco Biccari et al. // *Energy Procedia*. 2011. V.10. PP. 187-191.
8. P.A. Fernandes et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 7600– 7606.
9. M. Ganchev et al. // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 7394–7398.
10. M. Grossberg et al. // *Thin Solid Films*. 2011. V. 519. P. 7403–7406
11. Akira Nagaoka et al.. // *Journal of CrystalGrowth*. 2014. V.386. PP. 204–207.

#### ПОРОДНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Лончаков С.А.,<sup>1</sup> Лончакова О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, <sup>2</sup>Чита

[la-chita@mail.ru](mailto:la-chita@mail.ru)

«Греческое слово «Этнос» имеет ... много значений ... мы выбрали одно «вид», «порода», подразумевается – людей ... нас интересует ... общее... Противопоставление «мы - они» характерно для всех стран и народов». Так рассуждал Гений Л. Гумилева о двойственной «породной» составляющей сути человеческого и Биострома, экосистемы физических взаимодействий Земли. В тезисах представлен гносеологический подход к состояниям жизни с позиций междисциплинарности.

Авторы в качестве свойств исследуемой Общности в модельном ряде Дага1 (Рис.1, 2) выделяют существование экологических пределов применения (состояний вживаемости и отторжения) материальных и временных совокупностей. В работе выделен объект исследования - начальные условия для образования породной визуализации «Мы – они» Общности. В качестве инструментария авторы применяют две характеристики социумов Общности или характеристики симметрий времени в двух проекциях, распределенных по структурам:

а) в радиальных совокупностях, стратах. Обладают свойствами рамок активности (РА), формируют виды («Биостром», «Люди - Этнос», «Предприятие», «Товары») и стадии (фазы) развития «Общности» (идея, организация, дробление, структурирование);

б) в линейных. Так авторы визуализируют стрелу времени как векторно расширяющуюся, конически оформленную емкость событий, начало движения, которой происходит от первовзрыва Земли (Прото), точки «0» до бесконечности: 0→+∞ (при высоте материализации взрыва - Н).

Такая структура отцентрировано затухающих лучей2 может быть представлена первичным и последующими выбросами вещества Прото с ртутьсодержащими соединениями «Hg2 - (- Hg- Hg-) - H2O - Hg 2+» (Птуни) (Рис. 3). Птуни как партнер – унисон обладает свойствами общего растворителя и подложки, способностью к образованию и удержанию конденсатов по фазовым зонам и переходам. Так формируется зональность экологического равновесия – большие и малые кругообороты партнеров-унисонов в природе Земли, создается породное состояние «Мы - они». Линии раздела фаз в модели «Общность» могут быть представлены двойными рядами соединенных в кольца, трехмерных кристаллохимических молекул Птуни. Элементы рядов колец характеризуются анизотропностью и образованием слоистости противоположенных, но не равносильных зарядов, расположенных на внешних (З.Вш.) и подвнутренних (З.Вн.) областях границ фаз.

«Упорядоченные кольца» Птуни должны повышать степень своей концентрации при переходе от нижних воздушных сфер Земли к верхним и от верхних уровней рек, озер, морей, океанов и подземных вод к нижним. Так авторы по

<sup>1</sup> Даг – слово, образованное от основы «Да», но имеющее более твердое смысловое звучание (придумал, но не записал Бельченков Г. (преподаватель Веб - Академии г. Москва).

<sup>2</sup> Количество лучей зависит от числа переломов при взрыве Прото.

видам Дага «Общность» рассматривают образование сопряжения как игру поляритонов «частица – подложка удержания и отражения – волна» в состоянии пространственно-временных взаимодействий.

Таким образом, наблюдается залипание структуры флюидов, образование замков и волнообразных структур партнера, соответствующих симметричному полевому наложению зарядов, расположенных на внешних и подвнутренних областях границ фаз. Обобщенные протоны переходят через приграничные уровни, перемещаются по взаимно наложенным межмолекулярным связям, способствуют межфазовой полимеризации. Конденсат на границах фаз Земли стратифицирует возникновение слоистого волнообразного пространства жидких кристаллов (СЖК), которые развиваются в РА. Происходит накопление контактов между вещным, образуются дополнительные фазовые видовые и внутривидовые границы в совокупностях Дага при:

1. Электромагнитных взаимодействиях в местах разломов Земли;
2. Выбросах от тектонического движения коры планеты;
3. Падении метеоритов;

4. Более поздних изменениях Биострома, под воздействием не всегда породного – человеческих усилий, особенно активных форм массового овеществленного труда.

СЖК может разворачиваться под влиянием климатических факторов, электромагнитное поле преломляется. Так, географически формируются стабильные режимы - состояния, периодически замедляющие или повышающие скорости естественного «растекания жизни» в зависимости от теплового и светового потоков, концентрации вещного. Планета «дышит и смотрит».

Таким образом, авторами исследования предположено, что ансамбли Земли - кристаллохимические молекулы Птуни, в РА центрировано расположенные соединения. Начало пучка - расплав корешка в ядре планеты, ножки – носители тела, связанные с началом «0» через перворазломы Земли. На ножках – массивные, с низкой сцепляемостью по подуровням, кольца наросты, возникающие на изменении фаз-сред. Как выглядит собственно тело? Струны или пучки полевых комбинаций «Общности», соединяющие центры Земли, направленные в пространство в обрамлении кольцевых пространственных образований слоистости на уровнях перерождения фазовых сред.

Конечно, теперь мы можем несколько приблизиться к пониманию:

1. Породного в противостоянии «Мы и они», как к закономерному поддержанию определенной длины активности события или длины волны растекания жизни не только в социально-общественном, но и в материально-вещественном планах. Такие состояния закрепляются фазовыми временными границами, описываемыми двумя характеристиками Общности или по-другому, создают экологические временные пределы для существования форм событий (возможность определения состояния экологии времени).

2. Необходимости соблюдения позиций кругооборота партнера-унисона как в природных Биостромных сферах Земли, так и при формировании перспективных инновационных схем создания-распространения-утилизации материалов и других продуктов человеческих взаимодействий в Общности.

Все перечисленное достаточно важно для практического использования при формировании инновационной глобальной Зеленой экономики. Система сопряжения усилий и взаимодействий нашей планеты сформирована равновесием начальных условий в рамках предельной активности свойств зарождения нашей планеты.

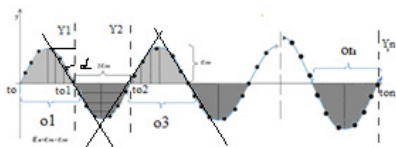


Рисунок 1 - РА в Даге в осях ХУ

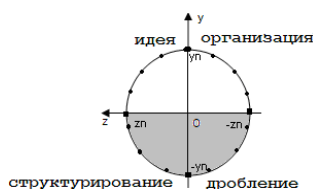


Рисунок 2 - Даг в осях УЗ

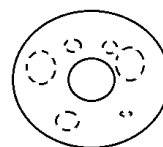


Рисунок 3 - Разрез Птуни на уровне выхода ножки из колец наростов



## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУЛЬФУРИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ $\text{MoS}_2$ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК CZTS

Ракитин В.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
domi-tyan@yandex.ru

Применение четверных соединений меди состава  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) в качестве поглощающих слоев в ТЭС является достаточно перспективным и актуальным в настоящее время. Однако КПД лабораторных образцов таких солнечных преобразователей (~10%) все еще заметно ниже теоретически возможного (32%) [1]. Причины это до конца не выяснены. Возможно, это связано с проблемами синтеза однофазных образцов с заданными свойствами, а также наличие вторичных фаз в образце. Известно [3] также, что в процессе образования конечной пленки CZTS(Se) наряду с основной фазой может образовываться вторичная фаза сульфида молибдена на границе  $\text{Mo}/\text{CZTSe}$ . До конца не установлено, как влияет содержание этой фазы на оптические и электрофизические свойства поглощающих слоев [2, 3, 4].

В данной работе исследовано влияние условий отжига на формирование примесной фазы сульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  и фоточувствительность получаемых тонких пленок кестеритов  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$ .

Синтез пленок состава  $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.85}\text{S}_4$  проводился методом PVD с последующей стадией сульфуризации. В качестве прекурсоров использовались интерметаллиды  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  и металлический Zn. Напыление прекурсоров проводилось методом термического испарения (остаточное давление  $1 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст.). Последующая стадия сульфуризации осуществлялась в трехзонной печи в предварительно вакуумированной ( $p=1 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст) кварцевой трубке ( $V=150$  см<sup>3</sup>) с разным содержанием серы в реакторе ( $m=5 \div 100$  мг) двумя различными способами. В методе 1  $T_2=550$  °C, тогда как температура боковых зон варьировалась от 150 до 250 °C. Сера находилась в боковых зонах. В методе 2 температура центральной зоны поддерживалась равной  $T_2=550$  °C, а температура боковых зон была  $T_1=T_3=800$  °C. Сера находилась в центральной зоне. Фазовый состав полученных пленок исследовался методами РФА (ДРОН-4, излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ) и рамановской спектроскопии (Bruker Senterra micro-Raman system, излучение 532 нм). Фоточувствительность синтезированных образцов изучалась методом фотоэлектрохимических ячеек (ПЕЯ) [5] с применением электролита 0.1 М  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . В качестве источника света использовалась ртутная дуговая лампа (mercury arc lamp), свечение которой в УФ- и ИК-областях было уменьшено при помощи светофильтров,  $p=100$  мВт/см<sup>2</sup>.

На Рис. 1 приведены данные КР-спектроскопии для образцов, синтезированных методом 1. Из рисунка видно, что данный способ отжига позволяет получить кестеритную фазу (338 см<sup>-1</sup> и 289 см<sup>-1</sup>) без паразитной фазы сульфида молиб-

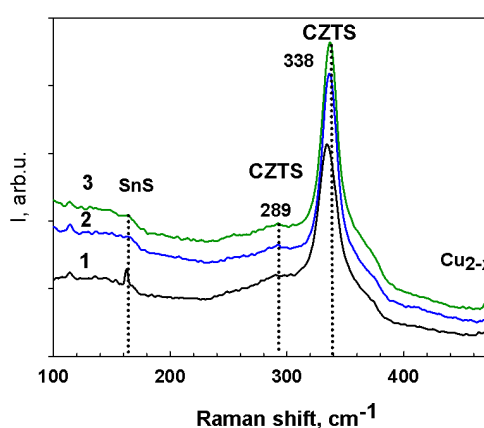


Рисунок 1 - КР-спектры образцов, полученных методом 1: 1 - 60 мин,  $T_1=T_3=250$  °C; 2 - 30 мин,  $T_1=T_3=250$  °C; 3 - 30 мин,  $T_1=T_3=150$  °C

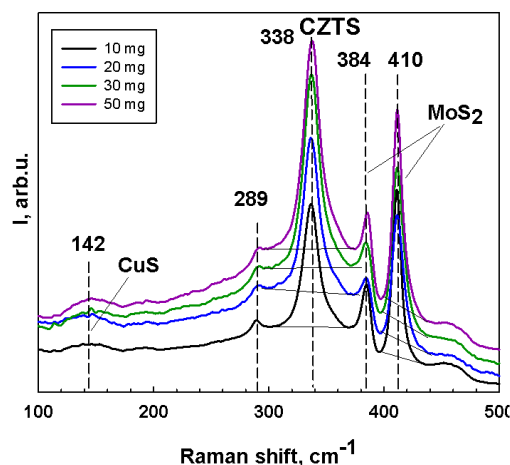


Рисунок 2 - КР-спектры образцов, полученных методом 2: 1 - 10 мг; 2 - 20 мг; 3 - 30 мг; 4 - 50 мг

дена. Однако фоточувствительность таких образцов была невысокая.

Для исследования влияния условий отжига на формирования этой фазы, был применен метод 2 с изменением температурного режима и количества серы в реакторе. Данные РФА для образцов, синтезированных методом 2, показали, что при малых (5-20 мг) массах серы в реакторе образцы однофазны, однако при увеличении ее количества (более 20 мг) в пленках уже появляется фаза MoS<sub>2</sub>. Анализ состава данных образцов методом рамановской спектроскопии (Рис. 2) показал, что все полученные пленки состоят из кестеритной фазы (338 см<sup>-1</sup> и 289 см<sup>-1</sup>), однако во всех образцах присутствует

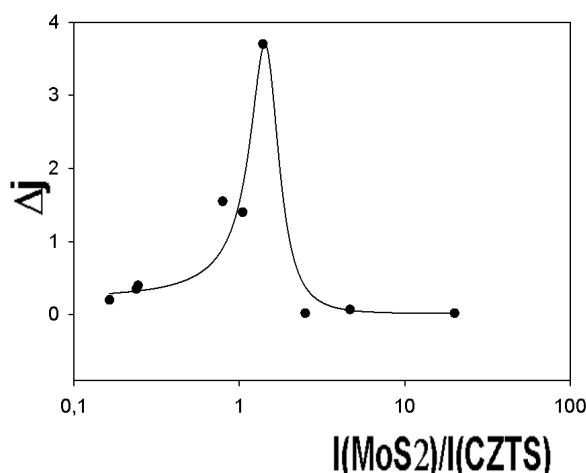


Рисунок 3 - Зависимость амплитуды фототока от содержания сульфида молибдена в образце.

вторичная фаза сульфида молибдена (410 см<sup>-1</sup> и 384 см<sup>-1</sup>). Отметим, что при методе синтеза 2 не наблюдается зависимости между массой серы в реакторе и количеством образующегося сульфида молибдена.

Однако была найдена корреляция между фототоком и приведенной интенсивностью основной линии MoS<sub>2</sub>. Данные PEC в условиях импульсного освещения показали, что практически для всех образцов наблюдалось увеличение плотности тока при включении света, что говорит о существенной роли фазы MoS<sub>2</sub> в формировании фоточувствительности пленок CZTS. Для нескольких серий образцов график зависимости возрастания фототока (среднее значение  $j_{\text{light}} - j_{\text{dark}}$  при  $E=800$  mV) от приведенной интенсивности основной линии MoS<sub>2</sub> на КР-спектрах (Рис. 3). Из рисунка видно, что данная зависимость имеет максимум. Полученный результат согласуется с результатом [6], где при теоретическом рассмотрении влияния дополнительного слоя MoS<sub>2</sub> на характеристики солнечного преобразователя предсказывался максимум.

Таким образом, образование значительных количеств MoS<sub>2</sub>, как и предполагалось, обусловлено высокой температурой в зоне реакции и насыщенной атмосферы серы уже при  $m(\text{S})=5$  mg, реализуемой при синтезе методом 2. Находясь в таком режиме отжига, скорость реакции образования вторичной фазы сульфида молибдена, по-видимому, уже не лимитируется парциальным давлением паров серы в реакторе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты № 13-08-00617 и 14-48-03594.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Das, L. Damodare. Materials Chemistry and Physics, 1998, 56, 48 -55.
2. W. Li et al. Materials Letters, 2014, 130, 87-90.
3. J. Iijina et al. Journal of Crystal Growth, 2013, 236-240.
4. M.P. Suryawanshi et al. Solar Energy, 2014, 110, 221-230.
5. S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.V. Moholkar et al. Electrochimica Acta, 2010, 55, 4057-4061.
6. P. Chelvanathan et al. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51, 10NC32.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Реутов В.А., Лим Л.А., Заболотная А.М., Прищенко Н.А., Ануфриев А.В., Федорец А.В.

ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия

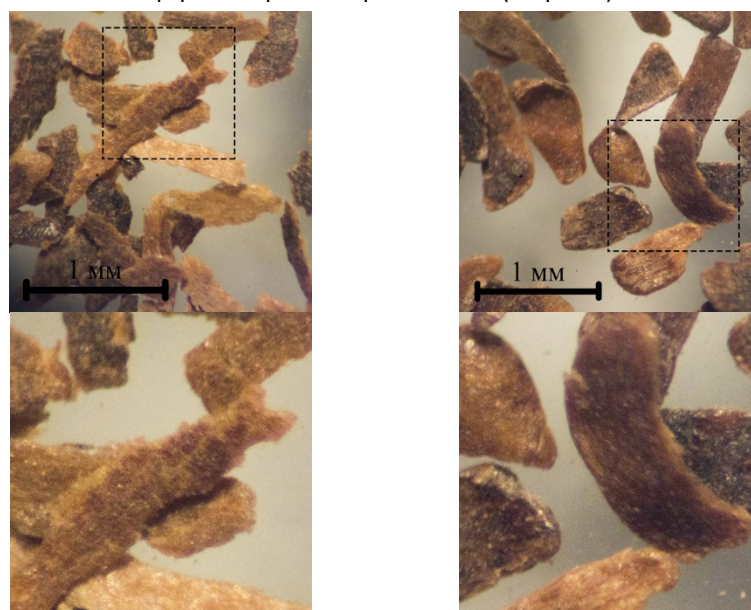
e-mail: [lim.la@dvfu.ru](mailto:lim.la@dvfu.ru), [zabolotnaya.am@dvfu.ru](mailto:zabolotnaya.am@dvfu.ru)

Древесно-полимерными композитами (ДПК) называют материалы, состоящие из полимерной матрицы и наполнителя растительного происхождения. В последние годы наблюдается значительный рост интереса к ДПК на основе термопластичных полимеров [1, 2]. Композиты на основе термопластов с наполнителем растительного происхождения не только позволяют уменьшить материалоемкость по сырью из невозобновляемых источников (синтетический полимер), вовлечь в хозяйственный оборот ранее неиспользовавшиеся ресурсы (отходы древесины, сельскохозяйственные отходы однолетних растений), но и получить продукт с большой добавленной стоимостью, гармонично сочетающим все лучшие свойства натуральной деревянной доски и пластика [3].

Древесно-полимерный композит является перспективным материалом для применения в различных областях и интересным объектом для изучения взаимодействия матрица – наполнитель вследствие того, что многие растительные наполнители проявляют эффект армирования целлюлозными волокнами. Получение и исследование свойств композитов на основе растительного сырья и термопластичных полимеров является актуальной задачей не только с целью расширения сырьевой базы для производства ДПК, но и исследования влияния структуры поверхности, состава наполнителя, процессов переработки и свойств термопластичной матрицы на свойства композита. С этой точки зрения интересным объектом является лужга (шелуха) гречихи, которая является доступным, дешевым сырьем, характеризующимся стабильными размерно-составными свойствами, наличием природных гидрофобизаторов, низкой естественной влажностью и воспламеняемостью.

Нами получены композиты на основе линейного полиэтилена высокой плотности с измельченной шелухой гречихи (ШГ) методом смешения в расплаве в лабораторном двухшнековом экструдере Thermo Scientific Process 11, с параллельными шнеками (L/D 40) с соосным вращением. Формование образцов для испытаний (лопатка типа В, размеры – 75×5×2 мм в соответствии с ISO527-2-1BA) производили при помощи вертикальной литьевой микромашины HAAKE MiniJet II. Прочность на разрыв и модуль упругости определяли на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-X 10 kN. Для измельчения ШГ использовали лабораторную электрическую мельницу-ступку Pulverisette 2 и лабораторную роторную ножевую мельницу Pulverisette 14. Измельченный материал рассеиванием на наборе сит делили на три фракции: менее 160, 160-315, 315-500 мкм.

Методом оптической микроскопии установлено, что частицы ШГ одинаковых по размерам фракций, полученных разными методами, отличаются по форме и строению краевой зоны (см. рис. 1).



Тип А

Тип Б

Рисунок 1 – Фракция 315-500 мкм шелухи гречихи, измельченной в мельнице-ступке (Тип А) и при помощи роторной ножевой мельницы (Тип Б)

Для полученных образцов измерены модуль упругости и предел прочности при растяжении (20 °С, скорость испытания 10 мм/мин) согласно [4] (см. табл. 1).

При этом модуль упругости образцов с наполнением типов А и Б увеличивался, а предел прочности при растяжении уменьшался согласованно со степенью наполнения, но численные значения измеренных параметров отличались: для образцов типа В падение и модуля упругости, и предела прочности при растяжении значительное (до двух раз). Интересно отметить, что механические свойства композита с наполнением типа А сопоставимы с таковыми для коммерческих образцов с наполнением древесной мукой [5], при том, что для получения композита не использовались аппреты, компатибилизаторы и прочие процессинговые добавки.

Таблица 1 – Результаты определения физико-механических свойств

Размер частиц наполнителя, мкм	Степень наполнения, % масс	Предел прочности при растяжении $\sigma$ , МПа		Модуль упругости E, ГПа	
		Тип А	Тип Б	Тип А	Тип Б
Менее 160	20	19,00	11,47	1,094	0,463
	40	17,80	11,37	1,254	0,662
	60	12,40	10,07	1,863	1,401
160-315	20	19,75	12,00	1,054	0,388
	40	18,33	11,00	1,138	0,490
	60	14,33	7,68	1,203	0,655
	70		2,83		0,228
315-500	20	21,75	10,60	0,846	0,303
	40	18,50	10,63	1,036	0,735
	60	15,50	8,40	1,151	0,768
	70		4,63		0,533

Таким образом, впервые получен лигноцеллюлозный композиционный материал на основе полиэтилена и шелухи гречихи. Установлено, что более гидрофобный характер шелухи гречихи, по сравнению с древесной мукой, позволяет получить композит с приемлемыми механическими свойствами без использования специальных химических добавок; более развитая структура поверхности частиц наполнителя при прочих равных условиях значительно увеличивает прочность на разрыв и модуль упругости композита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nwabunma, D. Polyolefin composites / ed. by D. Nwabunma, Thein Kyu. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2008. – 603 p.
2. Zini, E. Green composites: an overview / E. Zini, M. Scandola // Polymer Composites. – 2011. – Vol. 32. – P. 1905-1915.
3. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 / O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink, M. Sain // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – P. 1552-1596.
4. ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2014. – 17 p.
5. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – СПб. : НОТ, 2010. – 736 с.

**СЕКЦИЯ 8. КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.**

## **ВЛИЯНИЕ НАНОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ГРАФИТИЗАЦИЮ ТЕРМОСТОЙКИХ АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

Анохин А.С.<sup>1</sup>, Кукуева Е.В.<sup>2</sup>, Стрельникова С.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

alexanderanokhin@yahoo.com

Сверхтвердые композиционные материалы на основе поликристаллического алмаза (PCD) нашли широкое применение, как в металлообрабатывающей промышленности, так и в областях, связанных с разработкой новых месторождений и добычей полезных ископаемых. Наибольшее коммерческое распространение получили двухслойные композиты, синтезированные методом инфильтрации кобальта из твердосплавной подложки в пористый алмазный компакт при давлениях 5,5-8,0 ГПа и температуре 1300-1600°C. Присутствие металлов катализаторов, таких как кобальт, способствует перекристаллизации графита в алмаз, поэтому микроструктура композитов преимущественно характеризуется алмазными зернами, окруженными металлической связкой, в которой сформированы очень мелкие кристаллы алмазов [1,2]. Неравномерное распределение кобальта в алмазном слое композита и его значительное содержание до 10 масс. %, а также более высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) по сравнению с алмазом ограничивают применение таких композитов при температуре выше 400°C из-за деградации микроструктуры, что заметно снижает термостойкость инструмента [3]. Авторы работ [4,5] утверждают, что при повышении температуры эксплуатации алмазного инструмента с кобальтовой связкой до 700°C происходит катастрофический износ режущей кромки, а при 800°C зафиксировано полное разрушение композита. Для решения задачи повышения термостойкости двухслойных композитов PCD с кобальтовой связкой предложены дополнительные методы обработки, например, вытравливание кобальта из приповерхностных слоев спеченного алмазного компакта путем воздействия концентрированных фтороводородной и азотной кислот.

Повышение термостойкости алмазных композитов также достигают путем введения в состав композита кремния или тугоплавких карбидообразующих металлов (Ti, Zr, Hf, W и Mo). Композиты алмаз-карбид кремния имеют весьма высокую термическую стойкость и сохраняют ее вплоть до температуры 1200°C. При реакционном спекании расплавленный кремний взаимодействует с алмазным зерном с формированием очень прочных пограничных связей Si-C-Si. Так как кремний и карбид кремния не проявляют каталитических свойств, то происходит формирование графитовых микрослоев на границах зерен при спекании [6].

Основной задачей при получении термостойких композитов (TSP) является снижение или полное исключение эффекта графитизации материала при термобарической обработке. Так, целью данной работы является изучение влияния нанокаталитических добавок - нанопорошков металлов и сплавов на графитизацию термостойких алмазных композитов при термобарической обработке.

Исходные порошковые компоненты смешивали при помощи бисерной мельницы в жидкой среде. Навеску алмазной смеси засыпали в металлический стакан и уплотняли вручную. Спекание композитов алмаз-кремний с добавками нанопорошков металлов проводили в камере Тороид-15 с графитовым нагревателем в интервале давлений 6,0 – 8,0 ГПа и температур 1200-1700°C на одноосном гидравлическом прессе с максимальным усилием 2000 т. Камеру Тороид-15 непосредственно перед проведением серии спеканий градуировали по температуре путем введения в камеру термпары хромель-алюмель или платинородий-платинородий. Регистрирование температуры проводили на измерителе Метакон ТРМ10. Калибровку температуры в камерах проводили при давлениях 6,0 и 8,0 ГПа. Для стабилизации температуры внутри контейнера при калибровке осуществляли выдержку температуры в каждой точке. Измерения проводили как при нагревании, так и при охлаждении камеры. Калибровку давления внутри камеры Тороид-15 осуществляли по изменению сопротивления висмута (переход I-II и III-V), а также по изменениям при термобарической обработке кристаллической структуры оксида кремния SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

Анализ распределения частиц по размерам исходных порошков и порошковых смесей проводили на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 Microtec Plus (Fritsch, Германия). Оценку тепловых эффектов и потерю массы образцов проводили методом термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) на термоанализаторе STA449C (NETZSCH, Германия). Анализ микроструктуры образцов проводили на двулучевом растровом электронном микроскопе Cross Beam 1540EsB (Carl Zeiss, Германия) с интегрированной системой анализа структуры, фазового состава и текстуры кристаллических материалов методом дифракции отраженных электронов (EBSD) HKL Channel 5 на базе камеры Nordlys-S. Изображения получали во вторичных и отраженных электронах с использованием детекторов ESB и InLens при

увеличениях до 50000х. Рентгеноспектральный микроанализ образцов проводили на микроскопе Cross Beam 1540EsB (Carl Zeiss, Германия), снабженном системой энергодисперсионного рентгеновского (EDX) спектрального микроанализа INCA Energy 350XT (Oxford Instruments, Великобритания). Определение состава проводилось как для больших участков поверхности, размером 20 × 20 мкм, так и локально, в отдельных точках, с областью генерации сигнала ~ 1мкм. Для расчета количественного состава применялась процедура фр – ZAF коррекции. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD–6000 и Bruker D8 Advance при монохроматизированном излучении CuK $\alpha$  с длиной волны 1.54178Å. Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ICDD–2003

По результатам работы выявлено, что введение нанопорошков металлов, выполняющих функцию катализатора перехода графит-алмаз, снижают графитизацию термостойких алмазных композитов при термобарической обработке.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу Лаборатории №16 ИМЕТ РАН за предоставление нанопорошков для проведения работы и коллективу Лаборатории перспективных материалов ИФВД РАН за проведение термобарических синтезов.

#### Литература

1. Y. Notsu T. Nakajima and N. Kawai Sintering of Diamond With Cobalt // Mat. Res. Bull. – 1977. – 12. – p. 1079-1085.
2. Katzman H Libby WF. Sintered diamond compacts with a cobalt binder // Science. – 1971. – 11. – p. 1132-1134.
3. P. A. Bex G. R. Shafto The Influence of Temperature and Heating Time on PCD Performance // Industrial Diamond Review. – 1984. – С. 128.
4. P. N. Tomlinson N. J. Pipkin, A. Lammer, R. P. Burnand High performance drilling-Syndax3 shows versatility // Industrial Diamond Review. – 1985. – 6. – С. 299.
5. A. S. Osipov N. A. Bondarenko, I. A. Petrusha, V. A. Mechnik Drill bits with thermastable PCD inserts // Diamond Tooling Journal. – 2010. – Т. 3, 2. – С. 31-34
6. Jaworska Lucyna Diamond–Ceramic Bonding Phase Composites for Application in Diamond Tools // Ceramic Materials. – 2011. – Vol. 63, 1. – p. 131-137.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ КАРБИДОВ КРЕМНИЯ И БОРА

Антонова Е.С.

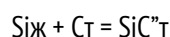
Государственный научный центр РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск, Россия antonovadugina@mail.ru

Реакционно-связанные материалы на основе карбида кремния (РСКК) и карбида бора (РСКБ) за рубежом активно используются в многослойных ударостойких преградах.

Целью данной работы являлась разработка новых легких ударопрочных материалов на основе SiC и композиционного материала в системе SiC – B<sub>4</sub>C из порошков отечественного производства – ОАО «УНИХИМ с ОЗ», г. Екатеринбург.

Составы порошковых смесей на основе SiC и B<sub>4</sub>C выбирались путем варьирования соотношения парциальных долей фракций зерен и соотношения размеров частиц фракций с целью получения максимальной плотности упаковки частиц в заготовке.

Технология реакционного спекания путем взаимодействия расплава и паров кремния с источником углерода (С, B<sub>4</sub>C) при силицировании по реакциям:



позволяет получать в структуре керамики непрерывный карбидный каркас, определяющий эксплуатационные характеристики материала [1, 2]. В качестве добавок для РСКК использовали сажу, для РСКБ – сажу и карбид кремния в количестве 10 мас % [1].

Фазовый анализ исследуемых образцов РСКК показал наличие преимущественно  $\beta$ -SiC и небольшого количества  $\alpha$ -SiC, незначительное количество свободного кремния и следов углерода. Образцы РСКБ состоят из основной фазы карбида кремния  $\beta$ -SiC, сложных соединений B<sub>12</sub>(C,Si,B)<sub>3</sub>, B<sub>12</sub>,97C<sub>2</sub>,88Si<sub>0,35</sub>, карбида бора структуры B<sub>13</sub>C, B<sub>10</sub>C и небольшого количества кремния Si<sub>куб</sub>.

В работе установлено влияние фазового, фракционного состава, дисперсности исходных порошковых смесей и параметров режима силицирования на физико-механические свойства карбидной керамики.

При отношении объемных долей фракций V<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>, равном 0,6, и размеров зерен фракций порошков d<sub>1</sub>/d<sub>2</sub> более 9, была получена керамика на основе РСКК со следующими максимальными характеристиками: кажущаяся плотность 3,11

г/см<sup>3</sup>, предел прочности при статическом изгибе 380 МПа, критический коэффициент интенсивности напряжений 4,9 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость основной фазы 26 ГПа.

Были разработаны и рекомендованы составы шихт на основе порошков карбида бора, содержащие 70 % фракции F 240 и 20-30 % фракции 6У-13, для получения образцов изделий из РСКБ с кажущейся плотностью 2,55 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при статическом изгибе 340 МПа, критическим коэффициентом интенсивности напряжений 4,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердостью основной фазы 28 ГПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Гнесин Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977.
2. Несмелов Д.Д., Перевислов С.Н. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбида кремния (обзор) // Стекло и керамика, 2014, 9, 14-21.

### **АЛЮМИНИДЫ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И ТИТАНА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАН-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСИ**

Арашанова А.Л.

<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, г. Москва, Россия,  
al57@rambler.ru

Использование интерметаллидов алюминия и d-элементов в гетерогенном катализе открывает ряд интересных синтетических возможностей. Так, описано применение интерметаллидов Ni-Al и Co-Al для получения синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) из метан-углекислотных смесей [1,2]. Поскольку углекислотная конверсия метана рассматривается как стадия процесса кислородной конверсии метана в синтез-газ, мы изучили активность алюминидов железа, кобальта и титана, а также композитов на их основе с добавлением диоксида кремния в катализе превращения метан-кислородной смеси. Синтез-газ является важным полупродуктом для получения продуктов нефтехимии из сырья, альтернативного нефти. Создание селективных и стабильных катализаторов этого процесса является актуальной задачей. Кроме того, в процессе превращения метан-кислородной смеси при использовании соответствующих катализаторов удается получать другой ценный полупродукт нефтехимии - этилен.

Исследованные в работе интерметаллиды Co-Al, Fe-Al, Fe-Co-Al, Ti-Al были изготовлены по твердофазной технологии в ИМЕТ РАН с использованием метода механического легирования. Исходным материалом являлись порошки металлов технической чистоты (не ниже 99,5% , фракции менее 100мкм). Весовые соотношения компонентов определялись по диаграммам фазового равновесного состояния систем. Структуры композитов Co-Al, Fe-Al, Fe-Co-Al, Ti-Al формировали в режиме механического легирования (МЛ) в планетарной мельнице со стальными шарами (300 об./мин, 1 ч.). После селективного просеивания полученных методом МЛ композиционных порошков их отжигали в течение 4ч в субсолидусной области при средних температурах фазово-равновесного существования интерметаллидов Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>Ti. При более высоких температурах на воздухе начинается их интенсивное окисление. Приготовление композитов содержащих SiO<sub>2</sub> производилось также с использованием МЛ и последующим отжигом. В данном случае, в начале формировались исходные, промежуточные структуры композитов Co-Al, Fe-Al, Fe-Co-Al, Ti-Al, а затем, добавлялся порошок SiO<sub>2</sub> (ч, ГОСТ 9428-73) с последующим смешением-помолом. Режим отжига данного композита аналогичен режимам получения интерметаллидов Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>, Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, Al<sub>3</sub>Ti.

Фазовый состав катализаторов до и после конверсии метана контролировали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK $\alpha$  -излучение,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ). При определении фазового состава использовали базу данных International Center for Diffraction Data – ICDD.

Каталитические эксперименты проводили при загрузке 0,2 г катализатора, 800 – 970°C и атмосферном давлении в U-образном кварцевом реакторе проточного типа, подавая смесь CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 2:1 со скоростью W = 8.8-9.2 л-кат-1-ч-1. Использовали CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub> с чистотой 99.99% и 99.999% (ОАО «Московский газоперерабатывающий завод»). Газообразные продукты реакции анализировали методом ГЖХ (хроматографы ГАЛС 311 с детекторами по теплопроводности, газ-носитель – гелий). Для регистрации и обработки данных хроматографического анализа применяли программно-аппаратный комплекс ЭКОХРОМ. Учитывая взрывоопасность подаваемой газовой смеси, свободный объём реактора заполняли кварцевой крошкой. Результаты каталитических экспериментов представлены в табл. 1 и сопоставлены с результатами, полученными в реакторе, заполненном кварцевой крошкой без катализатора.



Видно, что превращения метан-кислородной смеси при высокой температуре происходят и в присутствии инертного наполнителя, который, однако, подавляет процесс полного окисления метана. Образуются преимущественно монооксид углерода и продукты конденсации метана  $C_2+$  (этилен, этан, пропилен). В присутствии катализаторов превращение метан-кислородной смеси в интервале температур 860-890 оС шло более активно: конверсия метана возросла с 20 до 33-45%, а конверсия кислорода с 35 до 62-84%. Исключение составил Fe-Al интерметаллид. Однако в указанном интервале температур и этот, и другие катализаторы показали более высокий выход этилена- 6-8%. Повышение температуры до 937-951 оС увеличило конверсию метана в реакторе без катализатора до 44%, а в реакторах с катализаторами до 47-50%. При этом выход этилена в реакторе без катализатора и в реакторе с Fe-Al возрос до 7,4-7,5%, а на остальных катализаторах уменьшился. Преобладающим продуктом окисления метана стал монооксид углерода.

Таблица 1 - Результаты превращения метан- кислородной смеси

№ пп	t, °C	Конверсия,%		S, %					H <sub>2</sub> /CO	Выход этилена, %
		CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> +	CO <sub>2</sub>	CO		
Кварцевая крошка										
1	880	20	35	20,6	17,9	41	10	49	0	4,1
2	947	44	85	17,1	3,8	23,3	9	67,8	0,5	7,5
Co-Al										
3	870	40	76	19,2	7	27,7	12,2	60,1	0,5	7,7
4	942	48	98	11,8	0	11,8	9,9	78,3	0,8	5,7
Co-Al+SiO <sub>2</sub>										
5	875	41	82	17,1	5,2	24,2	10,7	65,1	0,4	7,0
6	946	50	98	8,7	0	8,7	11,8	79,5	1	4,4
Fe-Al										
7	890	26	42	22,5	13,2	39,1	6,8	54,1	0,2	5,9
8	937	48	92	15,4	2,1	19,7	10,1	70,2	0,7	7,4
Fe-Al+SiO <sub>2</sub>										
9	875	34	64	20,8	6,7	29,7	6,4	63,9	0,4	7,1
10	944	48	98	12,6	0	13,6	9,1	77,3	0,7	6,1
Fe-Co-Al										
11	860	33	62	20,1	7,5	29,5	7,8	62,7	0,3	6,6
12	895	44	89	16,4	3,7	22,8	9,6	67,6	0,5	7,2
13	949	49	98	10	0	10,6	9,7	79,7	0,8	4,9
Ti-Al										
14	886	45	84	18,1	4,1	24,1	10,1	65,8	0,7	8,1
15	951	47	98	10	0	10	10	80	0,6	4,7
Ti-Al+SiO <sub>2</sub>										
16	877	34	65	20,7	9,8	32,3	12,1	55,6	0,4	7,0
17	951	48	98	8,8	0	8,8	10	81,2	0,7	4,2

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-13-01007) и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422). Автор выражает благодарность к.т.н. Артюх В.А. (ИМЕТ РАН), предоставившему интерметаллиды и технологические данные по их изготовлению, д.х.н. Нипану Г.Д. (ИОНХ РАН), проводившему их физико-химическую аттестацию, научным руководителям проф. Локтеву А.С. и чл-корр. РАН Дедову А.Г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аркатова Л.А. Химия в интересах устойчивого развития, 2011, 19(1), 7-21.
2. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В. и др. Современные наукоемкие технологии, 2005, 11, 23-24.

**К ВОПРОСУ СНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ БИМЕТАЛЛА  
С ТОЛЩИНОЙ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ СВЫШЕ 15 ММ**

Беляков М. О., Чугунов Е.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия

weld@vstu.ru

Высокие эксплуатационные свойства биметаллов позволяют их применять в различных отраслях машиностроения: нефтехимической (корпуса реакторов, колонн), атомной и энергетической (трубные решетки, сосуды, переходники) судостроительной (корпуса, переходные элементы, танки и т.п.), причем основной слой (углеродистая или низколегированная сталь) обеспечивает конструктивную прочность изделий, а плакирующий – (нержавеющая сталь, никель, титан и другие металлы), который находится в контакте с агрессивной средой, обеспечивает требуемую коррозионную стойкость или иные заданные свойства.

Наиболее перспективным технологическим процессом, позволяющим получать биметаллические заготовки и изделия практически неограниченных размеров, является сварка взрывом. Но в настоящее время существует ограничение толщины плакирующего слоя 15 мм, свыше которого добиться качественного соединения слоев проблематично. Увеличение толщины плакировки свыше 15 мм возможно за счет последовательного нанесения двух и более слоев, что повышает стоимость изготовления биметалла.

Целью данной работы является выявление причин неудовлетворительного формирования соединения в процессе сварки взрывом при величине плакирующего слоя свыше 15 мм.

Для достижения цели проведена серия экспериментов, в которой при постоянных расчетных скоростях контакта  $V_k=2500$  м/с, углах соударения  $\gamma=6^\circ$  и толщинах неподвижных стальных пластин  $\delta_2=25$  мм менялись толщины  $\delta_1$  метаемых стальных элементов (5, 10, 16, 20 мм). В ходе эксперимента измерялся реальный угол соударения в окрестности точки контакта на основе реостатной методики, которая была усовершенствована для случая соударения двух пластин.

Во избежание разрыва нихромового датчика (проволоки диаметром 0,1 мм) образующимся в зазоре между пластинами кумулятивным потоком был сделан сквозной паз в неподвижной пластине. Отработка методики показала, что оптимальным является прямой продольный паз шириной 10 мм, поскольку при данной конфигурации не происходит затекание метаемой пластины в паз и не разрушается датчик.

При иницировании заряда взрывчатого вещества на нихромовую проволоку, закрепленную под углом к метаемой пластине, подается импульс постоянного тока 0,3...0,4 А длительностью 500 мкс, чего достаточно для всего процесса замыкания датчика. Плакирующая пластина последовательно налетает на нихромовую проволоку, уменьшая ее длину. Пропорционально этой длине уменьшается ее электрическое сопротивление, что фиксируется осциллографом как падение напряжения во времени. Зная угол установки датчика и скорость детонации взрывчатого вещества, определяемую электроконтактным методом, рассчитывали профиль метаемой пластины.

В результате было установлено, что при метании пластины толщиной 5 мм реальный угол  $\gamma'$  составляет немногим менее  $6^\circ$ . Увеличение  $\delta_1$  до 10 мм снижает  $\gamma'$  до  $4^\circ$ , а при метании 20 мм пластины реальный угол  $\gamma'=3,12^\circ$ , что практически вдвое меньше расчетного. А поскольку для формирования качественного соединения при сварке взрывом сталей угол соударения  $\gamma$  должен быть не менее  $7$  градусов, то как раз снижением  $\gamma$  и объясняется низкая прочность соединения слоев.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ В ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

Безуглова Е.А.<sup>1</sup>, Ляпидевская О.Б.<sup>1</sup>, Шокодько А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный строительный университет, 129337 Москва, РФ

<sup>2</sup> ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, 125438 Москва, РФ

BezuglovaEA@mgsu.ru

Одним из актуальных вопросов в материаловедении является повышение долговечности цементных композитов, работающих в условиях агрессивных сред. Работа посвящена разработке нового гидроизоляционного материала на цементной основе для защиты подземных зданий и сооружений и исследованиям его физико-механических характеристик.

В состав полученного материала входят: портландцемент, мелкий кварцевый песок, микрокремнезем, тонко измельченная силикат-глыба, суперпластификатор поликарбоксилат и водоудерживающая добавка метилцеллюлоза.

В основе механизма улучшения физико-механических и гидрофизических характеристик лежит взаимодействие компонентов системы «портландцемент-микрокремнезем-силикат натрия». Водонепроницаемость и прочность состава достигается за счет образования нерастворимых соединений в результате химического взаимодействия микрокремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) с гидроксидом кальция ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), образующимся при гидратации цемента [1]. Результатом является образование низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H с соотношением  $\text{CaO/SiO}_2$  от 0,9 до 1,3, что значительно увеличивает прочность цементного камня. Повышение адгезионных свойств достигается за счет взаимодействия ортокремниевой кислоты  $\text{Si(OH)}_4$  с продуктами гидратации портландцемента [2].

В результате испытаний по определению физико-механических и гидрофизических характеристик состава были получены следующие данные: средняя плотность готовой смеси - 1990 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии в возрасте 7 сут. - 30,1 МПа, прочность при сжатии в возрасте 28 сут. - 54,5 МПа, прочность сцепления с бетонным основанием - 1,7 МПа, коэффициент размягчения - 0,97, марка по водонепроницаемости: W 20.

Авторами также были проведены исследования по определению стойкости разработанного материала в условиях действия кислотных агрессивных сред: растворов 0,1н HCl и 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Интенсивность протекания коррозии оценивалась по количеству CaO, перешедшего в раствор в течение 160 сут. К моменту окончания испытания в условиях 0,1н HCl количество перешедшего в раствор CaO составило 91,16 мг/см<sup>2</sup> в контрольных образцах (без покрытия), а в образцах с покрытием - 38,82 мг/см<sup>2</sup>, что в 2,3 раза меньше, чем в контрольных образцах. К моменту окончания испытания в условиях 0,1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> количество перешедшего в раствор CaO составило 60,26 мг/см<sup>2</sup> в контрольных образцах (без покрытия), а в образцах с покрытием - 18,94 мг/см<sup>2</sup>, что в 3,2 раза меньше, чем в контрольных образцах.

Таким образом, материал может быть предварительно рекомендован к применению для защиты подземных конструкций в условиях действия агрессивных сред [3].

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Астра семь, 1998. 768 с.
2. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат, 1996. 215 с.
3. Ляпидевская О.Б., Безуглова Е.А. Эффективный обмазочный гидроизоляционный состав на минеральной основе для защиты подземных зданий и сооружений // Строительные материалы, 2013. №1. С. 52-53.

## МЕТОДИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТИТАНАТОВ С ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Беспрозванный Н.В., Смирнова А.М., Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Кучаева С.К.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

[besprozvannykh.nv@gmail.com](mailto:besprozvannykh.nv@gmail.com), [sinelshikova@mail.ru](mailto:sinelshikova@mail.ru)

Развитие литий-ионной технологии является одной из стратегических национальных задач в сфере энергосбережения и перевода транспорта на экологически чистый источник энергии. Для решения данной задачи необходимо создание более долговечных, мощных и высокоёмких аккумуляторов. Практический интерес к фазам с туннельной структурой (голландитам и рамделлитам) связан с перспективой использования их в качестве электродных материалов. Особенно интересны фазы этих структурных типов с пониженным содержанием щелочного компонента, что значительно увеличивает количество интеркалируемого в них лития, а, следовательно, и их энергоёмкость. Извлечение щелочного компонента без разрушения кристаллической структуры данных фаз можно достичь посредством реакций ионного обмена, [1-3]. Как показали авторы [2] при выщелачивании голландита состава  $\text{KxTi}_8\text{O}_{16}$  удаётся практически полностью извлечь калий из занимаемых туннельных позиций, что сопровождается увеличением его удельной энергоёмкости с 35 Ач/кг до 260 Ач/кг. В

работе [3] при замене ионов лития на водород в рамделлите  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  полученный титанат  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  имеет проводимость  $2.66 \times 10^{-6}$  См/см при 200 °С, что на порядок меньше, чем у литиевого аналога и на два порядка выше, чем у лучших керамических водородных проводников со структурой перовскита при той же температуре.

Задачей настоящей работы являлось исследование процесса выщелачивания голландитов  $\text{K}_2\text{Me}_2\text{-xTi}_6\text{+0.75xO}_{16}$  при  $x = 0, -0.25$  (где  $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) и рамделлитов состава  $\text{Li}_2\text{Cr}_x\text{Ti}_3\text{-0.75xO}_7$  ( $x = 0; 0.25$ ) в различных кислых растворах.

Выщелачивание материалов, кристаллизующихся в системах  $\text{K}_2\text{O-Me}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ), производилось смесью концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30/70 об.%). Порошки выдерживались в растворе до четырёх суток при температуре 25 и 50 °С. Выщелачивание материалов со структурой типа рамделлита производилось как в вышеуказанном растворе, так и в 5М растворе  $\text{HNO}_3$  при температуре 100 °С. После окончания химической обработки образцы тщательно промывались дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и просушивались в термостате при 80 °С.

По результатам физико-химических исследований полученных материалов определены оптимальные условия их выщелачивания. Показано, что химическая обработка при комнатной температуре не ведет к разрушению голландитовой структуры и позволяет извлечь от 25 до 36 масс.% калия. Выщелачивания лития из рамделлитовых образцов смесью серной кислоты и перекиси водорода не происходит. Его полного удаления удается достичь обработкой раствором азотной кислоты в течение 5 часов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31294 мол\_а и программы ОХНМ-07(координатор академик Алдошин С.М.)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sakao, M. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type  $\text{K}_{0.008}\text{TiO}_2$  / M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 502-505.
2. Garcia-Alvarado, F. New electrode materials for lithium rechargeable batteries / F. Garcia-Alvarado, M.E. Arroyo y de Dompablo, E. Moran, M.T. Gutierrez, A. Kuhn, A. Varez // Journal of Power Sources. – 1999. – V. 81-82. – P. 85-89.
3. Corcoran, D. J.D. Hydrogen titanates as potential proton conducting fuel cell electrolytes / D. J.D. Corcoran, D.P. Tunstall, J. T.S. Irvine // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 297-303.

### СИНТЕЗ ФАЗЫ $\text{Cu-In-S}$ НА КОМПОЗИЦИОННОМ СОРБЕНТЕ "КУ-2×8-CUS"

Бобылев А.Е.<sup>1</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Самигулина Р.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела. Уральское отделение РАН, г. Екатеринбург, Россия

boblv@e1.ru

Композиционные сорбенты находят все более разнообразное применение в широком спектре задач экологии, химической и металлургической промышленности, современного материаловедения.

Известные способы получения материала на основе трехкомпонентного соединения медь-индий-сера для преобразования солнечного излучения связаны с относительно сложными и дорогостоящими технологическими процессами. В данной работе предлагается рассмотреть способ получения дисперсной фазы светопоглощающего материала  $\text{Cu-In-S}$  путем его синтеза с использованием сильнокислотного катионита КУ-2×8 с последующим термолизом органической матрицы сорбента.

Для синтеза дисперсной фазы  $\text{Cu-In-S}$  была первоначально получена композиция сильнокислотного катионита КУ-2×8 с иммобилизованной в его матрице фазой сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ , синтезированная в соответствии с методикой, описанной в работе [1]. Отметим, что указанная композиция обладает высоким химическим сродством по отношению к ионам халькофильных элементов. Приготовленная композиция затем обрабатывалась водным раствором соли хлорида индия в динамических условиях. Было установлено, что при этом происходила активная сорбция индия. Далее нами были проведены рентгеновские и термографические исследования полученных образцов.

Методами ДТА и ТГА в токе аргона (рис.1) и рентгенографии (рис.2) показано, что на сорбенте, с точки зрения термодинамических расчетов, формируется порошковая композиция  $\text{In}_2\text{S}_3$ , которая в процессе нагрева в токе аргона при

4820С, о чем свидетельствует эндотермический эффект, переходит в оксидную фазу  $\text{In}_2\text{O}_3$ , а сульфид меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  претерпевает полиморфное превращение, представленное в виде эндотермического эффекта при 4980С, что несколько ниже значений фазовой диаграммы [2] и говорит о его дефектности. По результатам ТГА-исследований установлено, что нагрев провоцирует значительную потерю массы (около 40 масс.%), связанную с термолизом органической основы, как показано на рис.1.

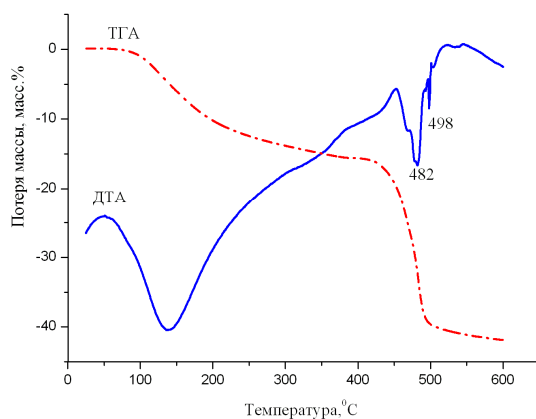


Рисунок 1 – Кривые ДТА и ТГА катионита КУ-2×8 с иммобилизованной в нем фазой  $\text{Cu}_2\text{S}$  после сорбции ионов индия. Термографический анализ проведен в защитной атмосфере аргона.

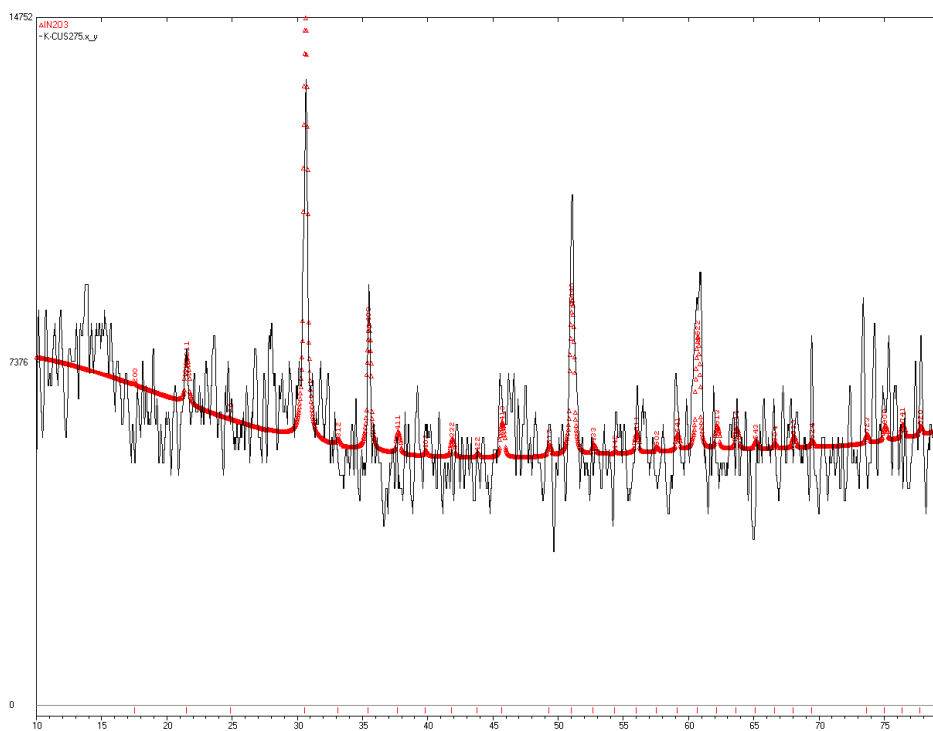


Рисунок 2 – Рентгеноструктурный анализ термообработанной при 600°C композиции катионита КУ-2×8 с иммобилизованной в нем фазой  $\text{Cu}_2\text{S}$  после сорбции на ней ионов индия (сплошной линией обозначена модель  $\text{In}_2\text{O}_3$  (пр.гр.  $Ia\bar{3}$ ))

Рентгеноструктурные исследования порошка сорбента после ДТА и ТГА – исследований (рис.2) подтверждают наличие фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  в виде кубической модификации (пр.гр.  $Ia\bar{3}$ ) с параметром элементарной ячейки  $a = 10,1220 \text{ \AA}$ . Из рис.2 также следует, что катионит в исследованном интервале температур возгоняется не полностью, что видно из достаточно высоких значений фона на рентгенограмме, обусловленного наличием органической составляющей.

Результаты проведенных исследований подтвердили возможность образования фазы Cu-In-S, в матрице сильно-кислотного катионита КУ-2×8.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобылев А.Е., Иканина Е.В., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Конденсированные среды и межфазные границы, 2013, Т. 15, № 3, С. 238-246.
2. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем.: Справочник в 3-х т.: Т.2 - М.: Машиностроение, 1997. -1024с.

## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ

Борисова Р.В., Охлопкова Т.А., Охлопкова А.А., Голиков А.Н.

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск, Россия

[raya\\_nazarova\\_borisova@mail.ru](mailto:raya_nazarova_borisova@mail.ru), [botanya05@mail.ru](mailto:botanya05@mail.ru)

Разработка новых морозостойких полимерных композиционных материалов (ПКМ) с высокими значениями эксплуатационных характеристик является одной из актуальных задач современного материаловедения. Надежность машин и механизмов, эксплуатируемых в Сибири и на Крайнем Севере, зависит от решения этих задач. Применение нанонаполнителей в качестве модификаторов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) позволяет разработать универсальные материалы для узлов, пригодные для эксплуатации практически в любых средах в широком диапазоне рабочих температур. Особые перспективы открываются при использовании нанокompозитов на основе СВМПЭ в узлах трения машин, эксплуатируемых в северных регионах РФ. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых полимерных композиционных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях Севера.

Неотъемлемой частью исследований в области разработки новых наноматериалов является установление корреляции "способы получения - структура - свойство". Функциональные характеристики наноматериалов определяются их структурной организацией в нанометровом диапазоне, что является весьма сложной задачей для изучения различными методами. Особую роль в изучении сложноорганизованных наноматериалов приобретают комплексные подходы, объединяющие различные методы исследования [1-2].

Целью данной работы является разработка композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе СВМПЭ и неорганических нанонаполнителей. В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки Ticona GUR 4120 с молекулярной массой 5 млн. г/моль, и нанопорошки сферических оксидов и нитридов алюминия и кремния (Emfutur Technologies, Берлин). Введение наполнителей в полимер проводили методом совместной механической активации в планетарной мельнице. Полимерные нанокompозиты (ПНК) получали методом горячего прессования полимеров. Содержание наполнителей варьировали от 0,1 до 2 масс. %.

Методом порошковой рентгеновской дифракции исследованы соотношения кристаллической и аморфной фаз, состав наполнителей, полимерной матрицы и нанокompозитов. Съёмку образцов проводили на дифрактометре ARLX'Tra фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ). Сканирование с шагом 0.1с, время накопления в каждой точке - 3 с.

Исследование надмолекулярной структуры ПНК проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F (Япония). Термополевой катод типа Шоттки обеспечивает более точный анализ исследуемых структур при больших токах зонда и позволяет получать высокое разрешение при малых ускоряющих напряжениях (~2кВ). Такие условия съёмки благоприятны для полимерных материалов, которые достаточно легко плавятся под воздействием больших напряжений.

Механические испытания ПНК на основе СВМПЭ показали эффективность использования малых добавок наноразмерных частиц (НЧ). Зарегистрировано повышение прочности на 20-30%, пластичности материала на 12-30%, износостойкости по сравнению с исходным полимером (табл.1).

Таблица 1 - Деформационно-прочностные характеристики ПНК на основе СВМПЭ

Состав	Содержание НЧ, масс.%	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве %
СВМПЭ	0	30	315
СВМПЭ + SiO <sub>2</sub>	0.1	39	400
СВМПЭ + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	39	395
СВМПЭ + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.5	35	360

СВМПЭ + AlN	1.0	42	445
-------------	-----	----	-----

Оптimum концентрации по механическим свойствам для аморфных НЧ является 0,1 - 0,5 масс. %, для кристаллических НЧ – 1 масс. %.

Надмолекулярная структура ПНК с таким содержанием характеризуется как однородная, плотноупакованная со сферолитами правильной формы (Рис.1).

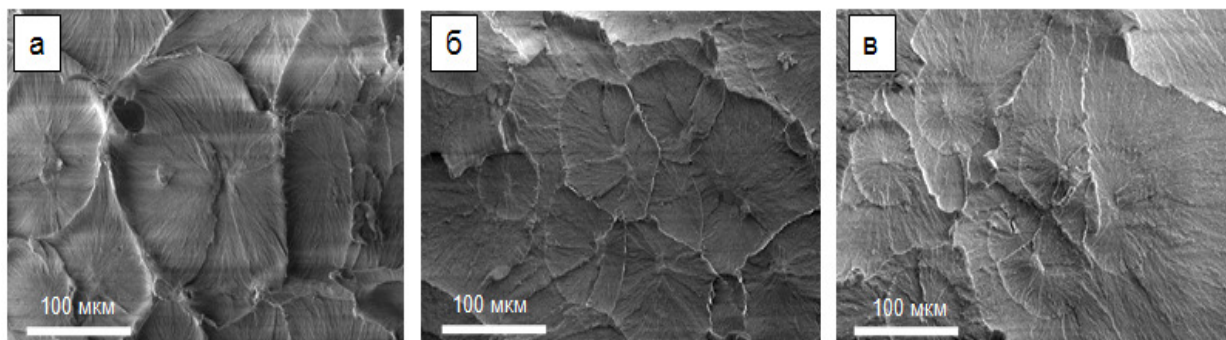


Рисунок 1 - Надмолекулярная структура СВМПЭ + 0,5 масс. % НЧ: оксида кремния (а), нитрида кремния (б), нитрида алюминия (в)

Разработаны новые составы ПНК с улучшенными механическими свойствами на основе СВМПЭ и неорганических наноразмерных соединений. Показано, что использование нанонаполнителей в качестве структурирующих модификаторов в количестве до 1 масс. % приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик ПНК по сравнению с исходным полимером.

В результате исследований выявлена «организационная», структурообразующая функция наноразмерных неорганических оксидов в полимерных материалах. Показано, что подбором различных по природе наномодификаторов, варьированием их составов и концентраций в полимерной матрице можно создавать гетерогенные системы с регулируемой структурной самоорганизацией, определяющей эксплуатационные свойства полимерных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 11.512.2014/К от 18.07.14.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рыжонков Д.И. Наноматериалы: учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
2. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

### СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Li-Mn-O

Бузанов Г.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, Россия.

gbuzanov@yandex.ru

Стабильные и метастабильные фазы, образующиеся в тройной системе Li-Mn-O, - перспективные катодные материалы литиевых аккумуляторов. Ионная проводимость, обусловленная высокой подвижностью Li<sup>+</sup> в шпинельных структурах, наряду с электронной проводимостью, делают возможным создание катодов для компактных аккумуляторов большой емкости. В настоящее время, ЭДС вторичных источников тока с участием этих материалов достигает 3-4 В [1,2].

В тройной системе Li-Mn-O образуются соединения со степенями окисления марганца от Mn<sup>+2</sup> до Mn<sup>+7</sup>. Нестехиометрия кристаллических фаз на их основе зависит от способа синтеза, температуры и парциального давления кислорода при отжиге, а также скорости охлаждения. Синтез гомогенного материала заданного состава осложняется заметной летучестью соединений лития в области высоких температур, а также его способностью взаимодействовать с материалом реактора. Для получения фаз из системы Li-Mn-O, в зависимости от степени окисления марганца, при синтезе используются

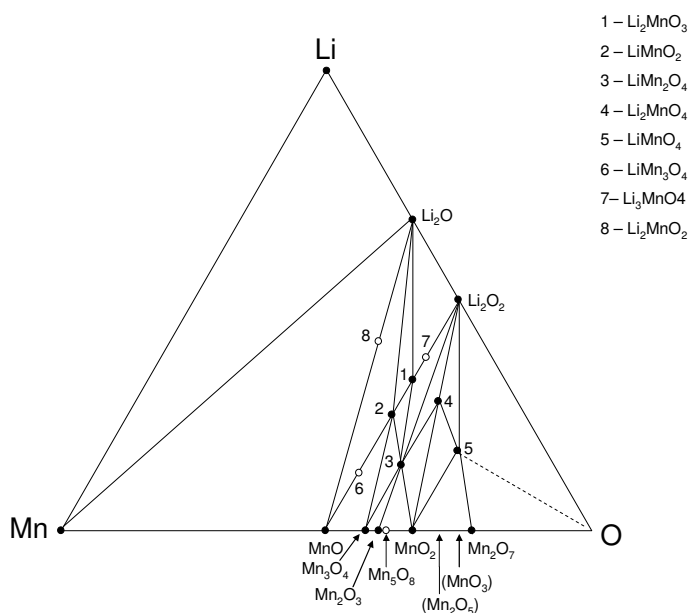
различные газовые среды: кислород, воздух, инертный газ и водород, а также различные литиевые прекурсоры, включая металлический литий и его органические соединения [1,3].

В настоящей работе в качестве исходных веществ были использованы оксид марганца (III) марки ос.ч. «11-2», карбонат лития «ос.ч. 10-2», аргон высокой чистоты ( $\geq 99,9995$  об.% Ar,  $\leq 0,0001$  об.% O<sub>2</sub>), моногидрат гидроксида лития «х.ч». Оксид марганца (II) получали термоллизом тетрагидрата ацетата марганца (II) марки «х.ч.» в атмосфере ос.ч. аргона.

Гомогенизацию смесей исходных веществ проводили с помощью вибрационной шаровой мельницы Retsch MM 400. Вещества-прекурсоры помещали в размольный стакан из нержавеющей стали объемом 25 мл вместе со стальными шарами диаметром 2-6 мм. Соотношение масса шаров : масса смеси составляло 20:1. Механохимическую обработку проводили в течении 20 минут при частоте 30 Гц. Полученные таким образом смесь реагентов переносили в кварцевую пробирку. Синтез в токе аргона проводили в проточной кварцевой трубке-реакторе диаметром 20 мм, обогреваемой горизонтальной трубчатой печью сопротивления, а если синтез проходил на воздухе, то использовали алундовый тигель и муфельную печь Nabertherm L5/11. РФА полученных препаратов проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK $\alpha$ - излучение, никелевый фильтр, низкофононые кюветы с подложкой из ориентированного монокристаллического кремния).

Нами было показано, что при отжиге смеси Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мольным соотношением 1:1 в токе высокочистого аргона (p(O<sub>2</sub>)-10 Па) при температурах 873 К и выше образуется фаза LiMnO<sub>2</sub> (орторомб.), а при соотношении 2:1, температуре 973 и синтезе в атмосфере воздуха (p(O<sub>2</sub>)-21 кПа) - фаза Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (куб.). По данным ТГ-ДСК, разложение чистого карбоната лития в токе аргона, после механической обработки в шаровой мельнице, начинается при 998 К. В литературе [3] имеются сведения об образовании фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> при низких температурах при использовании металлоорганических соединений лития. Взаимодействие оксида марганца (II) с карбонатом лития в интервале температур 873-1223 К с образованием каких-либо соединений не происходит. Однако образуется твердый раствор на основе MnO (куб.). По нашим оценкам, замещение Mn на Li в кубическом MnO может достигать 15%. Интересно отметить, что при попытке получения соединений из квазибинарной системы Li<sub>2</sub>O-MnO с помощью отжига смеси MnO с LiOH·H<sub>2</sub>O при в атмосфере аргона, наблюдается образование фазы LiMnO<sub>2</sub>. Таким образом наблюдается окисление MnO водой, выделяющейся при термоллизе LiOH·H<sub>2</sub>O. Попытка восстановления Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (Li:Mn = 2:1) в токе смеси Ar с 5% H<sub>2</sub> (873 К, 2 ч) не приводит к образованию Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>. Кроме твердого раствора Li<sub>2</sub>O в MnO, на дифрактограмме наблюдаются рефлексы исходной фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и LiMnO<sub>2</sub>. При температуре отжига 423 К фазовый состав не изменяется и сохраняется Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Используя наш экспериментальный материал и литературные данные, можно заключить, что фаза на основе Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> является метастабильной, а фаза «Li<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>», о получении которой сообщалось в работе [2], представляет собой многофазную смесь.

Изготовление материалов с воспроизводимыми свойствами невозможно без информации о фазовом составе и кристаллической структуре соединений, образующихся в системе при различных температурах и давлениях пара, т.е. без построения диаграмм фазовых состояний в координатах температура-давление-состав. Построенная нами диаграмма стабильных фазовых состояний системы Li-Mn-O (субсолидусная область) представлена на рисунке.





1. Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, Y.-I. Jang, B. Huang, and H. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 107, 1999.
2. S. Narukawa et al., *Solid State Ionics*, **122** (1999), 59 –64.
3. J. Cho, T.-J. Kim, B. Parkb. *J. of The Electrochem. Soc.*, **149**, 3, A288-A292, 2002.

### СПЕЧЕННАЯ КОРДИЕРИТОВАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА

Вандрай С.Н., д.т.н. Суздальцев Е.И., к.х.н. Зайчук Т.В., Устинова Ю.С., Орлов А.А.

ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология», г. Обнинск

Калужской обл., Россия

vandray@rambler.ru

Процесс изготовления изделий из кордиеритовой стеклокерамики по керамической технологии состоит из формования заготовок методом шликерного литья из водных суспензий и их последующей термообработки. Важными технологическими стадиями термообработки являются спекание материала сырых заготовок до плотности, близкой к теоретической, и кристаллизация с максимальным выделением основных кристаллических фаз. При этом термообработка осуществляется в двухстадийном режиме: сначала при температуре зародышеобразования, а затем при температуре кристаллизации и спекания [1].

Исследования проводили на образцах, изготовленных из водных суспензий на основе магнийалюмосиликатного стекла ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012), содержащего: MgO – 11,8±1,3 масс.%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 29,8±1,0 масс.%; SiO<sub>2</sub> – 45,9±2,1 масс.%; TiO<sub>2</sub> – 12,0±1,0 масс.%, с использованием натриевой соли полиакриловой кислоты в качестве диспергатора.

Температурные интервалы термической обработки были определены по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1).

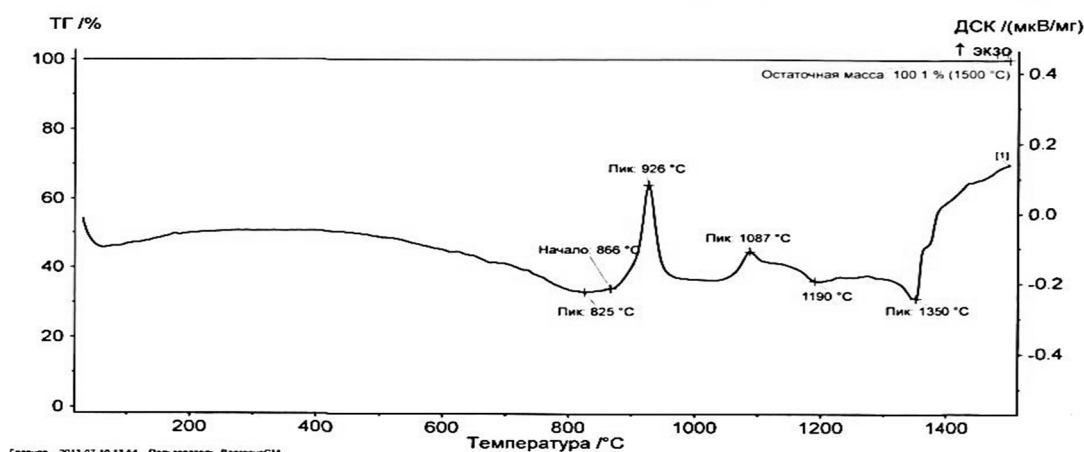


Рисунок 1 - Кривая ДСК стекла ОТМ-554

По кривым ДСК видно, что температура зародышеобразования находится в интервале от 800 до 860°C, в котором начинается кристаллизация  $\mu$ -кордиерита – экзотермический пик с максимумом при 926°C. Экзотермический пик при 1087°C соответствует фазовому переходу  $\mu$ -кордиерита в  $\alpha$ -кордиерит. Очень слабые экзотермические пики в интервале температур 1200-1300°C свидетельствуют о процессах кристаллизации еще нескольких фаз. Эндотермический пик при 1350°C соответствует плавлению образовавшихся кристаллических фаз.

Для изучения процессов, происходящих при спекании и кристаллизации материала температуру первой стадии термической обработки установили равной 850°C, температуру второй стадии изменяли от 1090 до 1350°C. Термическую обработку образцов проводили в высокотемпературных лабораторных печах Naberterm. Выдержка при температуре первой стадии 850°C во всех экспериментах составляла 3 часа, выдержку при температуре второй ступени 930-1350°C изменяли от 0 до 5 часов.

Методами электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп EVO 40 XVP) исследовали микроструктуру полученного стеклокерамического материала (рис. 2), а методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр ДРОН-6,0) определяли основные кристаллические фазы: кордиерит, рутил, незначительные количества кристобалита, в некоторых образцах наблюдались следы алюмотитаната магния.

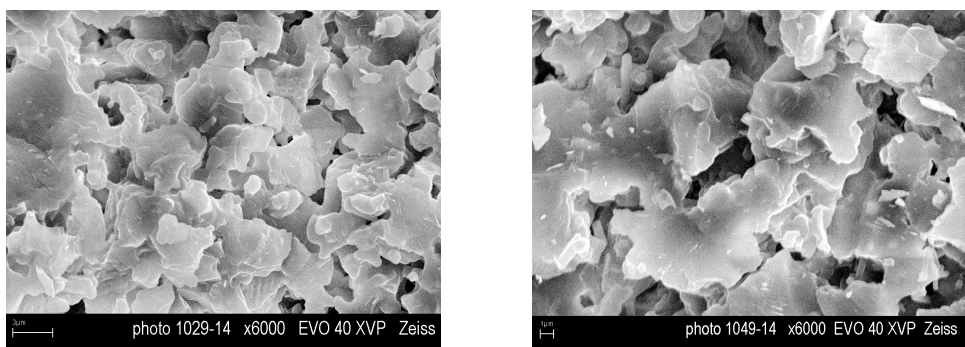


Рисунок 2 - Характерная микроструктура образцов стеклокристаллического материала

После термообработки методом гидростатического взвешивания определяли кажущуюся плотность, пористость и водопоглощение материала образцов. Прочность определяли методом трехточечного изгиба по методике ПМ 596.1552-2003, диэлектрическую проницаемость резонаторным методом по ГОСТ Р8.623-2006.

В таблице 1 приведены полученные результаты, из которых следует, что оптимальные условия спекания и кристаллизации обеспечиваются в интервале температур 1330-1350°C при выдержке от 0 до 5 часов. А температура первой стадии термообработки 850°C с выдержкой 3 часа является оптимальной для формирования достаточного количества зародышей для создания мелкозернистой структуры стеклокристаллического материала.

Таблица 1- Прочность и диэлектрические свойства материала, полученного при различных режимах термообработки

Температура	Время выдержки,	Стеклокристаллический материал (сырец: $\rho = 2,168 \text{ г/см}^3$ ; $\Pi = 18,51\%$ )						
		$T_2, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau_2, \text{ ч}$	$\rho \text{ (г/см}^3\text{)}$	$W \text{ (}\%\text{)}$	$\sigma, \text{ МПа}$	$\epsilon$	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$
$T_1 = 850^\circ\text{C}$	$\tau_1 = 3 \text{ ч}$							
1090	3			2,385	8,67	5,8±0,3	5,32	42
1200	0			2,267	8,066			
	3			2,251	8,08	7,9±0,7	5,18	21
1300	0			2,379	5,50			
	3			2,591	0,28	12,5±1,1	6,24	10
1315	0			2,399	5,072			
	3			2,622	0,037	13,7±1,6	6,32	9
1330	0			2,556	1,852			
	1			2,665	0,019	13,3±0,9	6,57	9
	3			2,662	0,022	14,8±2,3	6,05	16
1340	0			2,637	0,019			
	1			2,663	0,040	13,4±0,1		
	3			2,662	0,011	15,1±2,1	6,61	8
1350	0			2,627	0,042	10,4±0,1	6,44	27
	1			2,669	0,031	12,76±0,1	6,60	8
	3			2,662	0,025	13,9±1,7	6,72	9
	5			2,657	0,019	13,6±1,0	6,74	9

ЛИТЕРАТУРА:

- Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов / Л.М. Сулименко – М.: ИНФРА-М, –2012. – 336с

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ (МА) РЕАКЦИОННОЙ ШИХТЫ Ta-Zr-C НА СТРУКТУРУ ДВОЙНОГО КАРБИДА (Ta,Zr)C, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ.**

Воротыло С.А ( группа МФП-14-2, [alter\\_mann\\_91@inbox.ru](mailto:alter_mann_91@inbox.ru)), доцент Курбаткина В.В ([vvkurb@mail.ru](mailto:vvkurb@mail.ru))

Кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий Института экотехнологий и инжиниринга НИТУ «МИСиС»

Развитие современной авиационной и ракетной техники ставит перед наукой и промышленностью проблему создания новых сверхтугоплавких материалов. Основой таких материалов могут быть двойные карбиды тантала-циркония и тантала-гафния, обладающие одними из самых высоких температур плавления среди всех известных соединений. Метод МА+СВС является наиболее перспективным методом получения тугоплавких соединений, так как остальными методами получить однофазный тугоплавкий двойной карбид требуемого состава затруднительно или невозможно.

Целью данной работы было исследование влияния режима МА на структуру исходной смеси, а так же на фазовый состав и структуру СВС продукта.

Для исследования использовали следующие исходные реагенты: порошок циркония ПЦрК-1, порошок тантала ТаПМ, сажа П804Т. МА проводили в ПЦМ АИР-0.015 и Активатор-2S. Для исследования структуры активированных шихт и синтезированных карбидов и их рентгенспектрального микроанализа использовали СЭМ Hitachi S-3400N. Фазовый состав синтезированных продуктов изучали методом рентгенофазового анализа. Тепловыделение при горении активированных смесей изучали с использованием быстродействующего калориметра БКС-2Х. Микротвердость полученных карбидов измерялась микротвердомером ПМТ-3М.

Установлено, что при активировании в течение одинакового времени по разным режимам изменяется морфология частиц тантала и циркония, их распределение по размерам и структура агломератов. Исследована зависимость степени микродеформации решетки тантала и размера ОКР тантала от режима МА. Изучена зависимость тепловыделения при горении реакционных смесей от условий МА. Выявлена взаимосвязь структуры и фазового состава продуктов силового СВС-компактирования с режимом МА. При одинаковых параметрах синтеза, структура и фазовый состав продуктов реакции зависит от режима МА: продукт можно получать как в виде механической смеси карбидов тантала и циркония, так и в виде двойного тантал-циркониевого карбида. Параметр кристаллической решетки синтезированного двойного карбида при этом составил 0,4484 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания от «17» июля 2014 г.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СТРУКТУРУ И УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

Гит С.М., Попова Н.А., Лукин Е.С., Жуков А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

[svetlana.git@yandex.ru](mailto:svetlana.git@yandex.ru)

Гидроксиапатит - представитель кальций фосфатов, благодаря тому, что он схож по фазовому и химическому составу к неорганической составляющей костной ткани человека является перспективным материалом в лечении дефектов костной ткани[1]. Большое внимание в литературе уделено синтезу стехиометрического гидроксиапатита ( $Ca/P=1,67$ ) с использованием подходов «мягкой химии», твердофазный «сухого метода» и гидротермальный способ, позволяющие получать высокодисперсные осадки с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана с возможностью варьирования условий проведения синтеза (температура, состав раствора, использования поверхностно-активных веществ и т.п.), а также с использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как ультразвуковая обработка. Механизмы ультразвукового воздействия в жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативной теории «горячей точки». С другой стороны, представления о воздействии ультразвуковой обработки в гетерогенных системах (в первую очередь при механохимическом синтезе) развиты в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является изучение влияния воздействия ультразвука на структуру и удельную поверхность полученного материала. Задачей данного исследования – определение промежуточной фазы синтеза.

В качестве исходных компонентов были использованы  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{CaO}$ , полученный из прекурсора соли карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  путем термоллиза[2]. Композицию брали в стехиометрическом соотношении, соответственно уравнению реакции:



Механическую активацию проводили в мельнице Fritsch Pulverisette 5 планетарного типа (материал барабанов и шаров  $\text{ZrO}_2$ ). Активацию проводили в течение 15 и 30 минут. По исследованиям ИК-спектров и РФА (рисунок 1 а и б) были определены фазы, присутствующие в промежуточном продукте при активации 15 и 30 мин. соответственно,

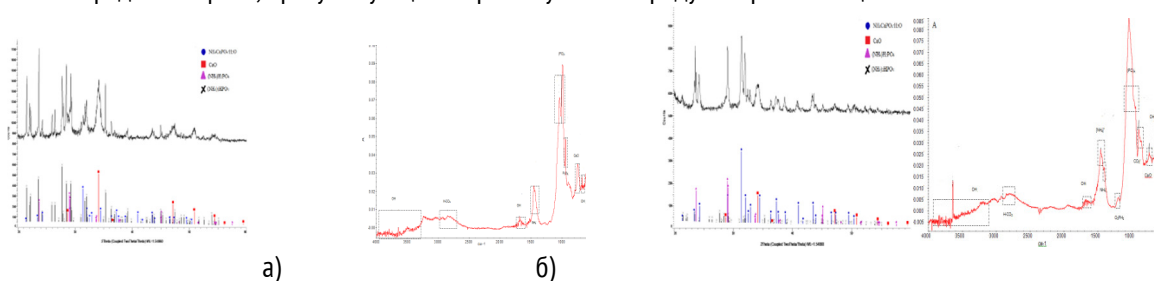


Рисунок 1 - РФА и ИК-спектроскопия промежуточных фаз а) 15 минут; б) 30 минут

преобладающей фазой является  $\text{NH}_4\text{CaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Затем к полученной смеси приливали дистиллированную воду в соотношении порошок : вода - 1:1 и активировали в течение 30 минут при скорости вращения 400 об/мин. Была проведена серия экспериментов с полученными суспензиями (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристики порошков

п/п	№	Ста- рение по- рошков, час	Воздей- ствие ультра- звука (18 кГц)	Суд, м <sup>2</sup> /г
1		-	-	85 ± 2
2		150	-	120 ± 3
3		-	+	135 ± 3

Данные РФА (рисунок 2 а и б) конечных продуктов реакции подтверждают наличие фазы гидроксиапатита, так же по рентгенограммам установлено, что воздействие ультразвука не влияет на параметры решетки гидроксиапатита. Использование ультразвуковой обработки позволяет не только увеличить удельную площадь поверхности, получаемого гидроксиапатита (до 135 м<sup>2</sup>/г), но и существенно увеличить фрактальную размерность поверхности гидроксиапатита (до 1,9 – 2,0)

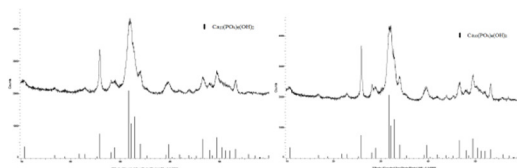


Рисунок 2 - Рентгенограммы конечных порошков а) без воздействия ультразвука; б) после воздействия ультразвука

#### Выводы:

Показано, что промежуточной фазой при получении гидроксиапатита методом механохимической активации является аммоний кальций фосфат гидрат ( $\text{NH}_4\text{CaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а так же использование ультразвуковой обработки позволяет получить фазу гидроксиапатита с более развитой поверхностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С.Комлев. – М.: Наука, 2005. – 204 с.
2. Петракова Н.В. Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики : Автореф. дис ... канд. тех. наук: 05.17.11 / Н.В. Петракова; ИМЕТ РАН. – М., 2014. -24 с.

## ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $B_4C-SiC-TiB_2$

Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

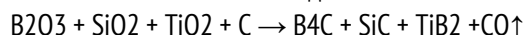
[asid-92@mail.ru](mailto:asid-92@mail.ru), [ceramic-department@yandex.ru](mailto:ceramic-department@yandex.ru)

Система  $B_4C-SiC-TiB_2$  перспективна для создания на ее основе машиностроительной керамики широкого спектра применений – износо- и ударостойкой, конструкционной высокотемпературной с малыми значениями КЛТР, с повышенной жаростойкостью и т.п. [1]. Ее компоненты демонстрируют наивысшие значения твердости после таких материалов как алмаз и кубический нитрид бора.

Усложнение условий эксплуатации изделий из конструкционной керамики в этой системе требует разработки технологий их получения на основе полностью или частично наноразмерных исходных порошков, что необходимо для минимализации рекристаллизации частиц в процессе термической обработки [2]. Последнее положительно скажется на физико-механических характеристиках готовых изделий.

Реализация совместного синтеза порошков в системе  $B_4C-SiC-TiB_2$  позволит получать продукт высокой дисперсности, с отсутствием агломератов частиц одного из компонентов за счет экранирования зерен синтезируемых компонентов друг от друга.

Ранее [3] нами была показана возможность совместного синтеза порошков в системе  $B_4C-SiC-TiB_2$  методом карботермического восстановления оксидов в системе  $B_2O_3-SiO_2-TiO_2$  согласно схеме:



Настоящая работа посвящена изучению особенностей совместного синтеза порошков в системе  $B_4C-SiC-TiB_2$  из смеси сажи и оксидов и установлению оптимального режима проведения процесса.

При подготовке шихты для синтеза проводилось совместное измельчение-смешение исходных тонкодисперсных порошков  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  ( $H_3BO_3$ ),  $TiO_2$  квалификации «чда» с сажой марки К-354 в вибромельнице в среде изопропилового спирта в течение 60 часов.

На рисунке 1 показаны результаты DSC/TG анализа смеси  $H_3BO_3-SiO_2-TiO_2-C$ , полученные в процессе нагрева смеси в вакууме. Первый эндотермический эффект на термограмме, наблюдающийся при 90-320 °С, соответствует потере массы образца в ходе дегидратации борной кислоты. Начало взаимодействия в реакционной смеси с выделением газообразного  $CO$  зафиксировано при температуре 1120 °С. Согласно DSC и DTG в интервале температур 1120-1600 °С синтез проходит в две стадии: в интервале 1120-1450 °С с максимумом скорости реакции при ~1420 °С и в интервале 1450-1600 °С с максимумом скорости реакции при ~1550 °С.



Рисунок 1 – Данные термического анализа смеси  $H_3BO_3-SiO_2-TiO_2-C$

На основе полученных данных были подобраны режимы совместного синтеза: 1500-1600 °С с выдержкой в течение 1 часа в вакууме.

По данным РФА присутствие только планируемых фаз в продуктах синтеза было зафиксировано уже при температуре 1500 °С (рисунок 2). Однако согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа в синтезированных при 1500 °С порошках наблюдается небольшое количество остаточного кислорода, содержание которого сокращается с увеличением температуры синтеза.

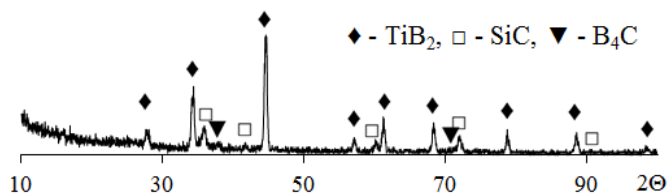


Рисунок 2 – РФА синтезированного при 1500 °С образца эвтектического состава 43B<sub>4</sub>C-27SiC-30TiB<sub>2</sub> (мол.%)

Для составов с содержанием TiB<sub>2</sub> в 30 мас.% наблюдается образование пластинчатых кристаллов TiB<sub>2</sub> шестиугольной формы размером до 1,6 мкм и толщиной до 300 нм (рисунок 3а). Средний размер мелких неагломерированных частиц порошков, синтезированных при 1600 °С составил примерно 30 нм (рисунок 3б).

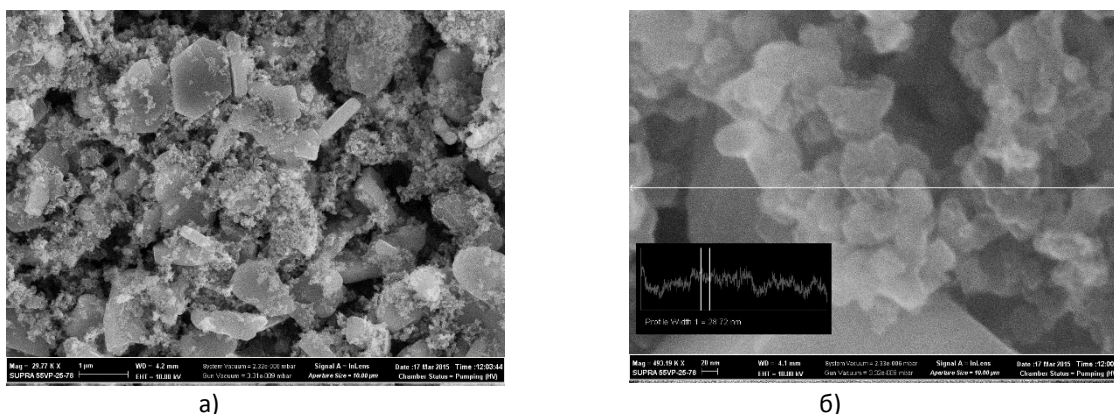


Рисунок 3 – РЭМ синтезированного при 1600 °С порошка состава 43B<sub>4</sub>C-27SiC-30TiB<sub>2</sub> (мол.%)

В работе установлено, что совместный синтез порошков в системе B<sub>4</sub>C–SiC–TiB<sub>2</sub> следует проводить при температуре 1600 °С с 1-часовой выдержкой (при этом продукты синтеза представлены частицами размером порядка 30 нм) или при пониженных температурах с более длительными выдержками. Для предотвращения интенсивной кристаллизации компонента TiB<sub>2</sub> необходимо сократить его содержание в конечной смеси до 20 мас.%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00501 и при финансовой поддержке ГЗ Минобрнауки России № 10.2525.2014/К.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
- Кораблев, Д. В. Механическая активация шихты для обеспечения свободного спекания плотной керамики B<sub>4</sub>C–TiB<sub>2</sub>–SiC [Электронный ресурс] / Д. В. Кораблев [и др.]. – Режим доступа: <http://www.viral.ru/upload/medialibrary/918/doc.pdf>, свободный. – Загл. с экрана.
- «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», международная науч.-инновационная молодежная конф. (2014 ; Тамбов). VI Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 29–31 октября 2014 г. – Тамбов : Изд-во ИП Чеснокова А.В. – 2014. – С. 165–167.

#### СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. Жуков<sup>1,2</sup>, Е.С. Дедова<sup>2,3</sup>, Р.В. Левков<sup>1,2</sup>, С.П. Буякова<sup>1,2,3</sup>, С.Н. Кульков<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет, г.Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г.Томск, Россия

<sup>3</sup> Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Gofra930@gmail.com

Пористая керамика ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет высокую прочность, высокую вязкость разрушения, коррозионную стойкость. Эти материалы применяются в изготовлении фильтров, носителей катализаторов, огнеупоров, эндопротезов [1, 2].

Для того чтобы обеспечить необходимый объем пористости в керамиках наиболее часто используют выгорающие порообразующие добавки. Однако углерод и его соединения, которые образуются при таком способе получения пористой керамики, негативно влияют на рабочие свойства изделий перечисленных выше.

Избежать присутствия посторонних примесей в пористых материалах позволяют методы, в которых необходимая пористость достигается благодаря разложению компонентов исходной шихты до более простых соединений. Примером такой реакции служит разложение гидроксидов до оксидов. При этом структура и свойства керамик зависят от структуры и свойств исходных порошков. Таким образом, цель данной работы – изучение влияния структуры и свойств порошков  $ZrO_2(Y)$  и гидроксида алюминия на структуру и свойства керамик  $ZrO_2 - Al_2O_3$ .

В качестве материалов для исследования использовались порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, порошки гидроксида алюминия и композиты, полученные на их основе. Порошки диоксида циркония отличались способами получения – один из порошков был получен методом химического осаждения из раствора нитратных солей Zr и Y (1). Другой сжиганием раствора смеси солей Zr и Y в низкотемпературной плазме (2). Порошки гидроксида алюминия также отличались способами получения: один из порошков был получен разложением алюминатного раствора ( $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ ), другой – гидролизом высокодисперсного порошка алюминия ( $Al(OH)_3$ ).

Получение образцов керамики  $ZrO_2 - Al_2O_3$  заключалось в прессовании порошковых смесей диоксид циркония – гидроксид алюминия с объемной долей гидроксида алюминия: 1, 5, 10, 25, 50 % и последующим спеканием прессовок на воздухе при температуре 1400 оС, 1500 оС, 1550 оС, 1600 оС, 1650 оС.

Анализ фазового состава полученных керамик показал, что независимо от количества гидроксида алюминия в исходной шихте и метода его получения, увеличение температуры спекания сопровождалось сокращением доли тетрагональной фазы диоксида циркония в пористых композитах  $ZrO_2 - Al_2O_3$ . При этом в интервале температур спекания композитов 1400 – 1550 оС доля тетрагональной фазы диоксида циркония уменьшалась в от 70 до 25% и сохранялась неизменной до температуры спекания 1650 оС. В композитах на основе порошка  $ZrO_2(Y)$  (2) с содержанием гидроксида алюминия в исходной шихте 1, 5 и 10 %, независимо от способа его получения, количество доли тетрагональной фазы  $ZrO_2$  сохранялась на уровне 90 % при увеличении температуры спекания вплоть до 1600 оС. Для керамик с объемной долей  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$  в исходной смеси 25, 50 %, наблюдалось уменьшение доли тетрагональной фазы  $ZrO_2$  с 90 % до 40 % при температуре спекания 1500 и 1650 оС соответственно. Для композитов, в которых в исходной порошковой смеси объемная доля  $Al(OH)_3$  составляла 25 и 50 %, содержание тетрагональной фазы  $ZrO_2$  уменьшалось до 50 % при температуре спекания 1500 оС и выше. При температуре спекания 1400 оС, независимо от количества и способа получения гидроксида алюминия в исходной смеси порошков, содержание тетрагональной фазы диоксида циркония в композитах  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на основе порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$  (2) составляла 100 %. Анализ влияния размера областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) тетрагональной фазы на пористость композитов показал, что с уменьшением размера ОКР тетрагональной фазы, пористость композитов уменьшается. При экстраполяции аппроксимирующей функции на беспористое состояние размер ОКР тетрагональной фазы диоксида циркония в композитах на основе диоксида циркония (1) составляет 65 нм, а для композитов на основе диоксида циркония (2) 20 нм, рисунок 1.

Наибольший предел прочности – 1100 МПа при пористости 7 % имели композиты на основе порошка диоксида циркония (2). В композитах на основе порошка диоксида циркония (1) наибольший предел прочности составил 350 МПа при пористости 20 %. Интерес вызывает тот факт, что вид используемого гидроксида алюминия в исходной порошковой смеси не оказал влияния на прочность керамик  $ZrO_2 - Al_2O_3$  на основе порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$  (2). Однако для композитов на основе порошка  $ZrO_2(Y_2O_3)$  (1), значения предела прочности были выше в тех композитах, в которых в исходной порошковой смеси использовался  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ .

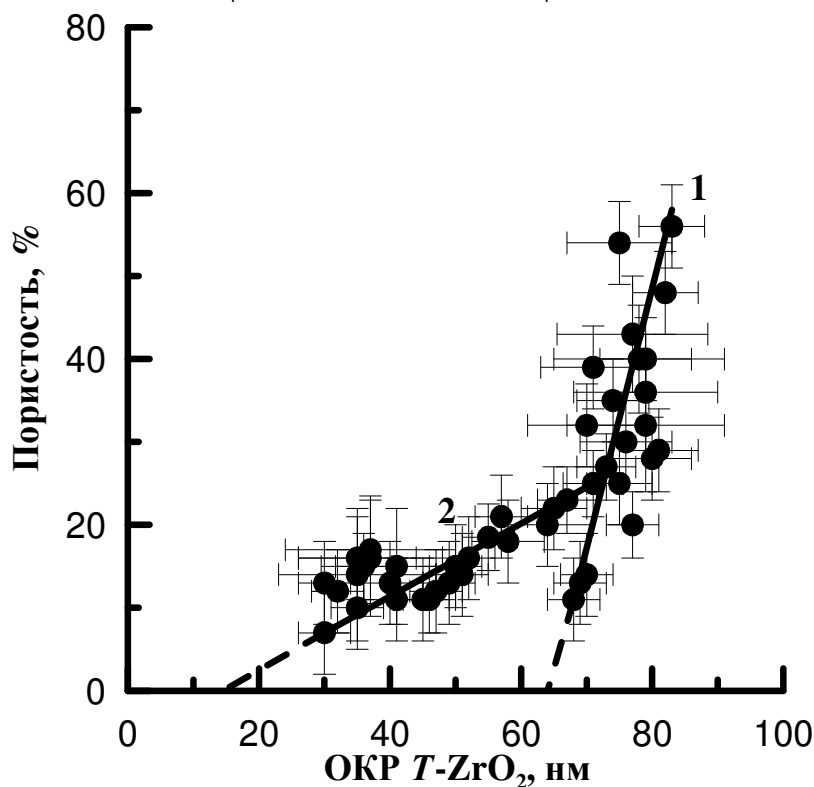


Рисунок 1 – Зависимость пористости от размера ОКР тетрагональной фазы диоксида циркония в композиционных материалах  $ZrO_2 - Al_2O_3$ . Зависимости соответствуют композитам на основе  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , полученного: 1 – методом химического осаждения; 2 – плазмохимическим методом

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента № МК - 5681.2014.8, МК - 5883.2014.8 и при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lukin E.S., Makarov N.A., Tarasova S.V. *Ogneup. Tekh. Keram.*, 2001, 7, 2-10
2. Козлова А.В., Жуков И.А., Буякова С.П., Кульков С.Н. *Изв. Высших уч.заведений*, 2010, 53 №12(2), 172-175

### ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Si-C-B

Н.В. Звягинцева, А.Ю. Потанин, Ю.С. Погожев, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, г. Москва, Россия  
zvyaginceva.nat.1992@mail.ru

Карбид кремния (SiC) является важным функциональным материалом с широким спектром применения. Долговечность SiC материалов может быть улучшена добавлением В в SiC-матрицу. Его окисление ведет к образованию пленки из боросиликатного стекла ( $SiO_2 - B_2O_3$ ) с низкой  $T_{пл}$ , обеспечивающей заживление трещин при  $T_{раб} = 500 \div 1300$  °С. Также в последнее время большое внимание уделяется получению аморфных Si-B-C-(N) покрытий в связи с их высокотемпературной стабильностью (до 1800 °С в инертной атмосфере). Такие покрытия наносят магнетронным распылением элементов Si-B-C мишеней в атмосфере смеси  $N_2/Ar$ . Мишень может быть получена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Однако реакция прямого синтеза SiC ( $Si + C = SiC$ ) обладает недостаточно высокой экзотермичностью ( $-\Delta H_{0298} = 73$  кДж/моль). Для реализации СВС в таких смесях применяют метод механической активации (МА).

Целью работы являлось: 1) исследование возможности осуществления СВС в системе Si-C-B при использовании МА смеси; 2) анализ стадийности структурных превращений в волне горения при получении КМ на основе SiC.



Для проведения экспериментальных исследований была выбрана смесь состава 90%вес(Si+C) + 10%вес(4B+C). Методом рентгеноструктурного анализа было выявлено, что МА приводит к росту запасенной энергии из-за накопления микроструктурных и поверхностных дефектов. Микроструктурные исследования при этом демонстрируют измельчение частиц кремния и графита до  $6 \div 8$  раз после МА в течение 20 минут.

Для определения оптимального времени МА смеси были измерены зависимости скорости горения ( $U_g$ ) и температуры горения ( $T_g$ ) от времени. МА в течение 20 минут позволяет получить стационарный режим горения, однако дальнейшее его увеличение приводит к понижению  $U_g$ .

Исследования макрокинетики горения смеси позволили определить характер зависимости  $U_g$  и  $T_g$  от начальной температуры смеси ( $T_0$ ). Показано, что увеличение  $T_0$  приводит к их возрастанию и не влияет на фазовый состав продукта. По результатам горения была рассчитана эффективная энергия активации ( $E_{эф}$ ).

Методом динамической рентгенографии (ДРА) установлена стадийность структурных превращений в волне горения. Выявлено, что характерное время плавления кремния составляет  $\sim 1,5$  с, а реакции образования SiC - менее 0,5 с.

По технологии горячего прессования порошка конечного СВС- продукта удалось получить компактную керамику на основе SiC с высокими показателями удельной плотности и твердости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг (проект No. К2-2014-012).*

## **ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ОБРАБАТЫВАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИЗНОС ИНСТРУМЕНТА ПРИ РЕЗАНИИ**

Зотов В.О.<sup>1</sup>, Шатагин Д.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт Прикладной Физики Российской Академии Наук, г. Нижний Новгород, Российская Федерация

<sup>2</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Российская Федерация

extrimen@yandex.ru, dmitsanych@gmail.com

Твердосплавный инструмент широко используется при резании материалов. Твердый сплав – это композиционный материал, состоящий из карбидной фазы в металлической связке.

В процессе резания режущий клин инструмента изнашивается путем вырыва как отдельных зерен карбидной фазы, так и их группы (рис.1).

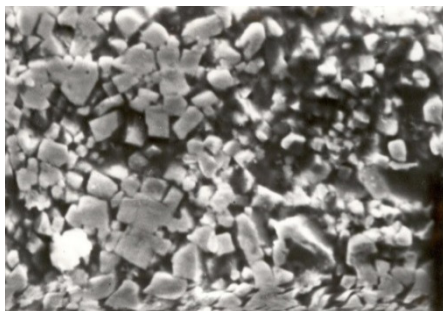


Рисунок 1 – Микрофотография, иллюстрирующая механизма изнашивания инструмента из твердого сплава ВК8 по передней поверхности

При резании движение металла в прирезцовых слоях может быть ламинарным или турбулентным (вихревым) (рис.2), что определяется параметрами процесса резания. С точки зрения износа инструментального материала наиболее интересен турбулентный режим. Турбулизация прирезцовых слоев приводит к пульсациям и появлению завихрений – вихревых мод деформации, что интенсифицирует изнашивание твердых сплавов за счет ослабления границ зерен и образования микротрещин.

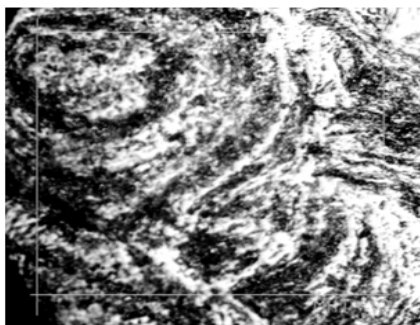


Рисунок 2 – Вихревой характер движения объемов металла в прирезцовом слое стружки (сталь 45)

При низких скоростях резания движение частиц обрабатываемого материала в прирезцовых слоях является двумерным, т.е. наряду с мелкомасштабными вихрями получают развитие крупномасштабные. Хаотичность движения в этом случае определяется крупномасштабными вихрями. С увеличением скорости резания характер течения становится одномерным, т.е. близким к ламинарному – интенсивность изнашивания снижается. При дальнейшем увеличении скорости резания движение становится двумерным с появлением трехмерных течений частиц обрабатываемого материала.

Таким образом, интенсивность изнашивания твердых сплавов в значительной степени определяется характером контактного течения частиц обрабатываемого материала по рабочим поверхностям инструмента.

Как установлено в работе [1], среди структурных элементов самым слабым звеном во всех твердых сплавах как при низких, так и при высоких температурах являются межзеренные границы, а самым прочным – связующая фаза

На рис. 3 показана модель действия ламинарного и турбулентного потоков на карбидное зерно. Режим движения частиц обрабатываемого материала в прирезцовом слое стружки определяется номинальным удельным давлением на передней поверхности инструмента, влияющим на степень их деформации.

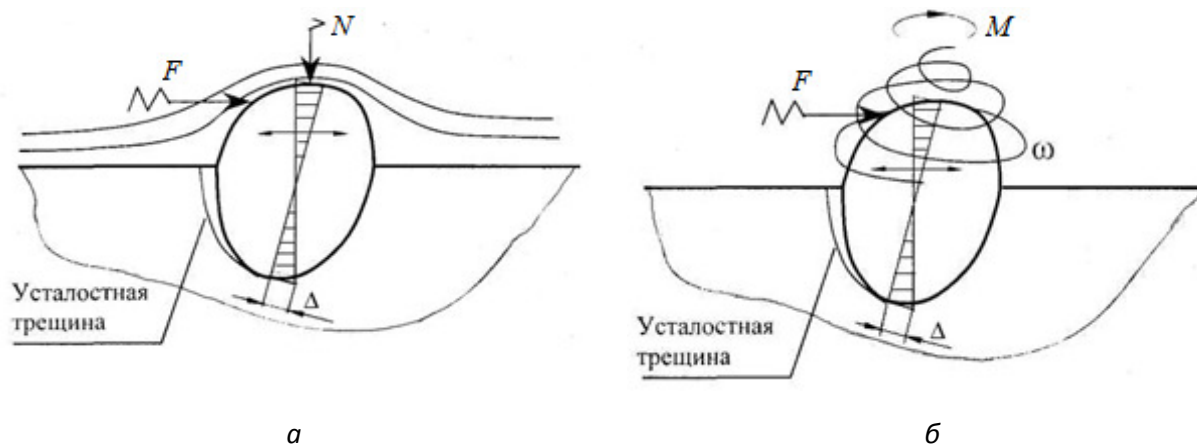


Рисунок 3 – Модель вырыва зерна карбидной фазы при: а – ламинарном; б – турбулентном движении частиц обрабатываемого материала

Вихрь, закручивающийся вокруг заторможенного объема материала, создает пару сил  $F$  с плечом равным радиусу зерна  $R$ . На подошве этого объема, который в первом приближении можно принять в виде конуса, действуют касательные напряжения, препятствующие повороту.

При этом, чем меньше заторможенный объем, тем меньше поворотный момент выкручивания, а, следовательно, и вихревая компонента изнашивания. Крупномасштабный вихрь охватывает группу зерен, поэтому можно считать, что зерна, удаленные от центра вихря находятся в ламинарном потоке и подвергаются только раскатке. Вырыв зерна, либо группы зерен инструментального материала при поворотном движении вихря, наступает в результате образования усталостной трещины на границах WC-CO.

С ростом скорости резания характер износа контактных поверхностей инструмента изменяется. Характерной особенностью при оптимальных скоростях резания является преимущественное уже изнашивание зерен карбидной фазы.

С дальнейшим увеличением скорости резания характер изнашивания контактных площадок инструмента вновь изменяется. Наблюдается течение поверхностных слоев и срез целых групп зерен карбидной фазы.

Исследования показывают, что для повышения износостойкости режущего инструмента необходимо на них осаждать твердые покрытия. Последнее достигается путем формирования, прежде всего, покрытий наноструктурных составов [2,3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабалдин Ю.Г. Структура, прочность и износостойкость композиционных инструментальных материалов. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 183 с.
2. Интеллектуальные системы диагностики состояния оборудования и износа инструмента / Ю.Г. Кабалдин, И.Л. Лаптев, Д.А. Шатагин, В.О. Зотов, С.В. Серый // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2014. – № 2. – с. 47-50.
3. Кабалдин Ю.Г. Повышение работоспособности режущего инструмента осаждением наноструктурных покрытий / Ю.Г. Кабалдин [и др.] // Вестник машиностроения. – 2010. – №3, с. 41-48.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ЛИГАТУРЫ Cu-SiC НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ЖАРОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Иванова Е.В., Агафонова В.О., Кириллова А.В.

Самарский государственный аэрокосмический Университет имени академика С.П. Королева  
(Национальный исследовательский университет), Г. Самара, Россия  
[ELENA1994IVANOVA@MAIL.RU](mailto:ELENA1994IVANOVA@MAIL.RU), [V.FONOFF@YANDEX.RU](mailto:V.FONOFF@YANDEX.RU), [AVKIRILLOVA76@MAIL.RU](mailto:AVKIRILLOVA76@MAIL.RU)

Введение в алюминиевую матрицу небольшого количества керамических частиц (2...10%) вызывает улучшение механических характеристик композиционных материалов в широком интервале температур. Повышенное внимание к композиционным материалам, армированным частицами SiC, обусловлено высокими прочностью и твердостью этих частиц и удовлетворительной совместимостью с алюминиевыми матрицами [2].

Широкое применение в изделиях авиационно-космической, автомобильной, энергетической и других видов техники находят матричные композиционные материалы (МКМ) на алюминиевой матрице, армированной частицами карбида кремния в соответствии с рисунком 1.[1]

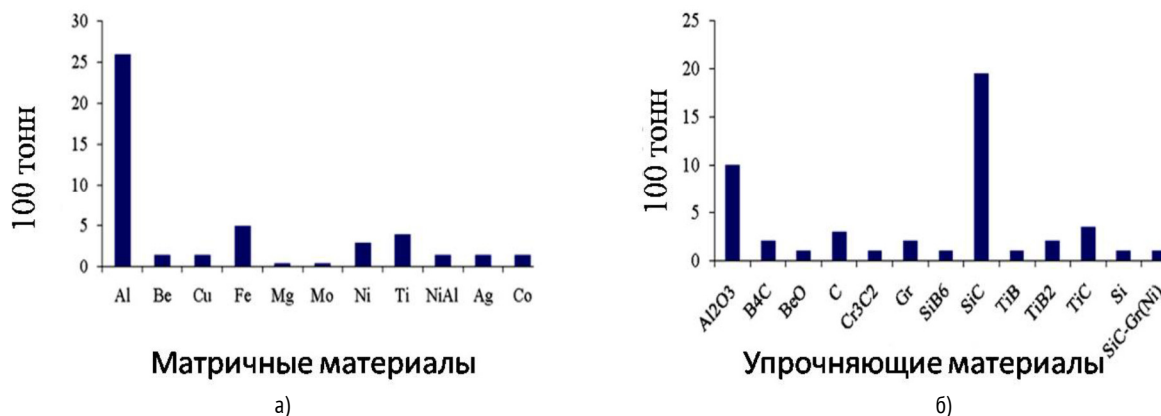
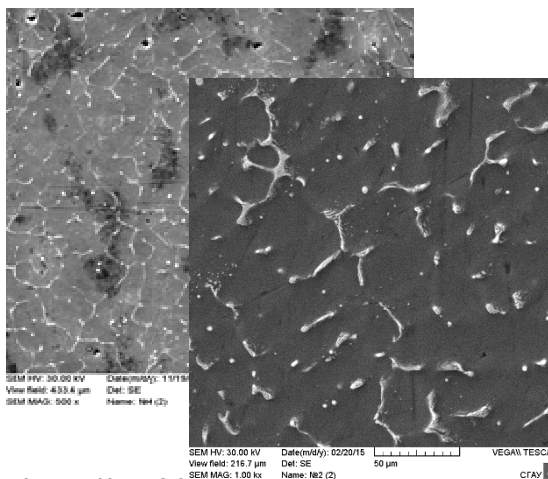


Рисунок 1 - Диаграмма применения матричных сплавов (а) и армирующих компонентов (б) при изготовлении МКМ и изделий на их основе

Лучшим методом изготовления композиционных материалов системы Al-SiC являются жидкофазные. Для получения нового алюминиевого композиционного сплава были проведены экспериментальные плавки при различных температурах 750°C, 850°C и 950°C. Плавление проводилось в плавильной печи GRAFICARBO с цифровым терморегулятором с максимальной температурой 1200°C и максимальной загрузкой тигля 2000 гр. В алюминиевый сплав А7 вводились лигатуры состава Cu-2,5%SiC в виде брикетов, полученных путем прессования с различными удельными давлениями от 10 до 35 тонн сил. Введение лигатуры проводилось механическим замешиванием в расплав жидкого алюминия.

Полученные в результате плавления образцы подвергались микроструктурному исследованию, испытаниям на твердость на приборе Роквелла по шкале В, а также проводили химический анализ образцов. По результатам микроисследования, полученных слитков, оказалось что лигатура выделяется по границам зерен алюминия, что видно из рисунка 2.



а)  
 Рисунок 2. Структура, полученных в результате №2.

Изломы всех образцов имеют хрупкий характер. Хрупкий излом имеет кристаллическое строение, происходит практически без предварительной пластической деформации, в нем можно различить форму и размер зерен металла. Хрупкий излом характерен для достаточно твердых материалов, что соответствует замеренным значениям твердости, которые приведены в таблице 1. Высокие значения твердости в отдельных точках, свидетельствуют о наличии не растворившихся частиц лигатуры.

Таблица 1 - Значение замеров твердости по длине образца.

№ образца	№ замера по длине образца с шагом 5 мм									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
№ 1	15	24	25	30	32	31	34	36	29	32
№ 2	32	40	47	56	49	54	39	27	36	26

По результатам исследования был выявлен оптимальный режим получения композиционного материала с алюминиевой матрицей и упрочнителем Cu-2,5%SiC: 750°C, выдержкой 2 часа, при котором получились достаточно высокие значения твердости. Применение такого композиционного материала позволяет уменьшить массу деталей и элементов конструкций на 15-50%, в 1,5-2 раза повысить их жесткость и усталостные характеристики по сравнению с прототипными металлическими материалами (например титановыми и алюминиевыми сплавами), обеспечивая при этом повышение эффективности, конструкционной надежности.[1].

Композиционные материалы и изделия на алюминиевой основе отличаются достаточно высокими механическими характеристиками и хорошей технологичностью для деталей машин различного назначения, однако практическое применение их остается на низком уровне.[3]

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березовский В.В. Применение дисперсно-упрочненных металлических композиционных материалов на основе алюминиевого сплава, армированного частицами SiC в авиационной промышленности [Текст]/ Березовский В.В. // Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника» №4, 2013 с.1-11.
2. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) [Текст]/ Михеев Р.С., Чернышова Т.А. // Заготовительное производство в машиностроении № 11, 2008. – С. 44-53 с.
3. Курганова Ю.А., Чернышева Т.А., Кобелева Л.И., Курганов С.В. Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов // Металлы. 2011. №4. С.71.

## ЦЕНТРОБЕЖНАЯ СВС-МЕТАЛЛУРГИЯ ЛИТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ БОРИДОВ И ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ.

Д.М. Икорников, С.Л. Силяков, В.Н. Санин

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.

\*denis-ikornikov@yandex.ru

Для успешного коммерческого использования современные материалы должны обладать широким набором свойств, включающих высокую прочность при повышенных температурах, химической стойкостью к воздействию агрессивных сред, высокой электро- и теплопроводностью и т.д. Требуемый набор свойств зачастую достигается путем комбинирования разнородных материалов и формирования композиционной структуры. К таким материалам относятся металломатричные композиционные материалы (МКМ).

Теоретические и экспериментальные исследования тройных фазовых диаграмм в системах Mo-Ni-B, Mo-Fe-B, W-Ni-B и др. показали, что тройные бориды ( $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{NiB}_2$ ) могут находиться в термодинамическом равновесии с металлической матрицей на основе Ni или Fe соответственно. Это дает возможность получать термодинамически стабильные МКМ на основе тройных боридов переходных металлов. Исследования таких композитов показали [1-4], что они обладают уникальной совокупностью свойств (высокая прочность, коррозионная стойкость и износостойкость в условиях высоких нагрузок и интенсивного трения при высокой температуре). Однако несмотря на высокие физико-химические характеристики такие МКМ не нашли широкого применения. Во многом это связано со сложными технологиями их получения. Высокая температура их плавления является препятствием для использования классических методов металлургии. Поэтому основными методами их получения являются порошковая металлургия, горячее изостатическое прессование (HIP), реакционное спекание, электроимпульсное спекание (SPS) и т.п. Используемые методы являются энергозатратными, многостадийными и требуют дорогостоящего оборудования.

Настоящая работа направлена на изучение физико-химических основ получения методом СВС-металлургии литых МКМ: 1- $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  /Ni, 2-  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  /Fe. Важным аспектом исследований является поиск составов и параметров синтеза, способных одновременно (в процессе синтеза) формировать как металлическую матрицу, так и твердые боридные включения (наполнитель).

В общем виде химическую схему для получения исследуемых МКМ можно представить как:



Эффективность данного метода получения высокотемпературных материалов (с тугоплавкими компонентами) основана на использовании химической энергии (Q) в результате протекания высококалорийных экзотермических реакций (в волне горения) между компонентами исходной порошковой смеси. Синтез литых материалов включает 4 основные стадии: инициирование экзотермической реакции с помощью электроспиральи, синтез (СВС), когда химическая реакция распространяется в виде волны горения по образцу, гравитационная сепарация (фазоразделение) продуктов синтеза и их последующая кристаллизация. Образующийся слиток представляет собой двухслойный продукт, в котором нижний слой формирует металлическая фаза (МКМ), а верхний – оксидная фаза ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В первой серии экспериментов была исследована возможность синтеза литых МКМ  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2 / \alpha\text{Ni}$  и  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 / \alpha\text{Fe}$  где  $\alpha$  варьировал от 0 до 0,27 и от 0 до 0,35 соответственно. Визуальный анализ образцов показал, что литые материалы можно получать в широком диапазоне по соотношению материала матрицы (формируемого на основе Ni или Fe) и материала наполнителя сформированных на основе комплексных боридов  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Во всем исследуемом диапазоне концентрации  $\alpha\text{Ni}(\text{Fe})$  металлическая и оксидная фаза имеют четкую границу раздела фаз т.е. происходит полное фазоразделение.

Исследовано влияние перегрузки (центробежного ускорения) на характеристики процесса синтеза. Полученные зависимости скорости горения имеют общую тенденцию увеличения скорости с возрастанием создаваемой перегрузки. Наиболее интенсивное увеличение скорости распространения фронта (более чем в 2,5 раза) наблюдается в интервале значений перегрузки от 1 до 100g.

Результаты анализа фазового состава и микроструктуры образцов на основе комплексного борида  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  показали, что синтезированный материал имеет композиционную структуру, где, боридные частицы на основе  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  с раз-

мером 20-30 мкм равномерно распределены по объёму литого композиционного материала. Формирование металлической матрицы происходит на основе Ni. Влияние легирующих добавок на морфологию и состав продуктов на основе комплексных боридов было исследовано. Полученные данные показали, что при введении легирующих компонентов наблюдается существенное изменение микроструктуры и морфологии структурных элементов сформированных на основе комплексного борида  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  и  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ . Легирующие компоненты (Cr, Mn, V) преимущественно были распределены в металлической матрице. Кроме того, выявлено присутствие растворенного Al в матрице на основе Ni. Исследования микроструктуры образцов после травления выявили, что матрица имеет второй уровень упрочняющих структурных элементов состоящих из наноразмерных интерметаллидных выделений с сетчатой структурой.

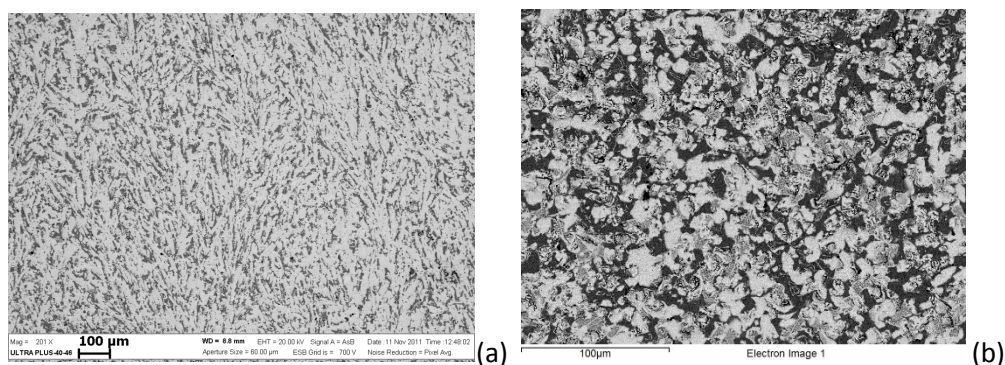


Рисунок 1 - Микроструктура литого композиционного материала на основе (а)  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  и (б)  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .

На основе полученных композиционных материалов впервые осуществлена центробежная СВС-наплавка защитных покрытий на титановые и стальные подложки. Получено покрытие, равномерно распределенное по поверхности основы, толщиной 2-6 мм и с твердостью 1300-1400 Нв. Показано, что на границе основа / покрытие формируется переходная зона толщиной 0,1-0,3 мм, которая обеспечивает прочное сцепление покрытия с основой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-08-91374.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Takagi. Development and application of high strength ternary boride base cermets. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2809–2818
2. Bo Yuan, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, Pei-Ling Wang. Reactive synthesis and mechanical properties of  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  based hard alloy. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28 (2010) 291–296.
3. Barath Palanisamy, Anish Upadhyaya, K. Anand. Evaluation of braze bonded hard complex boride based coatings for sliding, erosion and abrasion wear. *Wear* 266 (2009) 1058–1065.
4. Vind Nielsen, H.J. (1980) "Magnetic Properties of Fe-Cr-B and Fe-Mo-B Metallic Glasses" *J. Magn. Magn. Mater.* 19: 138-140.

### ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Кириллина Ю.В., Лазарева Н.Н., Слепцова С.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия  
kirillina\_yv@mail.ru

Разработка износостойких полимерных композиционных материалов является одной из актуальных задач современного материаловедения, поскольку развитие современной техники невозможно без создания материалов с улучшенными и новыми свойствами. В число эффективных способов для достижения этой цели входит использование изначально обладающей уникальными свойствами полимерной матрицы. Наиболее подходящим и широко применяемым в технике является политетрафторэтилен (ПТФЭ). По своему комплексу физико-химических и механических свойств ПТФЭ превосходит все известные полимеры [1]. Незаменим он в узлах «сухого» трения, поскольку обладает низким коэффициентом трения по стали и самосмазывающимися свойствами. Однако из-за низкой износостойкости и высокой ползучести политетрафторэтилен в чистом виде не используется в узлах трения [2]. Эти недостатки достаточно эффективно устраняются при введении

наполнителей. При этом наблюдается улучшение ряда механических, теплофизических, барьерных свойств и других функциональных свойств полимеров [1]. В качестве материала наполнителей в данной работе предложены слоистые силикаты, такие как серпентинит, флогопит, бентонит и вермикулит.

В работе представлены результаты исследования триботехнических характеристик и структурных исследований поверхности трения композитов. Степень наполнения составляет от 0,5 мас. % до 7 мас. %. Композиты на основе ПТФЭ получали путем сухого смешения полимера с наполнителем, используя технологию холодного формования с последующим свободным спеканием. Предварительная обработка наполнителей заключается в механической активации в мельнице планетарного типа.

Скорость изнашивания и коэффициент трения определяли на машине трения УМТ-3 (СЕТР) по схеме трения «палец-диск» при нагрузке 160 Н. Для структурных исследований привлечены методы растровой электронной микроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РЭМ). Исследование поверхности трения композитов проводили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-7800F. Исследование методом РФЭС проводилось на спектрометре K-Alpha / Thermo scientific. Съемку проводили на излучении AlK $\alpha$  при мощности 100 W и напряжении 12 kV. Диаметр области анализа составлял 30 ~ 400  $\mu$ m. Инфракрасные спектры образцов снимали на спектрометре FTS 7000 Varian.

В работе приведены результаты триботехнических испытаний композитов на основе ПТФЭ и слоистых силикатов. Анализ результатов триботехнических испытаний показывает, что композиты характеризуются повышенной износостойкостью и низким коэффициентом трения. Наблюдается снижение скорости массового изнашивания до 2500 раз по сравнению с исходным полимером и с сохранением низкого значения коэффициента трения.

Коэффициент трения и износостойкость твердых слоистых смазок в значительной степени зависят от внешних условий: скорости скольжения, нагрузки, времени неподвижного контакта и ряда других факторов [3]. Одним из основных факторов значительного улучшения износостойкости материалов связано с глубиной протекания трибохимических процессов в ходе фрикционного взаимодействия. Известно, что при фрикционном нагружении происходит химическая активация взаимодействующих поверхностей: полимерные молекулы разрываются по химическим связям главных валентностей, происходит отщепление боковых групп и возникают активные центры. Такой разрыв является следствием не только механодеструкции, но и термодеструкции, обязанный интенсивному тепловыделению на контакте. Для исследования процессов, протекающих на поверхности трения композита и контртела, были применены методы ИК - спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом РФЭС показано, что процесс трения сопровождается процессами деструкции полимера. Содержание кислорода в образцах после трения составляет 20.96%, что говорит об его участии в протекании процесса деструкции полимера. Отношение F/C образца ПТФЭ после трения падает до 1,24, композита до 0,25.

Анализ ИК-спектров позволил выявить, что трибоокислительная деструкция композитов, приводит к образованию карбоксилатных групп, которые, очевидно, играют роль ингибиторов дальнейшего окисления макромолекул [3].

При определенных нагрузке, скорости скольжения и температуре в зоне трения трибодеструкция может приводить к образованию фрагментов макромолекул, обладающих достаточной подвижностью и обеспечивающих их ориентацию в нанометровых поверхностных слоях. Дальнейший процесс приводит к протеканию структурирующих процессов, в виде сшивки отдельных фрагментов термоокислительного распада макромолекул и формированию сшитой, более упорядоченной, плотно упакованной структуры, характеризующейся повышенной износостойкостью. Названные процессы, а также увеличение адгезии к контртелу пленки фрикционного переноса, благодаря высокой активности ультрадисперсных наполнителей, способствуют существенному повышению износостойкости модифицированного ПТФЭ.

Выявлено, что снижение коэффициента трения композитов связано с вытеснением на поверхность трения частиц минерала в результате фрикционного взаимодействия, которые воспринимают нагрузку, препятствуя разрушению и изнашиванию (рис. 1).

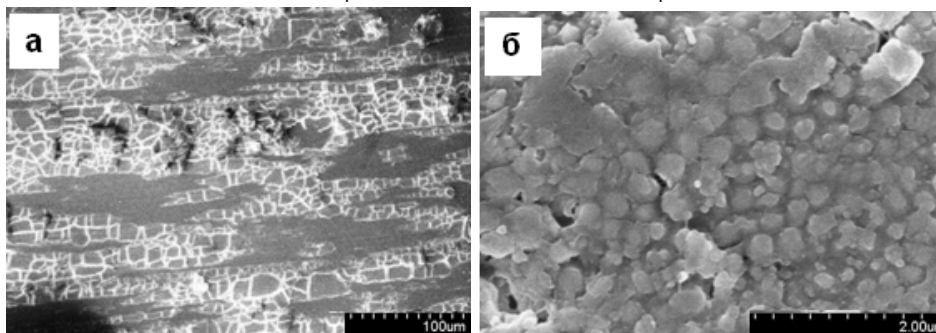


Рисунок 1 - а, б) Микрофотографии поверхности трения композита, содержащего 2 мас. % серпентинита

Таким образом, на основании комплексного исследования структуры поверхности трения композитов показано, что модификация ПТФЭ слоистыми силикатами вызывает трибохимические реакции в процессе изнашивания. Наполнители выступают в роли катализаторов сшивки отдельных фрагментов трибораспада ПТФЭ, что приводит к повышению износостойкости материала. Показано, что наполнение ПТФЭ слоистыми силикатами приводит к значительному снижению скорости массового изнашивания до 2500 раз по сравнению с исходным полимером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Министерства образования и науки РФ 11.512.2014/К от 18.07.2014 года.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация [Текст]: Научное издание / Ю.К. Машков [и др.]. - М.: Машиностроение, 2005. - 239 с.
2. Хатипов С. А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства [Текст] / С.А. Хатипов // Рос. хим. ж. – 2008. - т. LII. - № 5. – С. 64 – 72.
3. Трение и износ материалов на основе полимеров [Текст]: Научное издание / В.А. Белый [и др.]. - Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.

#### **МИКРОТВЕРДОСТЬ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ В ПРОЦЕССЕ НИТРИДИЗАЦИИ ЦИРКОНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ПРИ 2400°C**

Ковалев И.А., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Огарков А.И., Ашмарин А.А.

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, г.Москва, Россия.

[vankovskij@mail.ru](mailto:vankovskij@mail.ru)

Вследствие термохимической стойкости и рекордных механических свойств нитриды металлов подгруппы титана нашли применение в различных отраслях техники: тонкие пленки в микроэлектронике, защитные и упрочняющие покрытия, функциональная керамика. В зависимости от функционального назначения используются разнообразные способы получения нитридной керамики (прессование порошков, осаждение из раствора, вакуумные и плазменные технологии и т.п.). Предложенный в работе [1] подход к синтезу оксидной керамики, успешно решающий проблему создания тонкостенных керамических изделий сложной формы, был реализован для керамики на основе ZrN [2]. Ранее было установлено, что процесс нитридации возможен выше температуры плавления металла благодаря формированию на начальном этапе оболочки из тугоплавкого слоя нитрида [3]. Однако механизм данного процесса, а также особенности структуры и свойств получаемой керамики всецело не исследованы.

Цель настоящей работы – оценка микротвердости гетерофазной структуры ZrN, синтезированного в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги.

Синтез нитрида циркония проводили резистивным нагревом в атмосфере газообразного азота ленты длиной 60,0 мм, шириной 3,0 мм, вырезанной из циркониевой фольги толщиной 0,5 мм. Перед началом реакцию камеру продували в течение 5 мин. потоком азота квалификации «ОСЧ», пропущенного через заполненную циркониевой стружкой муфельную печь, нагретую до 650°C. В течение всего процесса нитридации давление азота в реакционной среде поддерживали в диапазоне 1,2±0,1 атм посредством буферной камеры. Режим нитридации циркониевой фольги для получения гетерофазной структуры составлял 4, 6 и 11 минут при 2400 °С. Ранее нами было выявлено, что на более длительных временах образуется уже стехеометрически однородный нитрид циркония [3].



Измерение микротвердости проводилось по ГОСТ 9450-76 на твердомере Wolpert 402MVD. В качестве индентора использовалась правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине  $136^\circ$ . Нагрузка на индентор 50 грамм на 15 секунд.

Методом РФА был исследован фазовый состав полученных образцов. Дифрактограммы, полученные с поверхности материала для всех образцов свидетельствуют о наличии исключительно фазы нитрида циркония стехиометричного состава (далее фаза А). Дифрактограммы с объёма материала фиксирует образование нитрида с недостатком по азоту (далее фаза С). Также фиксируется фаза металлического циркония с наличием твердого раствора азота в металле (далее фаза В). При этом количественная оценка указывает на уменьшение содержания фазы твердого раствора с увеличением времени нитридации.

На начальном этапе процесса наблюдается образование равномерной фазы А с переходной фазой С, протяженностью 10 мкм (Рис.1а). В центральной части образца наблюдается однородная фаза В. По достижении 6 минут, толщина основной фазы А увеличивается в 2 раза (Рис.1б). Поверхностный слой (~10мкм) находящийся в непосредственном контакте с окислительной атмосферой (фаза А') характеризуется низкой микротвердостью по сравнению с основным объёмом фазы А (см. табл.1). По торцам образца со временем процесса нитридации, в фазе В наблюдается рост кристаллитов микротвердость которых сопоставима с микротвердостью фазы С. Их перекристаллизация в последствии формирует основную нитридную фазу А. Через 11 минут после начала нитридации в керамическом слое наблюдается основная нитридная фазы А и остатки фаз В, С (Рис.1в).

В таблице 1 представлены данные по микротвердости различных структурных фаз, получаемого нитрида. Также в ней выделены в отдельные фазы А-С, входящая в основную нитридную фазу А, и С-В, входящая в фазу В. Фаза А-С - это область фазы А, со своей характеристической микротвердостью (табл.1), граничащая с переходной фазой С. Но в усредненном значении общая структурная фаза А имеет показатель микротвердости-  $1483 \pm 197$  и  $1513 \pm 381$  для 4 и 6 минут, соответственно, что хорошо согласуется со значениями, представленными в литературе [4]. При 11 минутах в образце нитрида в нитридной фазе А отсутствует градиент перепада микротвердости, что может свидетельствовать о формировании более однородной и структурно сбалансированной фазы нитрида. Фаза С-В в свою очередь - это область фазы В, граничащая с переходной фазой С. Наблюдаемое снижение значений микротвердости фазы С-В можно объяснить дефектностью кристаллической решётки материала, связанной с диффузией азотом циркония во фронт реакции. Для времени процесса нитридации соответствующим 11 минутам структурная фаза В истощена представляет из себя остатки металлической фазы с характеристиками соответствующим области С-В.

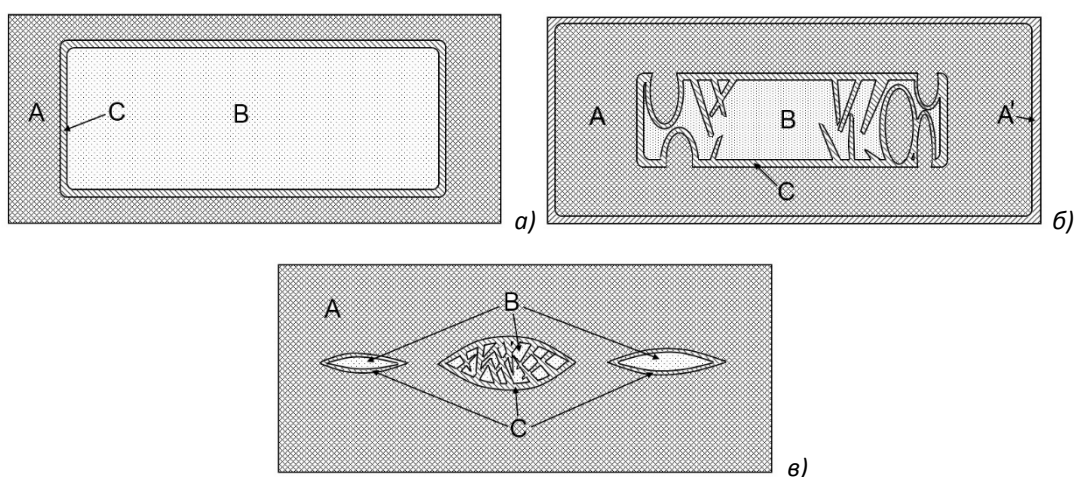


Рисунок 1 - Схематичное изображение поперечного среза гетерофазной структуры нитрида циркония, полученного в процессе высокотемпературной нитридации фольги 500 мкм при  $2400^\circ\text{C}$ . Время нитридации: а) 4 минуты; б) 6 минут; в) 11 минут. Где А,В, С - это различные фазовые структуры.

Таблица 1 - Данные по микротвердости различных фазовых структур, получаемого нитрида.

Время нитридации	4 минуты		6 минут		11 минут		Литературные данные для нитрида циркония [4], нагрузка 50г на 10с
	Фазовая структура	Микро-твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Фазовая структура	Микро-твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Фазовая структура	Микро-твердость, кгс/мм <sup>2</sup>	
Характеристики	A'	-	A'	1093±52	A'	-	1520±115
	A	1680±92	A	1894±139	A	1602±122	
	A-C	1286±20	A-C	1132±110	A-C	-	
	C	617±58	C	666±88	C	642±76	
	C-B	313±26	C-B	318±20	C-B	-	
	B	404±43	B	425±53	B	306±35	

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

## ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ:

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады РАН, 2001, т. 378, №4, с. 492-499
2. ПАТЕНТ RU 2337058 C01B021/076 (01.2006.). Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский.
3. Кузнецов К.Б. Получение монолитных нитридов титана, циркония и гафния прямым нагревом металлической преформы электрическим током в среде газообразного азота // Перспективные материалы. – 2008. – № 5 (специальный). – С.416-421.
4. Г.В. Самсонов. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению. М. 1963. - 398с.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КАРБИДА БОРА ПРИ СВС В РЕЖИМЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ**

Ковалев И.Д., Пономарев В.И., Коновалихин С.В., Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия  
i2212@yandex.ru

Карбид бора обладает множеством полезных свойств, таких как высокая температура плавления, высокая твердость, низкая плотность, высокий модуль упругости, высокая химическая и коррозионная стойкость, высокое сечение захвата нейтронов. Эти свойства определяют широкую область применения карбида бора, он используется при изготовлении брони, абразивных покрытий, режущего инструмента, контрольных стержней для ядерных реакторов, материалов на основе полупроводников, композиционных материалов.

Карбид бора является фазой переменного состава, в структуре которой икосаэдры, состоящие из 12 атомов бора, связаны друг с другом напрямую, а также трехатомными линейными группами С–В–С [1-2]. Исследованию карбида бора посвящено много работ, но остаются некоторые вопросы структурного плана. Особенности распределения атомов углерода в структуре карбида бора являются предметом исследования многих десятилетий [1-3], недавно сформулированная идея различного упорядочения при одном и том же составе [3] требует экспериментального и теоретического подтверждения.

Цель настоящей работы состояла в получении карбида бора методом СВС в нестационарных условиях горения.

Для получения карбида бора по технологии СВС использовался метод магнийтермического восстановления оксида бора в присутствии углерода. Для увеличения температуры горения в шихту добавлялось 30 вес.% перхлората магния, который, взаимодействуя с магнием, обеспечивал добавочное тепло и газовыделение. Соотношение В2О3/С в шихте закладывалось на получение состава близкого к В4С и составляло 82.2/17.8. Для уменьшения теплоотвода исходная шихта была помещена в оболочку из оксида магния, который не участвовал в реакции. Синтез проводился в среде аргона при начальном давлении 3 МПа.

Полученные образцы не подвергались размалыванию в дробилке (что усреднило бы результат по объему образца), а исследовались визуально на предмет выделения различных областей в образце. Затем порошок из каждой области выделялся, отмывался соляной кислотой от оксида магния и исследовался рентгеновским методом на порошковом дифрактометре ARL X'TRA.

На полученном в синтезе спеке, поперечный разлом которого показан на рисунке 1а, видно, что образец состоит из нескольких отличающихся по цвету областей. Всего было выделено 5 областей, которые для наглядности представлены на схеме (рисунок 1б).

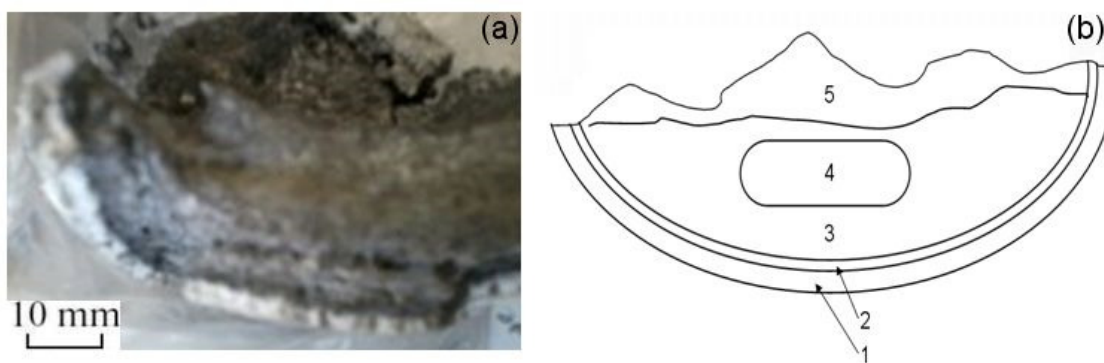


Рисунок 1 - Внешний вид поперечного разлома синтезированного образца (а) и его схематическое представление (б), цифрами показаны исследуемые области.

Все описанные области в основном состоят из карбида бора и оксида магния, что следует из химической реакции. После отделения порошка из этих пяти областей оксид магния был удален химической обработкой. Рентгенограммы отмытых порошков из областей 2, 3, 4, 5 (область 1 не приведена) приведены на рисунке 2.

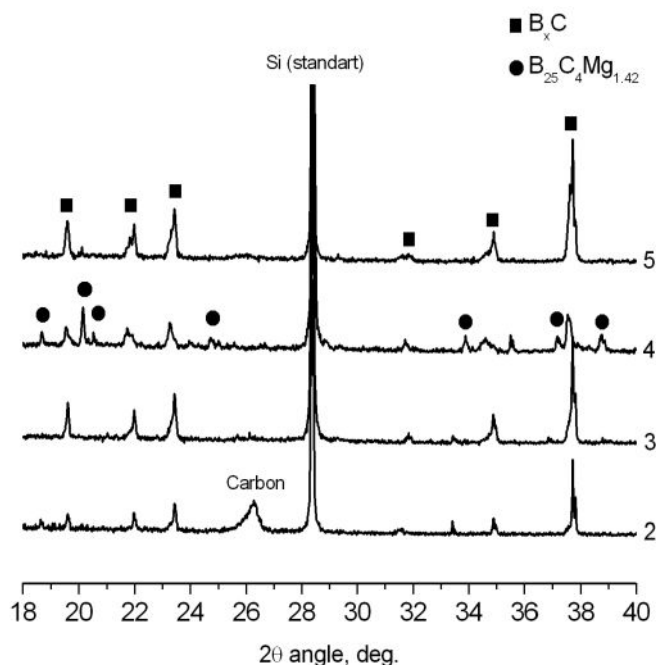


Рисунок 2 - Рентгенограммы порошков из областей 2-5.

Видно, что исследуемые порошки, в основном, состоят из карбида бора, но также имеются и другие фазы. В области 2 наряду с карбидом бора присутствует непрореагировавший углерод, а в области 4 – крупные кристаллы соединения  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ . Следует отметить очень важную особенность карбида бора в этой области: в отличие от других областей

параметров ячейки карбида бора из области 4 существенно отличались. Карбид бора из областей 2, 3 и 5 имеет состав  $B_{12}C_3$ , а из области 4 –  $B_{13}C_2$ , то есть обедненный по углероду. Это можно объяснить тем, что область 4 находится в самом центре образца, и температура в ней оставалась высокой более продолжительное время, чем в периферийных областях ближе к краю. Также в этой области появляется новое соединение  $B_{25}C_4Mg_{1.42}$ , которое "отбирает" часть углерода у карбида бора. Полученные результаты обусловлены различиями в механизме фазообразования материала в зависимости от температурных условий по сечению образца.

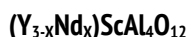
Обращает на себя внимание на уширение (и даже расщепление) некоторых пиков карбида бора из областей 4 и 5. Это может быть следствием возникновения неоднородности при нестационарном горении и появлением нескольких близких составов карбида бора одновременно [3]. Однако этот вопрос является достаточно сложным и требует отдельного детального рассмотрения, как и весь процесс синтеза при нестационарных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант № 15-08-04595\_а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Thevenot F. Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6, 205-225.
2. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Боднарчук Н.И., Грабчук Б.Л. Карбид бора. Киев: Наукова думка, 1988. 216 с.
3. Пономарев В.И., Ковалев И.Д., Коновалихин С.В., Вершинников В.И. Кристаллография, 2013, 58, 410-415.

### СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ЛАЗЕРНОГО СОСТАВА



Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Солнцев К.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, г. Москва, Россия

[kolomiets.timofey@gmail.com](mailto:kolomiets.timofey@gmail.com)

Для получения высокоплотного компакта оксидных наночастиц иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ) и формирования в процессе его спекания беспористой структуры керамики необходимо использовать в качестве исходных пресс-порошков монофазные монодисперсные оксидные нанопорошки заданных химических составов с определенными физико-химическими и магнитными свойствами. Так, легирующую добавку  $Sc_2O_3$  вводят в лазерный материал не только для модифицирования оптико-спектроскопических свойств активного прозрачного керамического тела, но и для увеличения магнитного момента частиц исходного порошка иттрий-скандий-алюминиевого граната, активированного ионами неодима (ИСАГ:Nd) [1]. Последний фактор оказывает на частицы ориентирующее действие, сопровождающееся текстуробразованием как в «сырых» заготовках, так и в полученных образцах прозрачных керамик в процессах их спекания и рекристаллизации, что способствует формированию более совершенных межзеренных границ и снижению оптических потерь при рассеивании на них излучения.

В данной работе был исследован модифицированный способ количественного химического соосаждения катионов металлов при синтезе прекурсоров монодисперсных нанопорошков ИСАГ:Nd+3, полученных в системе  $Y_2O_3/Nd_2O_3-Sc_2O_3-Al_2O_3$  с молекулярной формулой  $(Y_{3-x}Nd_x)ScAl_4O_{12}$  при  $x = 0,06$  (2 ат.% Nd), гидрокарбонатом аммония (1,2-1,8М водный раствор  $NH_4HCO_3$ ) при воздушно-инжекторном распылении водного раствора солей хлороводородной кислоты при соответствующем катионном соотношении (Y:Nd:Sc:Al=2,94:0,06:1:4) при контроле температуры и pH (6-9) в зоне реакции. При термолитизе карбонатного прекурсора при 1100оС образуется слабо агломерированный, легко спекающийся нанопорошок модифицированного граната ИСАГ:Nd, рентгенограмма которого приведена на рисунке 1. Исследованы процессы вакуумного спекания опытных образцов из синтезированных монофазных порошков ИСАГ:Nd. В процессе вакуумного обжига при 1700оС получены образцы однофазной мелкокристаллической керамики на основе активированного граната состава  $Y_{2,94}Nd_{0,06}ScAl_4O_{12}$  со средним размером кристаллов порядка 3 мкм (рис.2). Значение параметра а кубической элементарной ячейки составляет 1,2210 нм, а рентгеновской плотности 4,4877 г/см<sup>3</sup>.

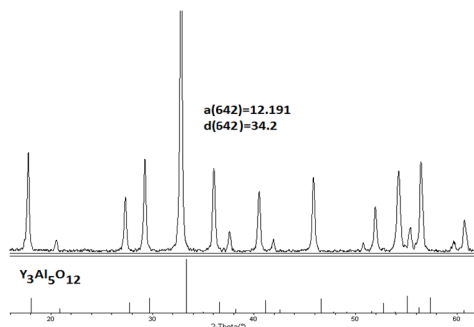


Рисунок 1 - Рентгенограмма продуктов разложения прекурсора после обработки при 1100°C

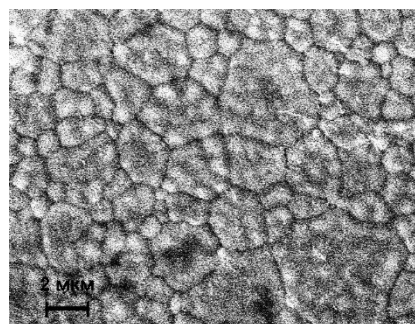


Рисунок 2 - Электронно-микроскопический снимок шлифа полученной керамики ИСАГ:Nd+3

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tao Feng, Jianlin Shi, Jiyang Chen, and Danyu Liang. Fluorescence emission enhancement of transparent Nd:YAG ceramics by Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping. J. Opt. Soc. Am. B. 2005. V.22, №10, p.2134-2137.

### ВЫЯВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НИТРИДИЗАЦИИ ЦИРКОНИЯ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 1500-2400°C

Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Шокодько А.В., Чернявский А.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, г. Москва.

[ku-zma@yandex.ru](mailto:ku-zma@yandex.ru)

Процессы получения материалов на основе нитридов циркония (порошки, пленки, покрытия) классическими методами является достаточно изученными. В предлагаемой работе, применен отличный от известных способов одностадийный метод резистивного нагрева металлической преформы в среде окислителя, позволяющий проводить синтез выше температуры плавления металла [1, 2].

Целью данной работы являлось выявление кинетических закономерностей процесса нитридации циркония методом резистивного нагрева в среде газообразного азота.

Образцы нитридных керамик получали окислением металлической преформы в атмосфере газа-окислителя - азота, при избыточном давлении азота 0.2 атм.

Исходным материалом (преформ) служили пластины циркония (рисунок 1).

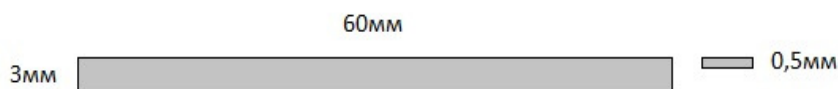


Рисунок 1 - Схематическое изображение циркониевой преформы

С помощью зажимов преформу крепили в тоководы и помещали в реактор. Затем реактор продували газообразным азотом квалификации "ОСЧ", который для удаления следов кислорода пропускали через заполненную циркониевой стружкой печь, нагретую до температуры 650 °С. Нагрев преформы осуществлялся прямым пропусканием электрического тока непосредственно.

Измерение массы образцов до и после синтеза проводили на весах марки Shinko Denshi Vibra af-r220e (точность измерения - 0.0001г).

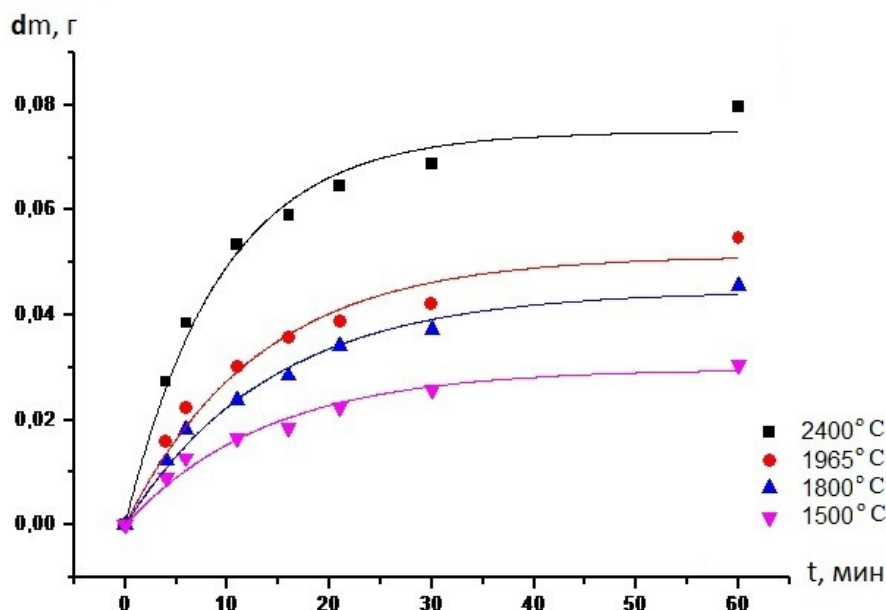


Рисунок 2 - Зависимости прироста массы преформы от времени в процессе нитридации циркония

На рисунке 2 изображены кинетические зависимости процесса нитридации циркония при температурах 1500, 1800, 1965, 2400°C. Математическая аппроксимация с высокой точностью показала, что данная кинетическая зависимость подчиняется экспоненциальному закону, что соответствует литературным данным по азотированию переходных металлов [3]. С ростом температуры синтеза происходит значительное увеличение прироста массы преформы, что связано с увеличением скорости реакции и вовлечением в реакцию всего объема металла. Исследование кинетики процесса нитридации при температуре эвтектического превращения (1965°C) показало, что возможное появление жидкой фазы не оказывает существенного влияния на механизм взаимодействия металлического циркония и газообразного азота.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана // Перспективные материалы. 2008. №1. С.56-59.
2. Кузнецов К.Б., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Рентгенофазовые исследования монолитного нитрида титана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 9. С.36-40.
3. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка. 1969.377 с.

#### СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Лазарева Н.Н., Кириллина Ю.В., Слепцова С.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия  
lazareva-nadia92@mail.ru

Современные условия развития материаловедения требуют создания новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые имели бы специфические свойства. Этим и обусловлен интерес к различного рода наполнителям,

которые имеют высокую степень дисперсности и нанометровый масштаб. Слоистые силикаты относятся к одним из таких перспективных наномодификаторов [1]. В данной работе в качестве наполнителей выступают: серпентинит, флогопит, бентонит и вермикулит.

Целью работы является исследование прочностных и структурных характеристик полимерных композитов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и слоистых силикатов.

Физико-механические характеристики ПКМ (относительное удлинение и предел прочности) определяли на испытательной машине "ShimadzuAGS-J" при скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин (ГОСТ 11262-80). Исследование надмолекулярных структур ПКМ проводили на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7800F. Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария) на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ), при сканировании с шагом 0,04о и временем накопления в каждой точке в течение 3 с.

Показатели физико-механических испытаний ПКМ, содержащих 1-2 мас. % слоистых силикатов показывают увеличение предела прочности при разрыве в 1,5 раза, что подтверждает положительное влияние силикатов и их методов модификации (механоактивация, модификация поверхностно-активными веществами, введение функциональных добавок) на свойства политетрафторэтилена.

Исследование надмолекулярных структур показывает, что ПКМ при содержании слоистых силикатов до 2 мас. % характеризуется наличием регулярных структурных образований, имеющих правильную сферолитную форму. То есть частицы наполнителей выступают в роли центра кристаллизации. Превышение этой концентрации наполнителя в ПКМ приводит к формированию хаотичной структуры, в которой сферолитная структура начинает нарушаться.

На микрофотографиях (рис. 1 б, в) видно, что наблюдается образование двухфазной гетерогенной системы с развитой границей раздела фаз, которое может способствовать повышению сегментальной подвижности элементов надмолекулярной структуры. Благодаря этому увеличивается скорость релаксационных процессов, обеспечивающая уменьшение локальных напряжений в композите, приводящая к увеличению деформационно-прочностных характеристик ПКМ [2].

Изучение микроструктуры интеркалированных слоистых силикатов наиболее информативно с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Добавление к ПТФЭ слоистых силикатов оказывает разное влияние на формирование структуры материала. Для доказательства степени интеркаляции наносиликата используют изменение интенсивности и формы пиков, соответствующих исходным компонентам [3]. Дифрактограммы, характеризующие появление нанокompозита, могут быть представлены различными кривыми. Отсутствие на дифрактограмме базальных рефлексов соответствующих наносиликату, свидетельствует о том, что его слои либо значительно удалены друг от друга, либо полностью эксфолиированы в полимере [4]. В случае наполнения серпентинита с нанопинелью магния базальный пик исходного силиката исчезает, что свидетельствует о формировании эксфолиированной наноструктуры. Рентгенограммы композитов, содержащих другие слоистые силикаты, показывают, что периодичность расположения слоев сохраняется, несмотря на обработку поверхностно-активным веществом, проведенную для улучшения совместимости с полимером. Таким образом, видно, что создание благоприятных условий улучшающих расшелушивание слоистого силиката не всегда зависит от использования ПАВ. К таким факторам относятся также низкая плотность заряда в глине, достаточная длина цепи алкиламмония, использование первичного и вторичного ионов аммония и т.д. Другой причиной может быть низкая температура плавления ПАВ. Как известно, в ряд уникальных свойств ПТФЭ входит его термостойкость, поэтому температура спекания ПКМ на основе ПТФЭ достигает 375°C. Очевидно, использование ПАВ в качестве модификатора для ПТФЭ неэффективно, т.к. в процессе переработки композиционных материалов структура ПАВ разрушается.

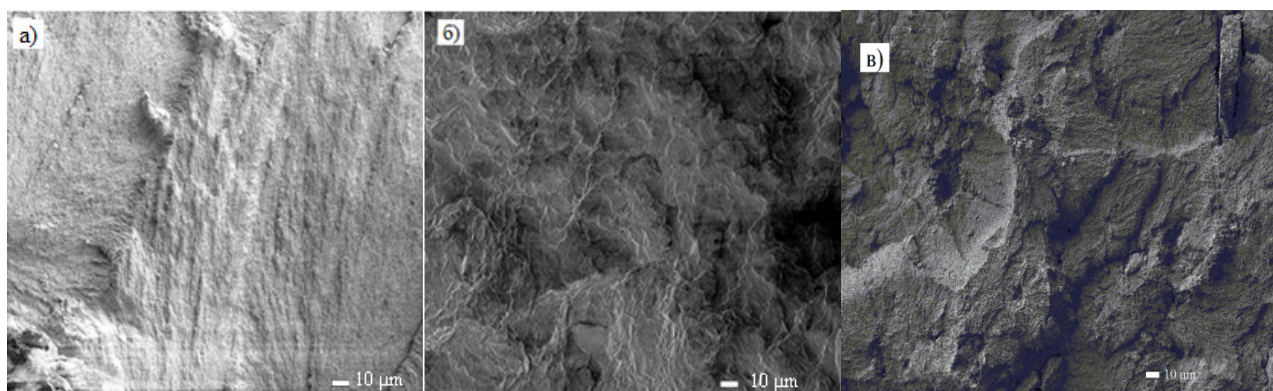


Рисунок 1 - Надмолекулярная структура: а) исходного ПТФЭ; б) ПТФЭ + 2 мас.% вермикулита, модифицированного АДМБАХ; в) ПТФЭ + 2 мас.% бентонита + 0,5 мас.% наношпинели магния.

На основании структурных исследований полимерных композитов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов, можно сделать вывод, что при введении слоистых силикатов структура исходного полимера претерпевает значительные изменения. Так, образуется двухфазная гетерогенная система с развитой границей раздела фаз, благодаря которой повышается скорость релаксационных процессов. А также выяснено, что применение различных методов модификации улучшают совместимость на границе раздела фаз полимер – слоистый силикат. Например, введение наношпинели магния в серпентинит привело к разработке эксфолиированного нанокompозита с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Государственному заданию № 11.512.2014/К от 18.07.2014 года.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Покидько, Б.В. Адсорбционное модифицирование слоистых силикатов для получения полимер-силикатных нанокompозитов [Текст]: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 / Покидько Борис Вадимирович. – М., 2004. – 117 с.
2. Охлопкова, А.А. Разработка полимерных нанокompозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования [Текст] / А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, О.В. Гоголева // Нефтегазовое дело. – 2009. - №2.
3. Наумкина, Н.И. Рентгенографический анализ изменения структурных параметров монтмориллонита при механоактивации [Текст] / Н.И. Наумкина, Ф.А. Трофимова, В.В. Власов // Глины, глинистые минералы и слоистые материалы: сб. науч. тр. / Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. – Москва, 2011. – 161 с.: ил.
4. Микитаев, А.К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин [Текст] / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев и др. // Пластические массы. – 2004. - №12. – С. 45-50.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Лебедева И.И., Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

[yu+tsl@yandex.ru](mailto:yu+tsl@yandex.ru)

Особенностями мезопористых материалов на основе оксида кремния являются высокоразвитая поверхность, значительный объём и упорядоченная структура пор, соразмерная молекулам. Внедрение в мезопористую матрицу наноразмерных частиц оксидов металлов придаёт ей дополнительные специфические свойства: каталитические, полупроводниковые, магнитные. Отмеченные характеристики мезопористых силикатных композиционных материалов делают перспективным их использование в различных отраслях промышленности и в разработке материалов и устройств нового поколения.

Целью работы являлось определение параметров, влияющих на формирование структурных свойств мезопористых материалов на основе оксидов кремния и железа.

Мезопористый материал на основе оксидов кремния и железа получали темплатным золь-гель методом с гидротермальной обработкой при внедрении оксида железа в силикатную матрицу методом соконденсации. Полученный металлосиликат с наноразмерными частицами  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявлял магнитные свойства, что подтверждалось измерениями на магнетометре Cryogenic CFS-9T-CVTI. Характеристики мезо- и микропористой структур образцов состава xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1SiO<sub>2</sub>, определённые на сорбтометре ASAP 2020, при различных температурах завершающих стадий получения железосиликатов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры мезо- и микропористой структур образцов железосиликатов.

x, моль	S <sub>вэт</sub> , м <sup>2</sup> /г				V <sub>сум</sub> , см <sup>3</sup> /г				D <sub>ср</sub> , нм			
	T <sub>350</sub> <sup>с</sup>	T <sub>115</sub> <sup>с</sup>	T <sub>650</sub> <sup>с</sup>	T <sub>1000</sub> <sup>с</sup>	T <sub>350</sub>	T <sub>115</sub>	T <sub>650</sub>	T <sub>1000</sub>	T <sub>350</sub>	T <sub>115</sub>	T <sub>650</sub>	T <sub>1000</sub>
0,3	236	226	591	262	0,49	0,46	0,98	0,38	8,2	8,1	6,6	5,8
0,4	155	150	686	89	0,24	0,24	0,76	0,15	6,3	6,4	4,5	6,7
0,5	87	90	732	209	0,17	0,18	0,69	0,25	8,0	8,0	3,8	4,8
0,6	192	210	882	136	0,35	0,37	0,94	0,27	7,2	7,0	4,3	7,9
0,7	122	128	645	211	0,31	0,3	0,74	0,34	9,4	9,3	4,6	6,5
0,8	145	160	693	104	0,20	0,21	0,62	0,13	5,6	5,4	3,6	5,1



0,9	88	97	642	12	0,14	0,15	0,56	0,47	6,5	6,1	3,5	15,8
1:1	115	123	583	93	0,21	0,22	0,72	0,17	7,3	7,0	4,9	7,3
	$V_{д}^2$ , см <sup>3</sup> /г				$D_{д.ср}^2$ , нм				$S_{эв}^2$ , м <sup>2</sup> /г			
0,3-1	0,12 - 0,17				1,7 - 1,8				285 - 380			
<sup>1</sup> - $T_{35C}$ , (115C, 650C, 1000C) – температура (°C) сушки (35, 115) и прокаливания (650, 1000) образцов. <sup>2</sup> - Параметры микропор $V_{д}$ , $D_{д.ср}$ , $S_{эв}$ определены по методу Дубинина-Астахова (после обработки при $T_{650C}$ ).												

Видно, что хорошие характеристики мезопористой структуры образцов - высокая удельная поверхность (СБЭТ), относительно небольшие размеры (D<sub>ср</sub>) и значительный объём (V<sub>сум</sub>) пор достигаются при среднем содержании оксида железа (0,6 моль). Определено, что увеличение температуры на завершающих стадиях получения материалов с 650 до 1000 °C приводит к существенному ухудшению их мезопористой структуры. Установлено, что изменение соотношения компонентов материалов, температур их подготовки и высокотемпературной обработки не оказывают значительного влияния на формирование микропористой структуры железосиликатов. Получено, что на стадии «низкотемпературной» сушки (от 35 до 115 °C) образцов также происходит изменение их пористой структуры, сопровождающееся уменьшением размеров пор, что может объясняться действием капиллярных сил в жидких прослойках между частицами, подтверждаемым, в основном, полученными текстурными характеристиками пористых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-03-00957\_а, № 14-03-00581\_а.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

### «SiC-СТАЛЬ»

Леонов А.В.

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

Радиопоглощающие материалы - это композиционные материалы, 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 техники, 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% карбид кремния зеленый 64С F150 и 45% металлический порошок ПХ18Н15 (размер фракции 160мкм) 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 23x10мм, 30x4мм и другие. Нагрузка при прессовании составляла 30,50,100,150,200 МПа. Обжиг проводился в муфельной печи при температуре 1100, 1150, 1200, 1300оС в течение разного времени. Проводились исследования диэлектрических характеристик материала. Размер образцов при измерении составляет 10x23x5мм.

В качестве оценки механических свойств принято предельное напряжение при трехточечном изгибе образца. Размер образца 4,5x4,5x40мм. Испытания проводились на установке Instron 3382.

Результаты и их обсуждение

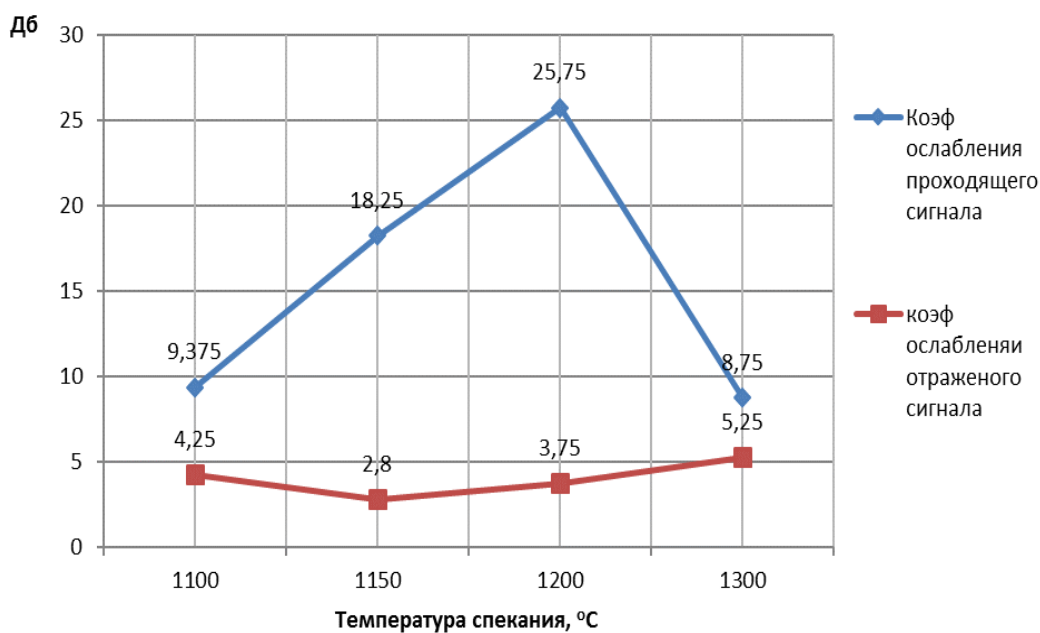
В результате исследований были получены данные по диэлектрическим характеристикам материала (уровень ослабления проходящего сигнала, и уровень ослабления отраженного сигнала). Измерения проводились на установке КСВН Я2Р-67 и более современной установке Р2-137. Результаты измерений на обоих устройствах одинаковы.

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что оптимальной является температура спекания 1200 оС. При более низкой температуре (1100 оС) образцы не обладают достаточными механическими свойствами, из-за низкой скорости диффузионных процессов во время спекания. При температуре 1300 оС наблюдается ухудшение радиопоглощающих свойств, что отражено на графике 1. Также определено оптимальное время спекания. Скорость нагрева 500

оС/ч и выдержка при выбранной температуре 2 часа. Уменьшение времени спекания приводит к недостаточному спеканию, а дальнейшее увеличение времени выдержки не приводит к улучшению результатов.

После определения оптимального давления и режима спекания была поставлена задача увеличения механических характеристик материала, при сохранении достаточных радиопоглощающих характеристик. В качестве оценки механических свойств принято предельное напряжение при трехточечном изгибе образца. Испытания проводились на установке Instron 3382.

**Коэф ослабления при разных температурах спекания при давлении прессования = 110 МПа**



Состав образца и дисперсность исходных порошков.	Давление прессования, МПа	Напряжение при изгибе, МПа
43,7% ПХ18Н15 160мкм 43,7% SiC F150 9,7% К3 2,9% декстрин	100	16,5
-//-	200	23
-//-	250	25
43,7% ПХ18Н15 56мкм 43,7% SiC F400 9,7% К3 2,9% декстрин	50	23
-//-	100	24
-//-	250	28

Было исследовано влияние дисперсности исходных порошков на механические свойства. При применении металлического порошка и порошка SiC дисперсностью 56мкм изгибная прочность образцов увеличилась, по сравнению с порошками дисперсностью 160мкм, при неизменно высоких радиопоглощающих свойствах. Были изготовлены образцы одинакового состава, но с разным давлением прессования. Как видно из таблицы 1 при увеличении давления прочность образцов увеличивается. При очень малом давлении образцы не спекаются. Оптимальным выбран диапазон давлений 100-150 МПа. Увеличение давления нежелательно из-за трудности прессования образцов или заготовок с большой площадью поверхности. Также при увеличении давления прессования до 250 МПа резко ухудшаются радиопоглощающие свойства.

Дальнейшие исследования будут направлены на увеличение прочностных характеристик, путем армирования образцов проволоками, изменением состава образцов.

### **СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА ЛЮТЕЦИЯ С ПОМОЩЬЮ СПЕКАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

Лукьяшин К.Е.<sup>1</sup>, Демаков С.Л.<sup>2</sup>, Юровских А.С.<sup>2</sup>, Шитов В.А.<sup>1</sup>, Максимов Р.Н.<sup>2</sup>, Платонов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия.

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия.  
[kostya@iep.uran.ru](mailto:kostya@iep.uran.ru)

В настоящее время одной из главных задач квантовой электроники является создание твердотельных лазерных систем с выходной мощностью более 100 кВт, необходимых для ряда научных и технологических приложений. Решение этой задачи обеспечивается разработкой методики синтеза новых активных сред - материалов, обладающих улучшенными оптическими и термомеханическими характеристиками. Оптическая керамика - перспективный класс активных сред, объединяющий основные преимущества лазерных монокристаллов и стёкол в одном материале: большие размеры, простой и относительно короткий процесс изготовления, возможность однородного или градиентного распределения активных ионов, более высокая механическая прочность и сопротивление на излом. По отношению к стеклу оптическая керамика обладает на порядок большей теплопроводностью и термостойкостью.

Керамическая активная среда на основе Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является более привлекательной для достижения высокой мощности лазерного излучения благодаря лучшей теплопроводности по сравнению с широко используемым иттрий-алюминиевым гранатом (YAG). Более того, в отличие от YAG, теплопроводность оксида лютеция снижается незначительно при его допировании активными ионами (например, Yb или Tm). Эта особенность объясняется близостью ионных радиусов и атомных масс элементов, что, в свою очередь, обеспечивает незначительное разупорядочение кристаллической решётки и высокую теплопроводность лазерного материала.

В настоящей работе сообщается о получении оптической Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керамики и приводятся результаты исследования её основных характеристик. Отличительной особенностью предлагаемой нами технологии является использование нанопорошков, синтезированных методом лазерной абляции, который заключается в испарении мишени заданного состава лазерным излучением с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. Мгновенная конденсация наночастиц обеспечивает их сферическую форму, малый средний размер (от 8 нм), слабую степень агломерации, а также высокую однородность распределения активных ионов благодаря перемешиванию требуемых компонентов в паровой фазе на атомном уровне.

Спекание полученных наночастиц производилось в вакуумной печи либо в установке искровой плазменной консолидации. Второй метод уникален тем, что позволяет обеспечить субмикроструктурную структуру материала благодаря совместному воздействию на порошковый материал серий импульсов постоянного тока и механического давления. Известно, что мелкозернистые материалы характеризуются повышенной микротвёрдостью и сопротивлением на излом, а также низкой деполяризацией света, что важно при генерации лазерного излучения высокой мощности [1,2].

Для изучения морфологии и основных характеристик синтезированных нанопорошков нами использовались просвечивающая электронная микроскопия, терморентгенография, БЭТ и ТГ/ДТА ДСК анализы. При исследовании спечённых керамик применялись сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, рентгенофазовый анализ, а также специализированная система для измерения микромеханических свойств.

Установлено, что при синтезе нанопорошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  методом лазерной абляции частицы образуются в метастабильной моноклинной фазе, что может быть обусловлено эффектом Гиббса-Томсона [3]. Температура начала фазового перехода наночастиц в основную кубическую фазу составляет  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере и  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в вакуумной среде. В результате термообработки площадь удельной поверхности нанопорошка уменьшается с 29 до  $19\text{ м}^2/\text{г}$ , что связано с укрупнением частиц и образованием контактных перешейков между ними.

Керамика  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , спечённая в вакууме при температуре  $1780\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 часов, характеризуется невысоким коэффициентом пропускания (18.5% на длине волны 1080 нм) при среднем размере кристаллитов порядка 10 мкм. Основным дефектом микроструктуры, снижающим прозрачность образца, является остаточная пористость. Искровое плазменное спекание наночастиц  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  при температуре  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 15 кН в течение 40 минут обеспечивает субмикроструктурную структуру керамики со средним размером зерна 0.2 мкм и коэффициентом пропускания 78.2% на длине волны 1080 нм, что на ~3% меньше теоретического значения. Дальнейшее совершенствование оптического качества керамики  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  возможно за счёт оптимизации параметров искрового плазменного спекания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Serivalsatit K., Kokuoz B., Yazgan-Kokuoz B., Kennedy M., Ballato J, J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93, 1320–1325.
2. Kagan M.A., Khazanov E.A., Quantum Electron., 2003, 33, 876–882.
3. Ivanov M.G., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Murzakaev A.M., Osipov V.V., Shtolz A.K., Solomonov V.I., J. Alloys Compd., 2009, 483, 503–506.

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ НА ФАЗО- И СТРУКТУРОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ КЕРМЕТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА**

Манакова О. С., Левашов Е. А., Курбаткина В. В.

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия  
manakova\_ol@mail.ru

Разработка композиционных керамических материалов, пригодных к эксплуатации в условиях одновременно высоких температур, механических нагрузок и коррозионных сред, является одной из главных задач современного материаловедения. Добиться увеличения физико-механических свойств материалов можно за счет дисперсионного твердения (ДТ) в процессе термообработки сплавов с метастабильной структурой, которую, за счет высоких скоростей протекания реакций и большого градиента температур, позволяет получать процесс СВС (СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез). К материалам с возможностью дисперсионного твердения относятся сплавы на основе карбида титана, легированные переходными металлами IV–VI групп Периодической системы элементов, обладающие значительными областями растворимости.

В работе изучены фазо- и структурообразование в волне горения СВС и после отжига в вакууме сплавов систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C со связкой на основе никеля.

Для системы Ti–Zr–C установлено, что в зоне горения образуются зерна  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ . В зоне догорания наблюдается рост карбидных зерен и распад на две карбидные фазы  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$  и  $(\text{Zr,Ti})\text{C}$  в сплавах с содержанием Zr > 11 %. В процессе охлаждения в связке кристаллизуется интерметаллидная прослойка в виде фазы Лавеса  $(\text{Ni,Co})(\text{Ti,Zr})_2$  (сплав с 5 % связки) или  $\text{Ti}(\text{Ni,Co})$  (сплавы с 20 и 30 % связки). С увеличением количества связки размер карбидных зерен уменьшается с 2,5–4,0 мкм (материал с 5 % связки) до 0,5–1,0 мкм (с 30 % связки).

После отжига количество  $(\text{Zr,Ti})\text{C}$  и интерметаллидных фаз увеличивается за счет распада пересыщенного твердого раствора карбида  $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ . В образцах с содержанием Zr > 22 % после термообработки изменяется фазовый состав связки: помимо фазы  $\text{Ti}(\text{Ni,Co})$ , в небольшом количестве выделяется интерметаллид  $\text{ZrCo}_2$  размером менее 0,1 мкм.

В системе Ti–Nb–C со связкой фазо- и структурообразование также проходит в несколько стадий: образование зерен  $(\text{Ti,Nb})\text{C}$  в волне горения, в зоне догорания рост карбидных зерен, формирование внутри них градиента концентраций Ti и Nb и кристаллизация связки. Особенностью данной системы является выделение избыточного  $\beta$ -раствора  $(\text{Ti,Nb})$  при малом содержании связки (5 %). В процессе отжига происходит выделение избыточного Nb из карбидной фазы и его взаимодействие со связкой с образованием наноразмерных фаз  $\text{NbCo}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{NbAl}$  и  $\text{Ni}_2\text{NbAl}$  в материале с 30 % связки. Также в этом сплаве образуется «кольцевая» структура карбидных фаз с обогащенной Ti центральной частью и Nb – на периферии зерна. В образце с 20 % связки обнаружены выделения твердого раствора на основе (Cr,Al). Размер карбидной фазы в сплавах с 20 и 30 % связки не превышает 1,0 мкм.

Дисперсионно-твердеющие керамические материалы систем Ti–Zr–C и Ti–Nb–C с никелевой связкой рекомендованы к использованию в качестве электродов для электроискрового нанесения жаро- и износостойких покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 г.г. (проект No. K2-2014-012).

### ВЛИЯНИЕ АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ CaO<sub>2</sub>/Al НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЛИТЫХ БИНАРНЫХ СИЛИЦИДОВ В СИСТЕМЕ Mo-Nb-Si.

Милосердов П.А., Горшков В.А., Юхвид В.И.

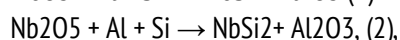
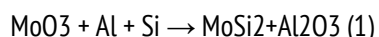
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.

\*yu\_group@ism.ac.ru

Традиционные материалы, суперсплавы на основе никеля широко используемые в реактивных двигателях, плавятся при температуре ~1350 °С и смягчаются около ~1150 °С. В последние годы, появились соединения на основе силицида ниобия, обладающие высокой температурой плавления (> 1750 °С), низкой плотностью (6,7-7,2 г/см<sup>3</sup> по сравнению с 9,2 г/см<sup>3</sup> для суперсплавов на основе никеля) и высокой жаропрочностью. Однако, низкая твердость при комнатной температуре, является большим недостатком для практического использования этих соединений. Получение их в виде композитов должно решить эту задачу и установить баланс между жаропрочностью и твердостью с ожидаемой микроструктурой. Метод СВС-металлургии – одно из направлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, является очень перспективным методом получения данных материалов. Для синтеза используются термитные смеси с очень высокой температурой горения (более 2500 оС), превышающей температуры плавления конечных продуктов, а сам процесс проводят в универсальных СВС-установках в условиях избыточного давления газовой среды (более 4МПа).

Для синтеза литых бинарных силицидов в системе: Mo-Nb-Si использовали смеси порошков оксидов молибдена (6) и ниобия (5) марки «чда» с алюминием АСД-1 и кремнием марки КР – 0. При изучении процессов горения, фазоразделения и диспергирования исходные смеси массой 20г сжигали в кварцевых стаканчиках диаметром 20мм, высотой 50мм. в СВС - реакторе объемом 3л. Дальнейшие эксперименты по изучению фазового и химического составов и микроструктуры проводили в графитовых формах диаметром 40мм, высотой 55мм. Масса смесей составляла 100г. Синтезы осуществляли в атмосфере аргона при начальном давлении газа 5 МПа. Процесс горения исследовали визуально и с помощью видеокамеры. Продукты горения исследовали методами рентгеновского (Дрон-3) и локального рентгеноспектрального (микроанализатор «Superprobe» JEOL – 733) анализов. Температуру горения рассчитывали на компьютере по термодинамической программе "THERMO"

Для расчета соотношений исходных реагентов использовали следующие химические схемы (1), (2) и их сочетание (α):



α рассчитывали по формуле:  $\alpha = M_2 \text{см.} / (M_1 \text{см.} + M_2 \text{см.})$ . Для «холодных» составов (α = 0,75 – 1,0) использовали энергетические добавки термитного типа. В экспериментах определяли скорость горения ( $u=h/t$ ), изменение давления в реакторе ( $\Delta P=P_k-P_n$ ), полноту реакции ( $\eta_1 = \text{тсл.т.} / \text{тсл.пр.} \times 100\%$ ), выход металлической фазы в слиток ( $\eta_2 = \text{тсл.пр.} / m_0 \times 100\%$ ) и разброс вещества при горении ( $\eta_3 = \Delta m / m_0 \times 100\%$ ). Где h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t – средняя скорость горения, P<sub>n</sub> и P<sub>k</sub>- начальное и конечное давление в реакторе, тсл.т – расчётная масса слитка, тсл.пр – масса слитка, полученного в эксперименте, Δm = m<sub>0</sub> – m<sub>1</sub>, m<sub>0</sub> - массы исходной смеси, m<sub>1</sub> – масса продуктов после синтеза. η<sub>1</sub> и η<sub>2</sub> - полнота реакции и выход металлической фазы в слиток соответственно в экспериментах с активирующей добавкой (CaO<sub>2</sub> / Al).

Время сгорания смеси замеряли двумя способами: с помощью секундомера и по видеозаписи, давление фиксировали по манометру.

Эксперименты показали, что смеси горят до α = 0,75. Введение в исходную смесь добавки CaO<sub>2</sub>/Al позволило расширить пределы горения и впервые получить методом СВС-металлургии литой дисилицид ниобия. Полученные экспериментальные кривые представлены на рис.1. Продукты горения имеют литой вид и формируются в виде двух слоев: силицидного и оксидного, легко отделяющихся друг от друга. Влияние добавки на микроструктуру и состав продукта приведено на рисунке 2.

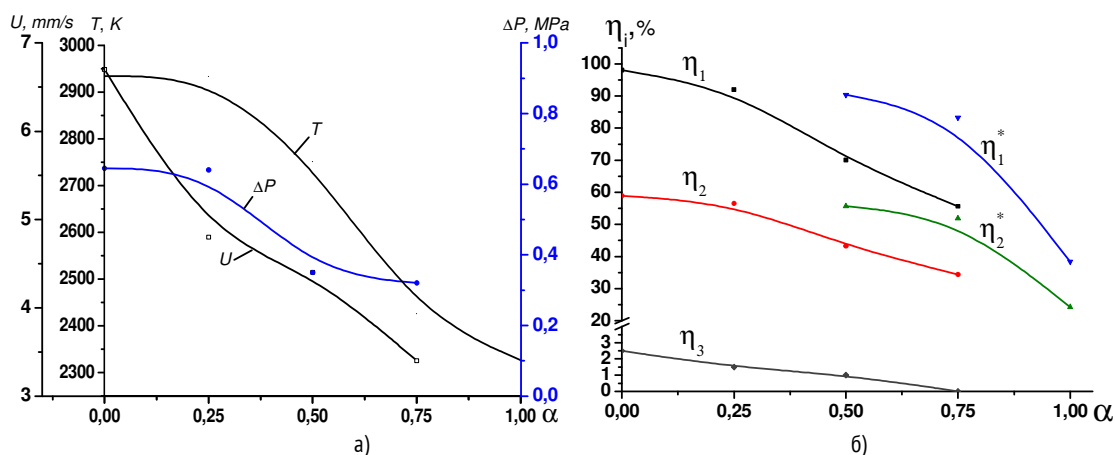
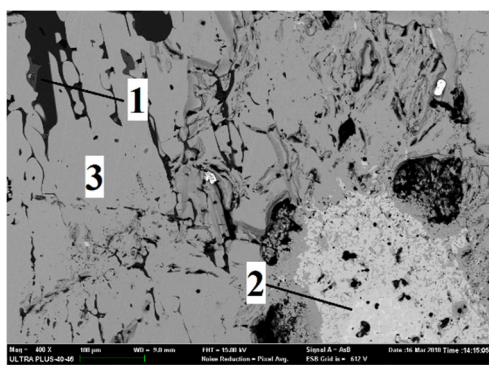
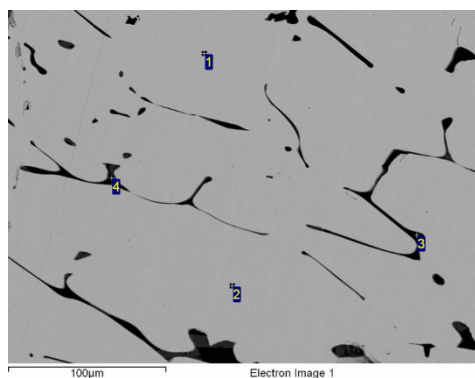


Рисунок 1 - Влияние  $\alpha$  на: а) температуру горения ( $T$ ), прирост давления в реакторе ( $\Delta P$ ) и скорость горения ( $u$ ); б) полноту реакции ( $\eta_1$ ), выход металлической фазы в слиток ( $\eta_2$ ), разброс ( $\eta_3$ ) и полноту реакции и выход металлической фазы в слиток ( $\eta_1^*$  и  $\eta_2^*$ ) в экспериментах с активирующей добавкой.



Nº	Al	Si	Nb	Mo
1	0,5	99,5		
2	4,2		95,8	
3	1	35	31	33

а)



Nº	Al	Si	Nb	Mo
1	1	34.3	30	34.6
2	1	34.3	29	35.7
3	0.3	99.7		
4	25	75		

б)

Рисунок 2 - Микроструктура и элементный состав (вес.%) целевого продукта ( $\alpha = 0,5$ ), а - без добавки; б - с добавлением в шихту активирующей добавки.

По данным локального и рентгеноструктурного анализов конечные продукты состоят из однофазных:  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{NbSi}_2$  и композиционных материалов (твердых растворов) с различным соотношением силицидов молибдена и ниобия.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано сильное влияние соотношения исходных реагентов и активирующей добавки на закономерности горения смесей  $\text{MoO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}/\text{Si}$ , формирование состава и микроструктуры целевых продуктов.

2. Получены однофазные дисилициды молибдена и ниобия и твердые растворы с произвольным соотношением  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{NbSi}_2$  в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №13-08-00864.

## **МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Молчанов Е.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет) 125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4  
molchan\_n.f@mail.ru

В настоящее время композиционные материалы на основе углеродных волокон и эпоксидного термореактивного связующего получили широкое распространение в различных сферах деятельности человека. Они наиболее полно отвечают комплексу требований, включающему одновременное сочетание в себе высокой прочности и жесткости, хорошей стойкости к динамическим нагрузкам и малой массой, обладают высокими значениями длительной прочности и обеспечивают повышенную надежность конструкции. Существует широкий выбор видов волокон, типов связующих, способов получения изделий из композитов и методов улучшения их механических свойств. Одной из важнейших характеристик композиционных материалов является трещиностойкость  $G_{1C}$ . Самым эффективным способом увеличения этого показателя долгое время считалось добавление в связующее частиц каучука различных модификаций, однако это неизбежно приводило к снижению предела прочности и модуля упругости.

В данной работе было изучено влияние малых концентраций наночастиц различной структуры (углеродные или силикатные) и морфологии (плоские или трубчатые) на основные механические свойства эпоксидных связующих (Ероху), а также углепластиков (УП) на их основе при комнатной и отрицательной (-50 оС) температурах.

Результаты исследований показали перспективность модификации добавками наночастиц эпоксидных связующих для повышения эксплуатационных свойств армированных пластиков, в частности углепластиков, и технологии их получения. Модификация связующего путем перемешивания расплава в двухшнековом микросмесителе наночастицами (монтмориллонит (ММТ), галлуазит (НТ), углеродные нановолокна (УНВ) или наноконусы (СС)) позволила получить достаточно равномерное и эффективное распределение наночастиц в объеме полимерной матрицы. Однако, высокая степень адгезионного взаимодействия силикатных наночастиц к эпоксиполимеру приводит, с одной стороны, к повышению упругих характеристик полимера при его наполнении и, соответственно, модулю упругости при сдвиге углепластика, а с другой – к его заметному охрупчиванию, что приводит, в конечном счёте, к снижению вязкости межслоевого разрушения углепластика. Для углеродных наночастиц типа УНВ или СС характерным является (данные электронной микроскопии) более слабое в сравнении с силикатными частицами адгезионное взаимодействие с эпоксидной матрицей, что обуславливает более высокие значения  $G_{1C}$ . В результате введение силикатных наночастиц не привело к существенному изменению механических свойств УП, а введение 1% УНВ и 1% СС привело к увеличению  $G_{1C}$  на 16 и 33 % соответственно, при этом, существенно не повлияв на предел прочности материала. Воздействие низких температур приводит к охрупчиванию композиционных материалов на границе раздела фаз, что существенно снижает трещиностойкость. Введение углеродных наночастиц УНВ и СС позволило существенно снизить потери  $G_{1C}$  и увеличить предел прочности углепластиков на их основе.

Автор выражает благодарность своему руководителю д.ф.-м.н. Юдину В.Е.

### **АКУСТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СОЕДИНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.**

Мороков Е.С.<sup>1,2</sup>, Левин В.М.<sup>1,2</sup>, Подзорова Л.И.<sup>3</sup>, Ильичева А.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения РАН, г. Москва, Россия

es\_morokov@yahoo.com

Керамики, наряду с металлами, сплавами, полимерными и композитными материалами являются основой механических конструкций в широком спектре современного производства. Во многих случаях керамики являются частью двухслойных систем, прочность которых определяется адгезией между материалами. Надежность соединения определяется, в первую очередь, дефектами адгезии в зоне контакта. свою роль в характеристиках прочности соединения играют также дополнительные структурные элементы на границах раздела - поверхностные включения, промежуточные слои и пленки. Механизмы их влияния на прочность сцепления разнообразны; во многих случаях поверхностная структура является источником адгезионных дефектов.

Таким образом, возникает особое значение контроля, оценки и визуализации зоны контакта между материалами, в том числе непрозрачными. Эффективным неразрушающим методом для выявления и локализации на границе раздела протяженных отслоений и областей с частичным контактом является метод импульсной акустической микроскопии [1-3]. Метод позволяет визуализировать элементы внутренней структуры с разрешением в десятки микрон, а также позволяет измерить локальные значения модулей упругости в материалах. В основе метода акустической микроскопии лежит зондирование образца ультракороткими импульсами (1-1,5 колебания в импульсе) высокочастотного (50-200 МГц) фокусированного ультразвука. Падающий импульс проходит через иммерсионную жидкость, отражается от передней поверхности образца, элементов внутренней структуры и дна образца. Отраженный сигнал регистрируется тем же акустическим объективом с различной задержкой по времени, эти временные различия позволяют выбирать сигналы, полученные на различной глубине в объеме образца и строить на их основе акустические изображения. Внутренняя структура образца представляется в виде В- и С-сканов, одномерных и двумерных акустических изображениях соответственно.

В работе представлены результаты исследования соединения плотной керамики на основе  $ZrO_2$  с нанофторопластовой стеклокерамической облицовкой. Такая связка материалов широко применяется в стоматологии. Также были изучены внутренняя микроструктура и упругие свойства исследуемых керамических материалов. Показано что метод импульсной акустической микроскопии высокого разрешения является эффективным методом неразрушающего контроля современных плотных керамических материалов.

На рисунке 1 представлены акустические изображения поверхности и внутренней структуры керамики  $ZrO_2$  на глубине 750 мкм от поверхности. Яркие точки на изображении соответствуют дефектам в объеме образца. Показано, что керамика имеет мелкопористую микроструктуру, видны точечные и протяженные дефекты размером до нескольких сотен микрон.

На рисунке 2 представлено акустическое изображение зоны контакта керамика-керамика. Дефекты адгезии на изображении отображаются в виде ярких областей на темном фоне, темный фон соответствует области хорошего контакта. Визуализированы точечные и протяженные дефекты адгезии – воздушные пузыри, отслоения, области частичного контакта (kissing bond).

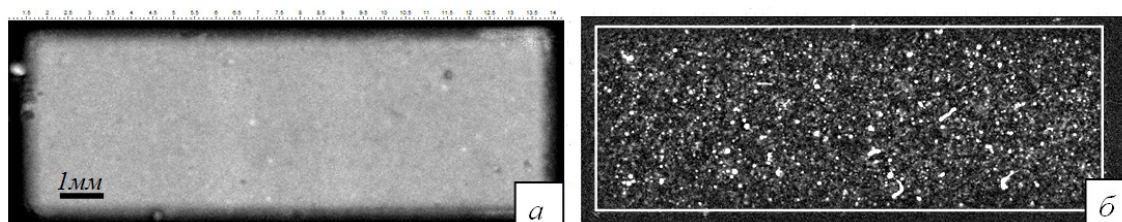


Рисунок 1 – Акустические изображения керамики  $ZrO_2$ : а) изображение поверхности образца; б) изображение внутренней микроструктуры на глубине 750 мкм от поверхности. Рабочая частота линзы 100 МГц. Размер изображения 14х6 мм.

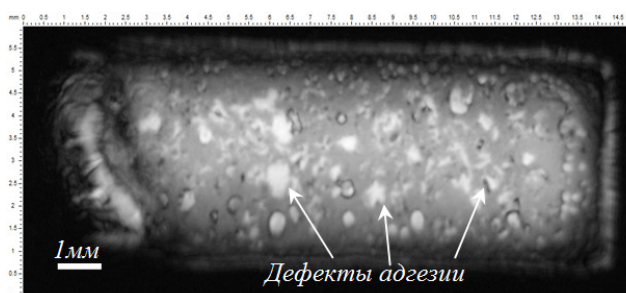


Рисунок 2 – Акустическое изображение границы контакта керамика-керамика. Яркие области на изображении соответствуют дефектам адгезии, темные участки в зоне контакта – области хорошего контакта. Рабочая частота линзы 50 МГц. Размер изображения 15х6 мм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zinin P.V., Arnold W., Weise W., Berezina S. Theory and Applications of Scanning Acoustic Microscopy and Scanning Near-Field Acoustic Imaging. 2012. P. 611-688.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ПРИ МНОГОЦИКЛОВОМ НАГРУЖЕНИИ ОКСИД-ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Нарикович А.С.<sup>1</sup>, Кульков С.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Балтийский федеральный университет им. И. Канта, г. Калининград, Россия

<sup>2</sup>Томский государственный университет, г. Томск, Россия

anarikovich@innopark.kantiana.ru

Керамические материалы на основе ZrO<sub>2</sub> нашли свое применение в реконструктивно-восстановительной хирургии, благодаря инертности, биосовместимости, и устойчивости к биохимическим воздействиям организма. Возможности применения конструкции, изготовленной из пористого керамического материала, для реконструкции органа с поврежденной костной тканью ограничены требованиями прочностью, близкой к прочности костной ткани; высоким сопротивлением усталости при воздействии многоцикловых нагрузок. Оценка усталостной повреждаемости биокерамики является актуальной задачей медицинского материаловедения.

Цель представленной работы включает определение прочностных характеристик образцов из циркониевой керамики при трехточечном изгибе, исследование характера микроповреждений и оценка циклической долговечности.

Образцы для исследований в виде балок размером 40x6x5 (мм) получены из нанокристаллического порошка ZrO<sub>2</sub> стабилизированного MgO. Порошок состоит из пустотелых частиц сферической формы размером 0.5-2 мкм и размерами кристаллитов 20-30 нм. Образцы получены холодным прессованием порошка и последующем спекании при температуре 1600° С и выдержке 1 час. Все образцы имели среднюю пористость 20 %.

Образцы испытывали при трехточечном изгибе на электродинамической испытательной системе Instron ElectroPuls E1000.

Предел прочности при статическом трехточечном изгибе керамических образцов определяли как усреднение результатов испытаний нескольких образцов в соответствии с ГОСТ 8462-85 по формуле:

$$\sigma_u = \frac{3Pl}{2bh^2},$$

где P – предельная нагрузка, установленная при испытании образца, Н; l – расстояние между осями опор, мм; b – ширина образца, мм; h – высота образца посередине пролета, мм.

Значение предела прочности на трехточечный изгиб для исследуемого материала  $\sigma_u = 45 \pm 5$  МПа.

Для определения циклической долговечности использован метод циклического однополярного нагружения балки в условиях трехточечного изгиба с заданной частотой и преднагрузкой 10 Н. Частота нагружения  $\nu = 10$  Гц была выбрана согласно ГОСТ Р ИСО14801–2012. Проводили эксперименты при трех значениях изгибающей нагрузки соответствующих 0.9, 0.8 и 0.7 от величины предела прочности  $\sigma_i$  при изгибе, по 8 образцов для каждого значения. Обработка полученных экспериментальных данных осуществлялась путем построения кривых усталости Веллера. Кривую усталости строили по точкам в координатах «максимальное напряжение цикла  $\sigma_{max}$  – число циклов до разрушения N».

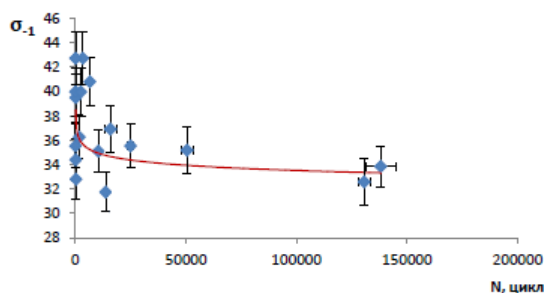


Рисунок 1 - Экспериментальная зависимость прочности иркониевой керамики от количества циклов нагружения

Экспериментальная зависимость усталостной прочности исследуемых образцов циркониевой керамики от количества циклов нагружения при трехточечном изгибе представлена на рис. 1. Предел выносливости характеризуется ординатой горизонтального прямого участка кривой усталости и равен  $35 \pm 5$  МПа.

Трехмерная визуализация проводилась на системе рентгеновского контроля Y.Cheetah с помощью программы VG Studio. Данная система позволяет контролировать дефекты по отдельным рентгеновским снимкам исследуемого объекта, а компьютерная томография построить его трехмерную воксельную модель, получить любые его сечения и проекции для дальнейшего анализа. Точное трехмерное изображение внутренней структуры воссоздавалось при компьютерной обработке всех снимков, полученных при разных углах поворота объекта.

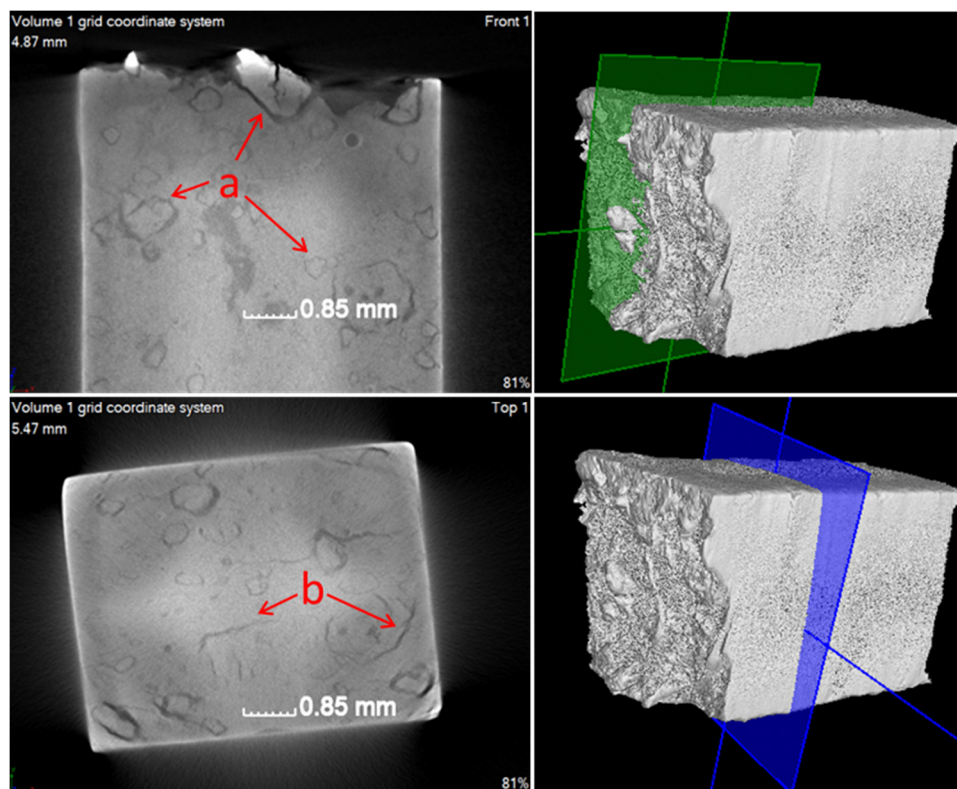


Рисунок 2 - Сечение воксельной модели керамического образца после нагружения

На рис. 2. представлены характерные микроповреждения в объеме керамического образца: а – замкнутые трещины в зоне агломератов, b – трещины отрыва. Область сканирования - центральная часть разрушенного керамического образца, размер агломератов, вокруг которых локализуются микродефекты, составляет 0,3 - 1,8 мм.

Результаты усталостных испытаний данных керамических образцов имеют повышенный разброс. Это обусловлено природой материала – керамические образцы, изготовленные методами порошковой металлургии, имеют достаточное количество дефектов в виде пор и включений, которые служат источниками усталостных трещин и понижают усталостную прочность материала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта МОН РФ, соглашение №14.607.21.0069-RFMEFI60714X0069.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Москвитин В.В. Циклические нагружения элементов конструкций. – М.: Наука, 1981, 344 с.
2. ГОСТ 23.207-78 м. Сопротивление усталости. Основные термины, определения и обозначения. – Москва: Изд-во стандартов, 1981.

### **ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЫ**

Насакина Е.О., Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

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

Образование композиционных материалов, в т.ч. слоистых, объединяющих желаемые эксплуатационные характеристики тонких поверхностных слоев и более массивных подложек при их устойчивом сцеплении между собой, в настоящее время перспективно во многих сферах человеческой жизнедеятельности: в оптике (проводящие, просветляющие, фильтрующие, отражающие, поглощающие среды), электронике (проводники, полупроводники, диэлектрики), машиностроении, строительстве и быту (трибологические, износостойкие, функциональные, защитные покрытия конструкционных и бытовых материалов, стойкие к действию агрессивных сред, декоративные и др.), медицине (биосовместимые) и т.д. В настоящее время в качестве наиболее эффективного способа создания подобного композита с учетом обеспечения требуемых эксплуатационных свойств основы на необходимом уровне, можно рассматривать технологии формирования поверхностного слоя путем физического осаждения в вакууме. Усовершенствованные варианты метода магнетронного распыления, обладая достаточной производительностью, позволяют обеспечить получение композиционного материала с модифицированным поверхностным слоем толщиной до 10-15 мкм и высокой адгезией к основе за счет формирования дополнительного переходного слоя.

Целью данной работы являлось исследование формирования слоистых композиционных материалов с помощью метода магнетронного распыления при изменении технологических параметров.

В данной работе использовались магнетрон на постоянном токе и ионный источник. Камера для очистки от воздушных примесей откачивалась до остаточного давления  $\sim 4 \times 10^{-4}$  Па. Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда  $U_e = 900$  В,  $I_e = 80$  мА – предварительное ионное травление (ПИТ). Далее в объеме камеры проводили напуск аргона до рабочего давления  $\sim 0,4$  Па со скоростью потока 21 ссст (стандартных кубических сантиметров в минуту) при скорости откачки 200 л/с. Получение поверхностных слоев проводилось при варьируемых условиях процесса:  $I \approx 370 - 1100$  мА,  $U \sim 360 - 700$  В (плотность тока на мишени  $\approx 5 - 11$  мА/см<sup>2</sup>, мощность источника питания распылительной системы и плотность мощности на мишени составляли  $\approx 135 - 600$  Вт и 1,8-7,6 Вт/см<sup>2</sup> соответственно), с и без вращения подложки, с и без ПИТ, время распыления  $t = 5 - 120$  мин, дистанция напыления (расстояние от мишени до подложки) 100 – 200 мм. В качестве подложек использовали: проволоки и пластины из никелида титана, стекла, титана, меди, стали и др. Проводили тонкую шлифовку поверхности, стравливая до 5 мкм с плоскости. Для создания поверхностных слоев применяли мишени из химически чистых тантала, титана, меди, олова, серебра и проч. Для исследования структуры, химического и фазового составов и морфологии поверхности использовали АЭС, СЭМ, ЭОС, рентгеновскую дифрактометрию.

Была показана возможность создания слоистых композиционных материалов функционального назначения системы «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой – основа» с суммарной толщиной поверхностных слоев 50 нм - 7 мкм с высокой адгезионной связью между компонентами, в которых в зависимости от использованных условий происходило также деление поверхностного или переходного слоев на отдельные зоны.

Работа выполнена при поддержке РФФИ офи\_м № 13-03-12218.

### **СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ КАРБИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ**

Несмелов Д.Д., Орданьян С.С., Перевислов С.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия  
dnesmelov@yandex.ru, ceramic-department@yandex.ru

Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора (RBBC) перспективны в качестве замены реакционно-спеченного карбида кремния (RBSiC) благодаря меньшей плотности и более высокой твердости B<sub>4</sub>C по сравнению с SiC. Однако RBBC обладает некоторыми негативными особенностями, в частности, высокой скоростью распространения звуковой волны [1], приводящей к снижению стойкости материала к ударным воздействиям. Целесообразно вводить в состав RBBC карбид кремния, имеющий меньшие значения скорости звука. При этом очень важно обеспечивать высокую степень

гомогенизации SiC и B<sub>4</sub>C в шихте, что не всегда удаётся осуществить механическим перемешиванием порошков индивидуальных соединений. В связи с этим ранее рассматривались способы синтеза смеси карбидов бора и кремния, чаще всего связанные с проведением СВС-процесса [2].

В настоящей работе экспериментально исследовано влияние концентрации и дисперсности исходных компонентов (порошков элементарных В, С и Si) на фазовый состав и дисперсность смеси SiC и B<sub>4</sub>C, получаемой прямым синтезом из элементов. При температурах синтеза 1400 и 1550 °С и выдержке 1 час в вакууме получены смеси карбидов β-SiC и B<sub>4</sub>C. Продукты синтеза при 1550 °С из стехиометрической смеси элементарных Si, С и В (из расчёта по схеме Si + 2C + 4B = SiC + B<sub>4</sub>C, где карбиды находятся в соотношении двойной эвтектики 43 % мол. SiC, 57 % мол. B<sub>4</sub>C) по данным рентгенофазового и элементного анализов отклоняются от эвтектического состава на 3 - 5 % и содержат заметное (около 5%) количество остаточного углерода. Продукты синтеза при 1550 °С из смеси элементарных Si, С и В, где концентрации кремния и углерода увеличены относительно стехиометрических соответственно на 4 масс. % и 2 масс. % по данным рентгенофазового и элементного анализов соответствуют эвтектическому составу (рисунок 1). При этом содержание элементов Si и В в синтезированной смеси карбидов не увеличено относительно стехиометрического, что свидетельствует о расходовании избытка Si и В на компенсацию потерь при частичном испарении последних в процессе синтеза.

Рентгенофазовый анализ не фиксирует присутствия других фаз кроме B<sub>4</sub>C и кубического SiC. Дисперсность полученного порошка зависит от дисперсности порошков прекурсоров, в первую очередь С и В, т.к. синтез проводили при температуре выше плавления кремния. Использование высокодисперсных (d<sub>50</sub> = 0,5-1 мкм) порошков С (негранулированной сажи) и аморфного В позволяет получать смесь SiC и B<sub>4</sub>C с d<sub>50</sub> = 1-3 мкм. Порошок, синтезированный при 1400 °С по твердофазной реакции (ниже температуры плавления кремния) из смесей аналогичных составов (в стехиометрическом соотношении и с избытком Si и В) по данным РФА и элементного анализа содержит как продукты реакции, так и исходные соединения. Вероятно, механизм твердофазной диффузии имеет существенные кинетические ограничения по сравнению с транспортом через расплав Si, что приводит к неполному протеканию реакций за время выдержки при 1400 °С (1 час).

Далее из полученной при 1550 °С смеси порошков B<sub>4</sub>C и SiC прессовали заготовки, которые пропитывали расплавом кремния в вакуумной печи при температуре 1450-1600 °С. Анализ структуры спечённого материала подтвердил формирование описанных в литературе [3] образований типа «ядро-оболочка», где «ядрами» являются зёрна B<sub>4</sub>C и первичного SiC, а «оболочкой» - слой, состоящий из смеси вторичного SiC, твёрдого раствора B<sub>4</sub>x(B,Si,C)x и остаточного Si. Установлена существенная зависимость морфологии слоя «оболочки» твёрдого раствора от температуры реакционного спекания системы. При температуре 1450-1500 °С формируется «рыхлая» структура с заметным количеством мелких (от 1 мкм до десятков нанометров) зёрен вторичного SiC, включений свободного кремния и наличием пористости. При температуре 1600 °С в структуре «оболочки» фиксируется в основном твёрдый раствор B<sub>12,97</sub>Si<sub>0,03</sub>C<sub>2</sub> и, помимо мелких зёрен вторичного SiC, появляется значительная доля удлинённых частиц карбида кремния (рисунок 2).

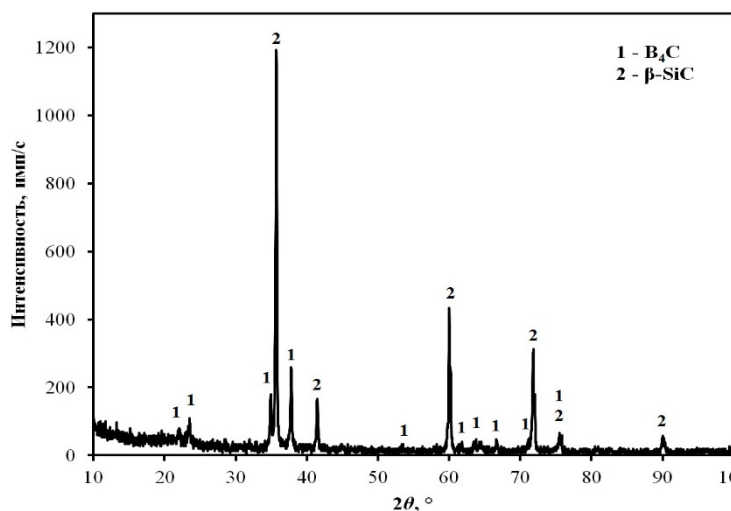


Рисунок 1 – Рентген-дифракционный спектр смеси B<sub>4</sub>C-SiC, синтезированной при T=1600 °С

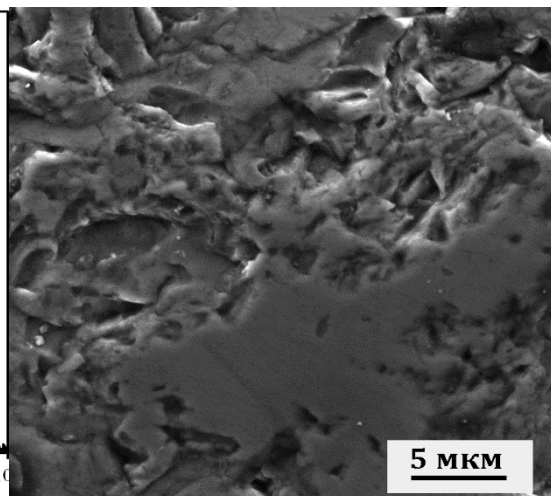


Рисунок 2 – Микроструктура реакционно-спечённого при 1600 °С композита B<sub>4</sub>C-SiC после химического травления

При измерении микротвёрдости «оболочки»  $B_4x(B,Si,C)_x$  наблюдали заметный разброс значений  $H_v$  от 9 до 35 ГПа. Вероятно, это связано со спецификой структурообразования: растворение карбида бора в расплаве кремния до перенасыщения раствора и последующее осаждение твёрдого раствора и вторичного SiC на поверхности зёрен  $B_4C$  и первичного SiC, кристаллизация остаточного Si приводят к формированию гетерофазных мелкозернистых областей  $B_4x(B,Si,C)_x$ -SiC-Si. При индентировании диагональ алмазной пирамиды с большой вероятностью попадает на межфазную границу. Аддитивное значение зависит от объёмной концентрации фаз, которая характеризуется неравномерным распределением. С помощью построения распределения Вейбулла была статистически оценена неоднородность структуры, формирующейся в процессе реакционного спекания композитов SiC- $B_4C$ . Значения  $m$  составили 7,8 и 9,5 для композитов, спечённых при 1500 и 1600 °C соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00501А.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Келина, И. Ю. Ударопрочные керамические материалы на основе SiC и  $B_4C$  / И. Ю. Келина и др. // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. - 2012. - Вып. 1 (164)-2 (165). - С. 59-69.
2. Panek, Z. The synthesis of SiC- $B_4C$  ceramics by combustion during hot-pressing /Z. Panek // J. Eur. Ceram. Soc. - 1993. - 11. - С. 231-236.
3. Dariel, M.P. Reaction bonded boron carbide: recent developments /M.P. Dariel, N. Frage // Advances in Applied Ceramics. 2012. V. 111. № 5-6. P. 301-310.
4. Nesmelov, D. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide (review) / D. Nesmelov, S. Perevislov //Glass and Ceramics. - 2015. - Т. 9. - №. 71. - С. 313-319.

#### КЕРАМИЧЕСКИЕ $Re^{3+}$ :YAG МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Осипов В.В.<sup>1</sup>, Шитов В.А.<sup>1</sup>, Лукьяшин К.Е.<sup>1</sup>, Максимов Р.Н.<sup>1</sup>, Ватник С.М.<sup>2</sup>, Платонов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Россия.

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия.  
e-mail:kostya@iep.uran.ru

YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, алюмо-иттриевый гранат) керамика активированная ионами редкоземельных элементов для лазерных приложений является объектом интенсивных исследований начиная с 1995 года, когда группа японских учёных во главе с Икесью получила в Nd:YAG керамике лазерную генерацию [1]. По своим характеристикам лазерные керамики не уступают, а по многим параметрам и превосходят, монокристаллические аналоги [2]. Их достоинствами в первую очередь являются возможность синтеза керамик больших размеров, с высоким содержанием активных центров, возможность синтеза комбинированной керамики, меньшие временные и энергетические затраты по сравнению с методами получения монокристаллов.

На базе алюмо-иттриевого граната нами синтезированы и исследованы керамики следующих составов  $Ho^{3+}$ :YAG,  $Yb^{3+}$ :YAG,  $Nd^{3+}$ :YAG (рис.1). Содержание редкоземельных ионов  $Re = Ho, Yb, Nd$  приблизительно равнялось 1 ат.% для Ho и Nd; 5 ат.% для Yb. Керамики произведены методом твердофазного синтеза [3] из нанопорошков полученных методом лазерной абляции мишени [4]. Наночастицы (почти идеальные сферы диаметром порядка 10-15 нм) двух оксидов  $Re^{3+}$ :Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отжигались и смешивались так, чтобы выполнялось соотношение  $(Re + Y) : Al = 3 : 5$ . Полученная смесь наночастиц прокаливалась в атмосферной печи при температуре 1200 °C. Прокаленный порошок компактировался в стальной пресс-форме давлением 200 МПа. Компакты спекались в вакуумной печи при 1780 °C в течении 20 часов. Типичный размер образцов керамик составлял порядка 11 мм в диаметре и 2-3 мм в толщине. Средний размер кристаллитов не зависел от типа активного центра и составлял ~ 14 мкм. Прозрачность керамик близка к теоретическим значениям (рис.2.). На  $Ho$ :YAG и  $Nd$ :YAG керамике получена лазерная генерация с дифференциальной эффективностью 40% (при внутрирезонаторной накачке) и 35,5% соответственно.

Кроме того, нами синтезирована композитная керамика следующего состава: Nd:YAG – центральная область и Cr:YAG – оправа. Такая керамика является перспективной для изготовления лазеров на тонких дисках, где безотражательный поглощающий материал оправы из Cr:YAG подавляет развитие «паразитной» генерации в радиальном направлении. Центральные части дисков диаметром Ø18 и 23 мм выполнялись либо в форме круга Ø14 мм, либо квадрата со стороной 11 мм, соответственно. Внутренние удельные потери на поглощение и рассеяние на длине волны генерации 1,06 мкм составили  $0,98 \cdot 10^{-2}$  см<sup>-1</sup>, а коэффициент поглощения оправы на этой длине волны равнялся 6,24 см<sup>-1</sup>.

Также в данной работе рассматриваются характеристики  $\text{Re}^{3+}:\text{YAG}$  керамик и их возможность использования в качестве активных сред для мощных лазерных систем.

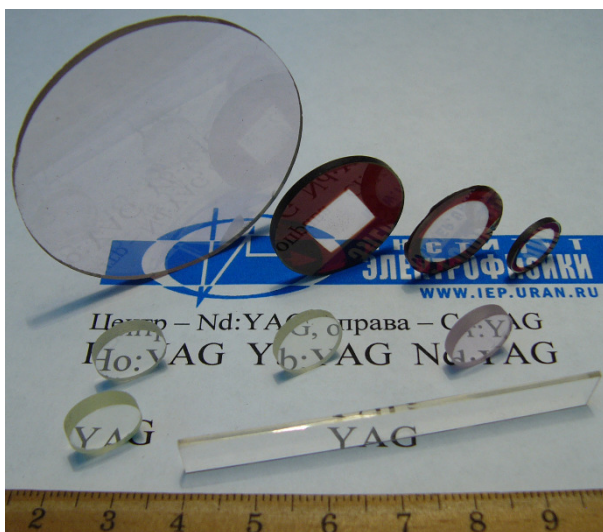


Рисунок 1 - Фотографии синтезированных керамик.

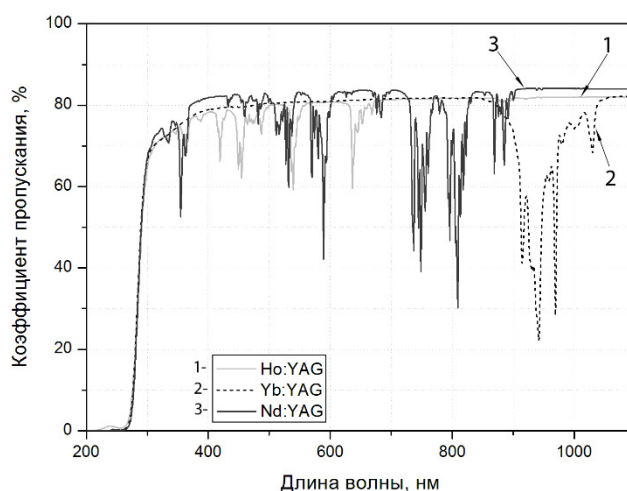


Рисунок 2 - Спектры пропускания керамик Ho:YAG (1), Yb:YAG (2) и Nd:YAG (3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ikesue A. et al., J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78, 225–228.
2. Ikesue A., Aung Y. L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., and Messing G. L. Annu. Rev. Mater. Res., 2006, 36, 397–429.
3. Багаев С.Н., Осипов В.В., Соломонов В.И., Шитов В.А., Ватник С.М., Платонов В.В., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н., Максимов Р.Н., Ведин И.А. Перспективные материалы, 2012, 4, 18-28.
4. Osipov V.V., Kotov Yu. A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. Laser Physics, 2006, 16 (1), 116–125.
5. Ларионов М., Даузингер Ф., Зоммер Ш., Гизен А. Фотоника, 2009, 15 (3), 2–8.

### СТРУКТУРА И АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВМПЭ, НАПОЛНЕННОГО КЕРАМИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Охлопкова Т.А., Борисова Р.В., Охлопкова А.А., Миронова С.Н.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

[botanya05@mail.ru](mailto:botanya05@mail.ru), [brv0901@yandex.ru](mailto:brv0901@yandex.ru)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) как один из наиболее важных конструкционных полимеров, хорошо известен своей способностью сохранять высокие механические и триботехнические свойства при низких и криогенных температурах. Благодаря низкому коэффициенту трения и способности образовывать пленку переноса в процессе трения, СВМПЭ относят к «самосмазывающимся» полимерам, способным обеспечивать эксплуатацию узлов трения в отсутствие внешней смазки [1]. Высокая молекулярная масса обеспечивает повышенные прочность, ударную вязкость, морозо- и химическую стойкость к агрессивным средам. Эти свойства СВМПЭ широко используют в механизмах, подверженных высокой степени истирания, например, зубчатые колеса, втулки, направляющие, отбойники и пр. В химической промышленности композиты на основе СВМПЭ используют для футеровки емкостей, труб, для транспортировки абразивных и агрессивных материалов, в качестве кранов, вентилях, задвижек и пр. В добывающей промышленности - для облицовки ковшей, кузовов, скатов, транспортерных лент, валов и пр.

Целью работы является исследование триботехнических свойств и механизмов износа полимерных нанокомпозитов (ПНК) на основе СВМПЭ, модифицированного малыми добавками керамических наночастиц.

В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки Ticona GUR 4120 с молекулярной массой 5 млн. г/моль и наночастицы (НЧ) кристаллических  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и аморфных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Emfutur Technologies, Испания).

Введение наполнителей в СВМПЭ проводилось путем совместной механической активации в планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch, Германия) с частотой 400 об/мин в течение 2 мин. ПНК получены методом горячего прессования полимеров с подпрессовкой при 4 МПа и прессованием при давлении 10 МПа при температуре 175-180°C в течение 20 мин. Содержание наполнителей варьировалось от 0,1 до 2 масс. %.

Триботехнические испытания проведены на универсальной машине трения UMT-2 (CETR, США) в режиме «палец-диск» с нагрузкой 150 Н и скоростью скольжения 0,5 м/с. Поверхности трения ПНК исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7800F (JEOL, Япония), снабженном энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС) X-MAX 20 (Оксфорд, Великобритания) для анализа химического состава. Химический состав поверхностей трения также исследован на ИК-спектрометре Varian FTIR 7000 (Varian Medical Systems, США).

Показаны триботехнические свойства (табл.1) исходного полимера и ПНК на основе СВМПЭ и НЧ.

Таблица 1 - Триботехнические свойства СВМПЭ и ПНК

Состав	d, нм	c, масс. %	z, мм	f
СВМПЭ	-	0	0,31	0,36
СВМПЭ + $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	1,0	0,12	0,33
СВМПЭ + SiO <sub>2</sub>	7-14	0,1	0,16	0,34
СВМПЭ + Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20	0,5	0,20	0,38
СВМПЭ + AlN	35	1,0	0,24	0,29

Примечание: d – средний размер НЧ, c – концентрация НЧ, z – линейный износ, f – коэффициент трения по стали.

Линейный износ ПНК уменьшается с увеличением содержания НЧ до критической концентрации (0,1-0,5 масс.% для аморфных НЧ и 1масс.% для кристаллических НЧ), после этой концентрации линейный износ резко увеличивается. Коэффициент трения для всех ПНК, за исключением СВМПЭ + AlN, находится на уровне исходного полимера. При концентрации выше 1% коэффициент трения у всех образцов несколько снижается.

Наблюдаются бороздки и продукты износа на поверхностях трения исходного полимера и СВМПЭ + нитриды Al и Si, полученных методом СЭМ. Трение СВМПЭ + оксиды Al и Si имеет несколько другой механизм, отличающийся отсутствием бороздок трения.

На поверхности трения СВМПЭ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НЧ собираются в структуры с фрактальной природой. Эти диссипативные структуры могут обеспечить уникальные свойства поверхности ПНК, такие как высокая износостойкость, низкий коэффициент трения и образование прочной «пленки переноса» [2].

ЭДС анализ поверхности трения и продуктов износа показал содержание O, также Fe, Ni, Cr, что свидетельствует о трибоокислительных и трибодеструкционных процессах.

Зарегистрированы полосы поглощения карбонильной группы в C=O и карбонильной группы в эфирах в ИК-спектрах, что указывает на протекание процессов окисления во время механической активации. В ИК-спектрах поверхности трения появляются новые пики с 1262, 1170, 1365 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связи C-O в C-O-C [3, 4]. Сильная полоса поглощения в области 1560-1580 см<sup>-1</sup> может указывать на ионизированную форму карбоксильной группы, например, в соли органических кислот Cr, Fe и Ni, которые находятся в составе стали контр-тела [5].

Установлены закономерности структурообразования при модифицировании СВМПЭ малыми добавками керамических НЧ, базирующиеся на искусственном зародышеобразовании сферолитных надмолекулярных структур. Разработанные материалы характеризуются повышенными триботехническими свойствами по сравнению с исходным полимером благодаря образованию прочной «пленки переноса», ориентационного деформирования полимера, а также сшитых структур, приводящей к деструкционным и диссипативным процессам в процессе трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 11.512.2014/К от 18.07.14.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С. и др. Природа первичных актов фрикционного взаимодействия СВМПЭ с поверхностью стали / Трение и износ. - 2013. - №2, - С. 154-164
2. German S. Fox-Rabinovich, IosifGershman, Mohamed A. El Hakim, Mohamed A. Shalaby, James E. Krzanowski, Stephen C. //Chip Interface during cutting

Lubricants 2014, 2, pp. 113-123.

3. Magda Rocha, Alexandra Mansur and Herman Mansur // Materials 2009, No2, pp. 562-576

4. K. Nakanishi, Infrared absorption spectroscopy: Practical Unknown Binding, 1963.

5. A. Lee Smith. Applied infrared infrared spectroscopy: Fundamentals, techniques and analytical problem solving, Wiley–Interscience, New York, 1979, 336 pp.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ ZrO – MgO НА ЕЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Промахов В.В., Жуков И.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

vpromakhov@mail.ru

Структура керамических материалов, сформированная в процессе спекания, определяет комплекс их начальных свойств. При службе материала в условиях воздействия высоких температур первостепенным является знание законов изменения этих свойств во времени с тем, чтобы правильно определить температурные и хронометрические границы его использования.

Большинство работ по изучению высокотемпературных материалов посвящены исследованию кинетики деградации механических свойств при циклических испытаниях. В результате чего, сформированы представления о применимости того или иного класса материалов в высокотемпературной технике.

В работе проведены исследования закономерностей изменения механических свойств керамики на основе системы ZrO<sub>2</sub> –MgO при термоциклировании, которое приводит к структурно-фазовым изменениям и, как следствие, изменениям механических свойств.

Для получения керамики использовался порошок ZrO<sub>2</sub>(MgO), полученный разложением растворов солей циркония и магния в плазме высокочастотного разряда. Спекание порошковых прессовок осуществлялось при температуре 1650 оС. Испытания на термическую стойкость образцов керамики ZrO<sub>2</sub>(MgO) осуществлялись путем закалки в воду от температуры 10000 С.

Результаты механических испытаний показали, что увеличение количества циклов термоударных нагружений привело к уменьшению предела прочности, рисунок 1. В частности, после 1 закалки прочность образцов составляла 550 МПа. К моменту полного исчезновения высокотемпературной модификации ZrO<sub>2</sub> предел прочности составлял 150 МПа. Дальнейшее увеличение количества термонагружений не привело к значительному изменению предела прочности. После 180 термоиспытаний образцы не разрушались, и их прочность составляла 100 МПа. По-видимому, снижение прочностных свойств при циклических термонагружениях обусловлено, прежде всего, изменениями в фазовом составе образцов.

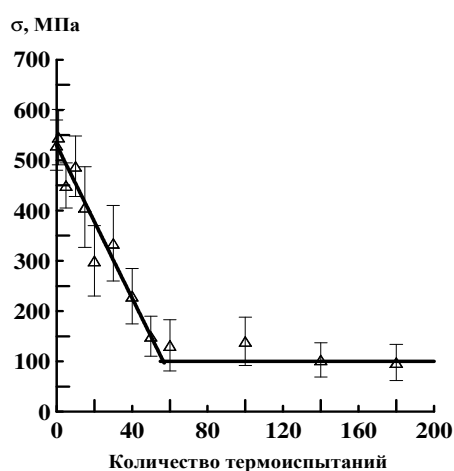


Рисунок 1 - Зависимость предела прочности при осевом сжатии образцов керамики состава ZrO<sub>2</sub> (35 моль.% MgO) от количества термоиспытаний.



Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Гранта Президента № МК - 5883.2014.8 и №МК - 5681.2014.8.

### **ШИХТА ДЛЯ СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ КАРБИДА БОРА, КАРБИДА КРЕМНИЯ И ДИБОРИДА ТИТАНА**

Слабов В.С.<sup>1</sup>, Жидкова Т.В.<sup>1</sup>, Кириллова С.А.<sup>2</sup>, Альмяшева О.В.<sup>2</sup>, Данилович Д.П.<sup>1</sup>, Орданьян С.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург, Россия

Vladislav.Slabov@yandex.ru, ceramic-department@yandex.ru

Повышающийся интерес к керамическим материалам с субмикронным размером зерен в спеченном состоянии, закономерно приводит к изучению новых способов получения многокомпонентных порошков исходных соединений в субмикронном и наноразмерном диапазоне дисперсности [1]. Классическая для порошковой металлургии технология механического измельчения крупнодисперсных порошков не всегда целесообразна, особенно для помола высокотвердых соединений, таких, как карбид бора, карбид кремния и диборид титана. Для таких соединений перспективны методы синтеза, сразу приводящие к получению порошков не только требуемого фазового и химического состава, но и необходимой дисперсности [2].

Керамические материалы в системе  $B_4C-SiC-TiB_2$  интересны тем, что в зависимости от соотношения компонентов возможно создание различных классов износ- и ударостойких керамик, конструкционных высокотемпературных материалов, материалов с повышенной жаростойкостью и т.п. [3]. Эти материалы перспективны для использования в машиностроении, энергетической и химической технологиях, аэрокосмической технике [4].

Целью работы является получение шихты для совместного карботермического синтеза порошков карбида бора  $B_4C$ , карбида кремния  $SiC$  и диборида титана  $TiB_2$ , состоящей из однородно распределенных друг относительно друга наноразмерных диоксида титана, диоксида кремния, борной кислоты (борного ангидрида и/или бората аммония) и углеродной сажи.

В качестве прекурсоров для получения наноразмерных оксидов титана и кремния были выбраны кремний- и титанорганические соединения: тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $Si(O_2C_2H_5)_4$  квалификации «осч», тетрабутилоортотитанат (ТБТ)  $Ti(O_2C_4H_9)_4$  «техн». Преимущество данных элементоорганических соединений в том, что при их гидролизе не образуется коррозионно активных побочных продуктов, что положительно влияет на срок службы лабораторного, аналитического и технологического оборудования. Для образующихся в процессе гидролиза спиртов существуют промышленные способы их нейтрализации для предотвращения загрязнения окружающей среды. В качестве растворителя, обеспечивающего проведение контролируемого гидролиза данных соединений, использовался изопропиловый спирт.

Введение компонентов в раствор проводилось в последовательности, исключаящей преждевременный неконтролируемый гидролиз элементоорганических прекурсоров: в подогретом изопропиловом спирте сначала растворялась навеска борной кислоты, а затем в раствор последовательно вводились ТЭОС и ТБТ. Контролируемый гидролиз проводили постепенным введением в полученный раствор водного раствора аммиака. Полученная в ходе гидролиза суспензия упаривалась в сушильном шкафу при  $75^\circ C$  до полного удаления растворителя.

На следующем этапе работ отработывался процесс равномерного введения сажи. В раствор борной кислоты, ТЭОС и ТБТ засыпалась негранулированная углеродная сажа марки «Printex V» фирмы Degussa. Полученная суспензия перемешивалась при помощи магнитной мешалки в течение 15-30 минут и затем обрабатывалась ультразвуком на ультразвуковом генераторе ИЛ10-1.5 на 75% мощности в три подхода по две минуты. Далее суспензия упаривалась в сушильном шкафу при  $75^\circ C$  до полного удаления растворителя.

В дальнейшем планируется использование в качестве прекурсоров оксидов кремния водных растворов кремниевой кислоты и промышленных кремнезелей, стабилизированных четвертичными аммониевыми соединениями. А в качестве аналогов ТЭОС планируется использование таких титаноорганических соединений, как полибутилтитанат, тетраизопропилат титана, тетраэтоксититан и триэтаноламинтитанат. На основе части из этих соединений возможен отказ от спиртовых растворов, в пользу водных.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00501 и при финансовой поддержке ГЗ Минобрнауки России № 10.2525.2014/К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Briggs, J. Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. – Menith Wood (UK) : Eceram, 2011. – 331 p.
2. Andrievski, R. A. Micro- and nanosized boron carbide: synthesis, structure and properties / R. A. Andrievski // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81, № 6. – С. 549–559.
3. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
4. Aldinger, F. Advanced ceramics and future materials / F. Aldinger, V. A. Weberruss. – Weinheim : WILEY-VCH GmbH & Co. KGa, 2010. – 520 p.

**СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ  
НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Солнышков И.В., Порозова С.Е.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, г. Пермь, Россия  
arshava59@mail.ru

Одним из распространенных методов получения материалов с открытой пористостью свыше 80 % является метод дублирования полимерной матрицы нанесением суспензии металлического или керамического порошка с последующим термическим удалением полимера и спеканием на воздухе или в защитной атмосфере. Как известно [1], для реализации этого метода суспензия должна быть тиксотропной, что обеспечивается при размере частиц 5-7 мкм [2]. Температуру спекания керамических материалов в большинстве случаев снижают введением легкоплавких добавок, что приводит к появлению жидкой фазы при спекании и формированию гладкой поверхности перемычек. В дальнейшем при использовании материала, например, в качестве носителя каталитических композиций, часто требуется дополнительное развитие поверхности. Перспективным носителем катализаторов различных процессов, обладающим нередко и собственной каталитической активностью, является диоксид циркония с различными стабилизирующими добавками. Однако температура спекания порошков микронных размеров обычно составляет 0,7-0,8 Тплав. Добавки же легкоплавких компонентов существенно меняют свойства поверхности высокопористого диоксида циркония. При более низкой температуре 1300-1400 0С спекаются нанопорошки, но из них очень трудно получить суспензию с необходимыми реологическими свойствами.

Цель работы – получение и исследование поверхности высокопористых материалов из нанопорошков ZrO<sub>2</sub>. Для реализации поставленной цели синтезированный по авторской методике с применением полимерных добавок нанопорошок ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активировали обработкой в планетарной мельнице в водной среде с полимерной добавкой [3]. Варьированием времени механохимической обработки изменяли размеры и прочность агломератов частиц, сохранявших в большинстве случаев осколочную форму.

Полученная из обработанных порошков суспензия имела удовлетворительные реологические характеристики, что позволило получить высокопористые заготовки. Спекание образцов проводили на воздухе при температурах 1350-1400 0С с изотермической выдержкой 2 ч. Микроструктуру поверхности спеченных образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Ultra 55 (Carl Zeiss, Германия). На рисунке представлен фрагмент СЭМ-изображения полученной поверхности. В ряде работ авторов показано, что низкотемпературное спекание ZrO<sub>2</sub> сопровождается только спеканием внешних оболочек агломератов без существенного изменения размеров и формы последних. Поверхность полученного материала существенно отличается от обычной поверхности материалов этого типа.

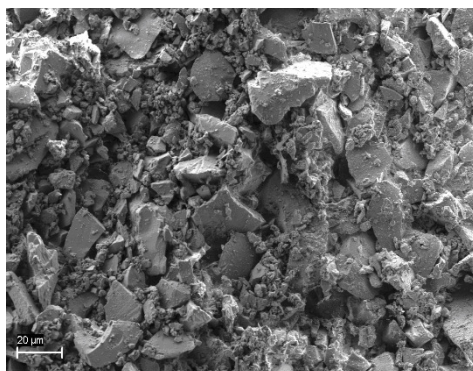


Рисунок – СЭМ-изображение поверхности высокопористого образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокопористые проницаемые материалы / Науч. ред. В.Н.Анциферов. Екатеринбург, УрО РАН, 2002. 270 с.
2. Добровольский А.Г. Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977. 240 с.
3. Ziganshin I.R., Porozova S.E., Stolina A.E., Torsunov M.F. Science of Sintering. 2009, 41, 27-33.

**МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА И ШПИНЕЛИ**

Таланов М.В.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
mvtalanov@sfedu.ru

Сосуществование и взаимное влияние магнитной и электрической подсистем в магнитоэлектрических материалах позволяет использовать их при создании различных преобразователей с дополнительной степенью свободы. Таким образом, появляется возможность управления магнитными свойствами путем вариации электрического поля и наоборот. Один из путей реализации данной идеи заключается в создании композитов, включающих материалы с ярко выраженными магнитострикционными и пьезоэлектрическими свойствами. Примером таких композитов являются материалы на основе структурных типов шпинели и перовскита, особенности проявления различных свойств которых активно обсуждаются в литературе [1, 2]. Однако вопросы взаимного влияния столь разносторонних объектов друг на друга, целевая оптимизация составов и способов получения композитов с высокими магнитоэлектрическими коэффициентами, остаются слабоизученными. В данной работе представлен фрагмент исследований, направленных на поиск и создание новых композитов со структурой шпинели и перовскита с высокими значениями магнитоэлектрических коэффициентов. Целью работы явилось установление закономерностей формирования магнитоэлектрических откликов композитов состава  $(1-x)(\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4)/x(\text{Na, Li})\text{NbO}_3$ .

Образцы изготовлены по обычной керамической технологии. Спекание проведено при температуре 1220°C с выдержкой 2 часа. Рентгенографирование выполнялось на приборе ДРОН 3.0 (FeK $\alpha$  – излучение). Рентгенофазовый анализ показал отсутствие следов примесных фаз на рентгенограммах изучаемых образцов. Зависимости величины относительной диэлектрической проницаемости от напряженности постоянного магнитного поля (H) были получены на измерительном стенде, включающем LCR-meter Agilent E4980A и электромагнит (H = 0 - 0.7 Тл). Измерения проводились на поляризованных образцах (E=5кВ/см, время выдержки 40 минут при комнатной температуре) Величина магнитоэлектрического коэффициента определялась по формуле:  $MD = \{[\epsilon(H) - \epsilon(0)]/\epsilon(0)\} \times 100\%$ .

Максимальные значения MD были обнаружены для композитов с x=0.8 и составляют ~ 0.3, что сопоставимо со значениями некоторых других бессвинцовых композитов на основе шпинели и перовскита[3]. Подробные результаты исследований будут представлены в докладе.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., проф., Резниченко Л.А., Шилкиной Л.А. за проведение рентгендифракционных исследований, а также к.х.н. Шабельской Н.П. и д.х.н. Таланову В.М., синтезировавших шпинели состава  $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания темы № 213.01-11/2014-21, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К) и ФЦП (ГК № 14.575.21.0007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zheng H. et al. Science, 2004, 303, 661-663.
2. Eerenstein W. et al. Nature, 2006, 442, 759-765.
3. Narendra, B. S. et al. J. Appl. Phys., 2011, 109, 07D904(1-3).

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Титов Д.Д., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
mitytitov@gmail.com

Дисилицид молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ) характеризуется металлической проводимостью с удельным сопротивлением близким к 21,6 мкОм\*см [1] и стойкостью к окислению при температурах выше 1000°C. Однако относительно низкий предел

прочности при изгибе (100-250 МПа) и высокая подверженность окислению в области температур от 400 до 800°C не позволяет использовать этот материал для конструкционных целей [2]. Сочетание электропроводящего дисилицида молибдена с нитридом кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), обладающим высокой прочностью при изгибе, в качестве армирующей добавки позволит повысить механические показатели и использовать электроискровую обработку для этого материала.

В данной работе проведены результаты исследования композитов на основе дисилицида молибдена с содержанием от 1 до 5 мас.% нитрида кремния 2-х видов (кристаллический порошок с изометричными зёрнами ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  изомет.) и волокнистой структуры ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  волок.)). Обжиг образцов проводили методом горячего прессования при температуре 1650°C с выдержкой 1 час и давлении прессования 30 МПа. Значение относительной плотности и прочности при изгибе  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (изометрический);  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (волокнистый) приведены на рис.1. На графике видно, что изометрический нитрид кремния практически не влияет на относительную плотность образцов, а  $\text{Si}_3\text{N}_4$  волок. повышает относительную плотность композита до 91% при содержании  $\text{Si}_3\text{N}_4$  1 мас.%.

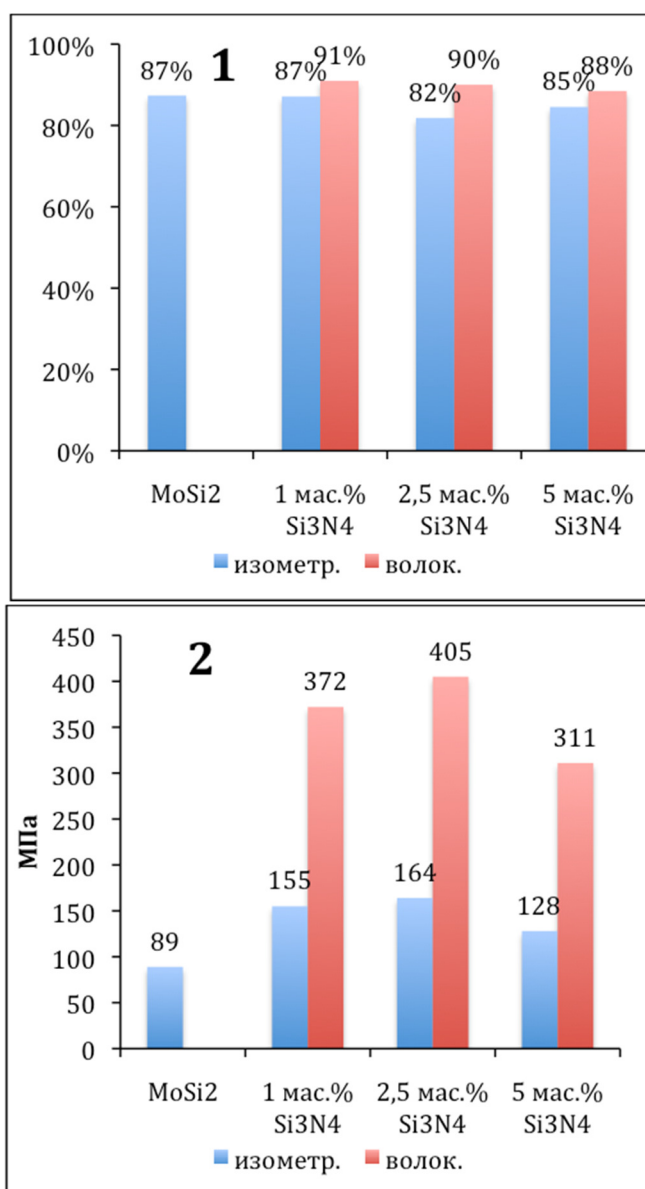


Рисунок 1 - Значения относительной плотности образцов: 1-  $\text{MoSi}_2$ ; 2 -  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  изомет.; 3 -  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  волокн.

Рисунок 2 - Значения прочности при изгибе образцов: 1-  $\text{MoSi}_2$ ; 2 -  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  изомет.; 3 -  $\text{MoSi}_2 + 1; 2,5$  и 5 мас%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  волокн.

Изменение предела прочности при изгибе образцов, армированных нитридом кремния, представлено на рис.2. Предел прочности композита с добавлением 1 мас.% изометрического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> повышается в 2 раза, а образцов с волокнистым нитридом кремния в 4 раза относительно чистого дисилицида молибдена, полученного в тех же условиях. Увеличение содержания нитрида кремния не приводит к дальнейшему повышению предела прочности. Значение предела прочности 400 МПа позволяют говорить о возможности использовать этот материал в качестве конструкционной керамики.

Исследование кинетики окисления керамических образцов на воздухе проведено при температуре 750°C, при которой дисилицид молибдена в большей степени подвержен окислению, однако испарение оксида молибдена с поверхности при этих условиях еще незначительно, поэтому определение параболической константы скорости окисления композитов «MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>» в этом случае допустимо. Графики кинетики окисления образцов приведены на рисунке 3. Рассчитанные параболические константы скорости окисления приведены в таблице 1.

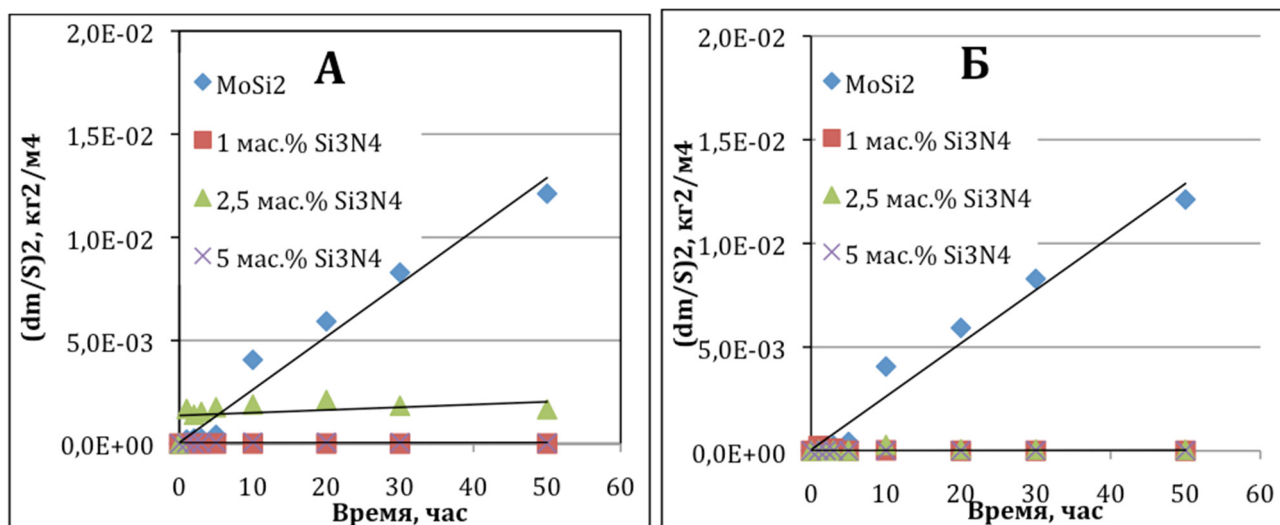


Рисунок 3 - Кинетика окисления (а) MoSi<sub>2</sub> + 1; 2,5 и 5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (изометр.) и (б) MoSi<sub>2</sub> + 1; 2,5 и 5 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> волок при 750°C на воздухе

Таблица 1 - Параболические константы скорости окисления MoSi<sub>2</sub> и MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

	MoSi <sub>2</sub>	1 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,5 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (изометр.), К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> с)	6,1*10 <sup>-8</sup>	3,1*10 <sup>-11</sup>	5,9*10 <sup>-10</sup>	1,5*10 <sup>-10</sup>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (волок.) К, кг <sup>2</sup> /(м <sup>4</sup> с)	6,1*10 <sup>-8</sup>	6,3*10 <sup>-10</sup>	3,2*10 <sup>-11</sup>	2,9*10 <sup>-11</sup>

Характер окисления показывает, что окисляется только поверхностный слой композитов с нитридом кремния, в отличие от чистого дисилицида молибдена, образцы которого с течением времени полностью окисляются. Независимо от морфологии исходных порошков нитрида кремния, композиты показывают высокую стойкость к окислению на воздухе при температуре 750°C, параболические константы скорости окисления на 2-3 порядка ниже чистого дисилицида молибдена.

#### Выводы

1. Методом горячего прессования получены композиты на основе дисилицида молибдена с армирующей добавкой нитрида кремния двух видов. Показано, что прочность образцов с 1 мас.% изометрического Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> повышается в 2 раза, а образцов с волокнистым Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в 4 раза относительно MoSi<sub>2</sub>.

2. Изучено окисление MoSi<sub>2</sub> и композитов MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1-5 мас.%) при 750°C, установлено, что параболические константы скорости окисления композитов MoSi<sub>2</sub> - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на 2-3 порядка ниже, чем у дисилицида молибдена.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М., «Силициды», М., Металлургия, 1979 стр. 196.
- Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Попова Н.А., Горшков В.А., Материаловедение, М., 2012, 7 стр. 45-50.

**СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ КОРДИЕРИТОВОГО СОСТАВА СО СТАБИЛЬНЫМИ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Устинова Ю.С., д.т.н. Суздальцев Е.И., к.х.н.Зайчук Т.В., Вандрай С.Н., Орлов А.А.

ОАО «Обнинское научно-техническое предприятие «Технология»,

г. Обнинск, Калужской обл, Россия

Ustinova.19@mail.ru

Среди многочисленных стеклокерамических материалов важное место занимают материалы на основе стекла кордиеритового состава  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ . Стекло бесщелочного состава отличается стабильными диэлектрическими свойствами, химической устойчивостью и высокой температурой размягчения [1], что позволяет получать на его основе радиопрозрачный материал для ракетной и космической техники с малыми диэлектрическими потерями в интервале рабочих температур.

Целью данной работы является получение высокопрочного радиопрозрачного стеклокерамического материала кордиеритового состава, обладающего стабильными диэлектрическими характеристиками в интервале температур до 1200 °С методом шликерного литья с последующей термообработкой.

Шликерное литье – один из самых распространенных методов формования керамических материалов, позволяющий получать изделия любой формы с достаточно равномерным распределением свойств материала по объему [2]. В основу разработки технологии получения шликера магнийалюмосиликатного стекла были положены общие принципы технологии получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС), включающие измельчение исходного материала, соединение его с дисперсионной средой и стабилизацию электролитами посредством регулирования pH и механическим перемешиванием [3].

В работе использовали кристаллизующееся стекло следующего состава: MgO – 11,8±1,3 %,  $Al_2O_3$  – 29,8±1,0 %,  $SiO_2$  – 45,9±2,1%,  $TiO_2$  – 12,0±1,0 %,  $As_2O_3$  1,85±1,0 %. Мокрый помол стекла проводили в шаровой мельнице с корундовой футеровкой при соотношении массы мелющих тел (корундовых шаров) к массе измельчаемого стекла 4:1 до получения суспензии с плотностью  $\rho=1,98-2,04$  г/см<sup>3</sup>, pH=2,0-4,0 и T63=10-15 % (тонина с остатком на сите 0,063 мм). Количество воды составило 18-23 % от массы измельчаемого материала, pH воды регулировали добавлением соляной кислоты HCl. Суспензию стабилизировали механическим перемешиванием. Формование проводили наливным способом в гипсовых формах.

Термообработку сырых заготовок осуществляли в двухстадийном режиме до полного спекания материала заданного состава. Температура первой стадии T1 (стадия зародышеобразования) составила 850 °С. Время выдержки при этой температуре – 3 часа. Температуру второй стадии T2 (стадия кристаллизации и спекания) варьировали в интервале 1280-1360 °С с выдержкой в течение 1 и 3 часов для изучения свойств материала при спекании и кристаллизации.

Основные кристаллические фазы – кордиерит (в виде гексагональной полиморфной модификации – индиалита), рутил и кристобалит, а также слабые следы энстатита, определяли методом рентгенофазового анализа. Микроструктуру материала изучали на сканирующем электронном микроскопе EVO 40 XVP.

Кажущаяся плотность, открытая пористость, водопоглощение обожженных образцов, определенные методом гидростатического взвешивания, а также прочностные и диэлектрические характеристики материала представлены в таблице 1.

Полученные результаты исследований позволили определить наиболее благоприятные условия термообработки с точки зрения получения высокопрочного беспористого материала. Это – температура первой стадии 850 °С с выдержкой в течение 3 часов и температура второй стадии 1350-1360 °С с выдержкой в течение 1-3 часов.

Таблица 1- Свойства стеклокерамики при различных режимах термообработки

Режим термообработки	Свойства обожженного материала					
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	П, %	W, %	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\epsilon$	$tg \delta \times 10^4$
850 °С-3 часа; T <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>						
<b>1280 °С-3 ч</b>	1,895	27,269	14,370	56,90	4,46	28
<b>1300 °С-1 ч</b>	1,905	26,853	14,061	57,88	4,87	27
<b>1300 °С-3 ч</b>	1,957	24,865	12,667	61,31	4,71	13
<b>1320 °С-3 ч</b>	2,050	21,390	10,406	73,60	5,06	13

1340 °С-1 ч	2,132	18,964	8,872	87,80	5,38	11
1340 °С-3 ч	2,221	10,583	4,002	85,64	6,12	13
1350 °С-1 ч	2,475	0,296	0,098	105,16	5,42	74
1350 °С-3 ч	2,387	0,231	0,077	97,41	6,29	8
1360 °С-1 ч	2,522	0,285	0,095	153,52	6,36	6
1360 °С-3 ч	2,603	0,225	0,086	124,78	6,77	4
1375 °С-1 ч	2,492	1,077	0,431	106,93	6,92	5

Подробно изучены диэлектрические свойства материала в интервале температур от 20 до 1200 °С. Изменение диэлектрической проницаемости в этом интервале не превысило 1 %. Тангенс угла диэлектрических потерь не превышает 0,01, что свидетельствует о высокотемпературной стабильности диэлектрических характеристик материала в интервале температур 20-1200°С.

В результате исследований показана возможность получения беспористого стеклокерамического материала в магнийалюмосиликатной системе путем спекания и кристаллизации заготовок, полученных формированием зернистых структур из водных шликеров, стабилизированных методом электростатической стабилизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский, И.И. Стекло и стекловарение./Китайгородский И.И. – М.:Металлургиздат, 1950г. 416с
2. Добровольский, А.Г. Шликерное литье./ Добровольский, А.Г. - М.: Металлургия, 1974 г. 240 с
3. Пивинский, Ю.Е. Керамические вяжущие и керамобетоны/ Пивинский, Ю.Е./- М.: Металлургия, 1990 г.272 с.

### ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ СВЕРХУПРУГИМИ ТВЕРДЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Ушакова И.Н.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
[ushakovairaida@yandex.ru](mailto:ushakovairaida@yandex.ru)

Электротехнические материалы для тяжело нагруженных или скользящих контактов, помимо высокой электропроводности, должны обладать стойкостью к истирающим нагрузкам, упругостью, антифрикционными свойствами и коррозионной стойкостью. 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]. Для оценки возможности использования таких КМ в качестве трибоконтактов синтезированы (5 и 8 ГПа, 800-1200°С) образцы на основе меди, серебра и алюминия как металлов, обладающих высокой электропроводностью. Для получения армирующих фаз использованы разные типы фуллеритов (C60 и C60/70) в кристаллическом и аморфном (после механоактивации в планетарной мельнице продолжительностью до 4 часов) состояниях. Трибологические испытания образцов проводили в ИМЕТ РАН на установке Universal Tester UMT-3MO (CETR). Испытания проводили по схеме палец-диск со скоростями от 0,3 м/сек до 13,5 м/с по диску из высокоуглеродистой стали твердостью 62 HRC до 2 часов. Испытания на абразивную изнашиваемость проводились на установке UMT-3MO по свежему следу под нагрузкой 10 и 50 Н с линейной скоростью 1800 мм/мин по абразиву зернистостью 18 мкм. Измерения электросопротивления проведены четырехточечным контактным методом ван дер Пау.

Испытания на абразивное изнашивание матричных металлов и КМ показали, что армирование Cu и сплава Al25 фуллеритами без механоактивации (МА) повышает износостойкость образцов в 10 и 5 раз, соответственно. Следует отметить, что армирующие частицы из чистых кристаллов C60 без МА незначительно повышают износостойкость меди, что обусловлено низкой твердостью таких частиц (~5 ГПа).

Предварительная механоактивация фуллеритов повышает твердость армирующих частиц до 30-40 ГПа при сохранении их высокой упругости, что способствует дальнейшему снижению коэффициента трения в 2-2,5 раза и дальнейшему повышению абразивной износостойкости КМ в ~10 раз.

Для оценки влияния содержания армирующих частиц на трибологические свойства и электросопротивление были изготовлены КМ из смеси порошка серебра с 10 и 30 вес. % механоактивированных фуллеритов C<sub>60</sub>/70. Повышение содержания армирующих частиц практически не влияет на коэффициент трения, но значительно улучшает износостойкость КМ. Удельное электросопротивление КМ на основе меди и серебра, армированных 10 вес. % частиц сверхупругого твердого углерода, в пределах ошибки измерения не выше, чем у чистых меди и серебра ( $1,7 \times 10^{-8}$  и  $1,6 \times 10^{-8}$  Ом\*м, соответственно), при этом износостойкость КМ на основе серебра в 50 раз выше, а коэффициент трения почти в 10 раз ниже, чем у чистого серебра. Повышение содержания армирующей фазы до 30 вес. % приводит к дальнейшему повышению износостойкости КМ на основе серебра, однако удельное электросопротивление КМ повышается до  $2-3 \times 10^{-7}$  Ом\*м.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Chernogorova. Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment [Текст] / E. Drozdova, I. Ovchinnikova, A. Soldatov, E. Ekimov // Journal of Applied Physics – 2012 – 111 – 112601-1 - 112605-5.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Д-р техн. наук Харитонов Д.В., канд. техн. наук Анашкина А.А., Моторнова М.С.

ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск, Россия

motornovamariya@gmail.com

В керамической промышленности одним из наиболее широко используемых способов формования крупногабаритных сложнопрофильных керамических заготовок является шликерное литье в гипсовые формы [1]. Однако несмотря на низкую стоимость и простоту применяемой в этом случае технологической оснастки, данный метод обладает рядом существенных недостатков, таких как длительное время набора массы заготовок, низкий срок службы гипсовых форм и необходимость их промежуточной сушки. Большая длительность набора заготовок приводит к тому, что спустя некоторое время набор происходит за счет седиментации, а именно, оседания более крупных частиц к низу формы. При этом мелкие частицы остаются наверху. Таким образом, имеет место градиент параметров в объеме заготовки, что отрицательно сказывается на свойствах готового изделия.

В последние годы проблеме интенсификации процесса шликерного литья керамических заготовок уделяется много внимания. В качестве основных методов ускорения получения заготовок можно выделить следующие: центробежное [2] и электрофоретическое [3,4] формование, формование с нагревом шликера [1] и формование под давлением [5]. Все из перечисленных способов позволяют значительно сократить время формования заготовок, однако каждый из них имеет свои недостатки. Так, например центробежное литье целесообразно использовать лишь при формовании изделий цилиндрической формы. Метод электрофоретического формования зарекомендовал себя как довольно эффективный, но его использование требует разработки сложной конструкции формового комплекта, что неудобно в случае серийного производства. Формование с нагревом шликера требует значительных материальных и энергетических затрат и является экономически невыгодным. И, наконец, формование под давлением в гипсовые формы приводит к быстрому разрушению форм.

В последнее время в мире метод шликерного литья под давлением получил широкое применение при формовании изделий санитарной керамики. В данном случае используют не гипсовые, а полимерные формы. Время формования одного изделия не превышает 20-30 минут. Однако данных по формованию следующим способом изделий из керамики технического назначения (кварцевая керамика и стеклокерамика) в печати не встречается.

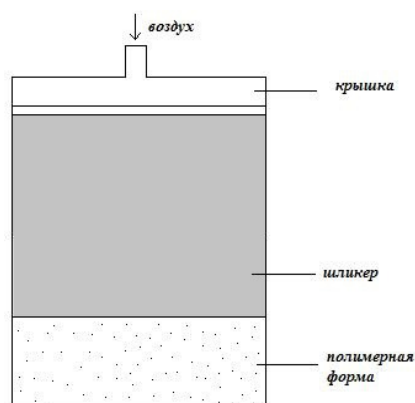
В настоящей работе была исследована возможность использования метода формования под давлением в полимерные формы для получения крупногабаритных сложнопрофильных керамических изделий.

Схема опытной установки приведена на рисунке 1 (а). В полимерную форму одного из европейских производителей, заполненную шликерной суспензией, подавали воздух. При увеличении давления воздуха до 6 атм вода уходила из шликера через поры формы. Время набора составляло 8 часов. В результате были получены цилиндрические образцы из кварцевой керамики и стеклокерамики высотой 50 и 35 мм соответственно и диаметром 100 мм (рисунок 1 (б)). Отформовать подобные образцы методами шликерного литья в гипсовые формы затруднительно.

Установлено, что формовать крупногабаритные изделия из керамики технического назначения методом шликерного литья под давлением в полимерные формы возможно. Свойства полученных этим способом керамических образцов



сопоставимы с данными для заготовок, отформованных методом шликерного литья в гипсовые формы. При этом длительность формования существенно сокращается.



1

2

а)

б)

Рисунок 1 - а) – Схема опытной установки для формования керамических заготовок под давлением в полимерные формы; б) – изображения полученных образцов из кварцевой керамики (1) и стеклокерамики (2)

Трудности внедрения данного способа в производство технической керамики заключаются в высокой стоимости готовых полимерных форм и наличии последних только для узкого ряда керамических изделий (санитарная керамика). В России подобные формы производят только по лицензии зарубежных компаний, используя иностранное сырье и оборудование, при этом конструкция формы разработана для изделий из керамики хозяйственно-бытового назначения. С учетом нынешней внешнеполитической ситуации закупка материалов и оборудования за границей трудноосуществима. Исходя из этого, проблема разработки отечественной технологии получения полимерных форм для формования крупногабаритных заготовок технической керамики представляется актуальной.

Проведены исследования зарубежных образцов полимерных форм с помощью методов ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, термогравиметрического и дифференциально-сканирующего калориметрического анализа, которые показали, что образцы являются одним из видов полимеров эфиров метакриловой кислоты, аналоги которых производятся в России.

Таким образом, выбранное направление представляется перспективным. Дальнейшая работа будет направлена на исследование возможности изготовления полимерных форм необходимой конструкции и отработку технологии формования крупногабаритных сложнопрофильных керамических заготовок методом шликерного литья под давлением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. — М., «Металлургия», 1974, 264.
2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Т.1. — СПб: Стройиздат СПб, 2003.
3. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Огнеупоры и техническая керамика, 2003, 3, 13-18.
4. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Огнеупоры и техническая керамика, 2003, 9, 16-25.
5. Царев В.Ф., Конева Л.С., Соломин Н.В. В.сб. «Синтез, технология производства и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов». — М., ОНТИ, НИТС, вып. IV, 1975, 42-46.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМА С ТИТАНОМ**

Харламов В.О., Крохалев А.В., Кузьмин С.В., Лысак В.И.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград, Россия

harlamov\_vo@mail.ru

Взрывная обработка порошков дает возможность одновременно достигать как давлений, достаточных для уплотнения порошков до практически беспористого состояния, так и температур, достаточных для консолидации (сварки) структурных компонентов порошкового материала в единое целое [1], что позволяет значительно улучшать функциональные свойства материала [2]. Кратковременность воздействия высоких давлений и температур предотвращает возможность вторичного химического взаимодействия между компонентами сплавов и роста зерна в их структуре [3].

Процесс взрывного прессования сопровождается распространением по порошковой смеси падающей ударной волны и ее отражением от поверхности монолитной подложки и промежуточной прокладки. При этом рост температуры порошкового материала происходит в основном в падающей волне, движущейся по невозмущенному порошку, а максимальное давление его сжатия достигается в отраженных ударных волнах, что является оптимальным с точки зрения сварки давлением.

Расчет численных значений максимального давления ударно-волнового сжатия производили методом (P,u)-диаграмм, основанном на поэтапном определении характеристик падающих и отраженных волн путем анализа пересечений ударных адиабат прокладки, порошка, основания и продуктов детонации в координатах «давление – массовая скорость», с использованием специально разработанной программы. Температуру разогрева порошка вычисляли исходя из найденного по значениям массовой скорости частиц порошка приращения его внутренней энергии за фронтом падающей ударной волны.

Как показали металлографические исследования образцов, после ударно-волновой обработки смесей порошков карбида хрома с титаном в структуре полученного порошкового материала четко просматриваются образующие непрерывный скелет частицы карбидной фазы, между которыми располагаются металлическая связка и отдельные поры.

Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа Versa 3D, показали, что фазовый состав полученных твердых сплавов после взрывного нагружения соответствует исходному составу порошковой смеси и перераспределение элементов между фазами в заметных объемах не происходит.

На зависимости твердости полученных взрывом материалов от максимального давления сжатия хорошо различим участок, на котором имеет место резкий скачок твердости, который происходит при неизменной пористости и свидетельствует о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси.

Данный вывод подтверждается изменением характера излома образцов при переходе через указанный участок с межкристаллитного на транскристаллитный.

В первом случае разрушение происходит в основном по поверхностям раздела между частицами спрессованного материала и на изломах хорошо различима исходная форма частиц карбида хрома. При образовании в порошковых сплавах прочных межфазных поверхностей после разрушения магистральная трещина чаще всего проходит через структурные компоненты порошковой композиции как сквозь единое целое.

Экспериментально установлено, что диапазон давлений, при которых наблюдается формирование прочных межфазных поверхностей, для материалов с разным количеством металлической связки различен. При этом максимальное давление при взрывной обработке для порошковых смесей одного и того же состава практически линейно связано с температурой их разогрева в падающей ударной волне [4]. Это позволяет использовать наряду с давлением значение данной температуры в качестве параметра нагружения. В этом случае оказывается, что условия консолидации всех исследованных нами материалов одинаковы и соответствуют одному и тому же диапазону температуры разогрева порошка – 500...600°C или (0,35 ... 0,4) Tпл карбида хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Установленные температурные границы области режимов сварки частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения находятся в хорошем соответствии с известными положениями сварки давлением [5], согласно которым образование прочного соединения между металлической и керамической фазами начинается в местах выхода дислокаций в керамической фазе на поверхность ее раздела с металлом за счет пластической деформации, вследствие чего необходимым условием сварки является разогрев керамической фазы (в нашем случае карбида хрома) до пластичного состояния, переход в которое обычно происходит в диапазоне температур (0,35 ... 0,4) Tпл.

В пользу применения изложенных представлений свидетельствуют результаты исследования фольги, полученной с использованием фокусирующего ионного пучка в двухлучевой системе Versa 3D, на просвечивающем электронном микроскопе Теснаі G2 20. Эти исследования подтвердили, что на границе карбидных частиц с металлической связкой в случае образования прочного соединения между ними действительно можно наблюдать дислокации в карбидной фазе и их выход на межфазную поверхность.

Выводы:

1. Показано, что при взрывном прессовании смесей порошков тугоплавких карбидов с металлами возможно формирование консолидированных твердых сплавов на стадии прессования. При этом химический состав компонентов сплава изменений не претерпевает и перераспределение элементов между фазами не происходит.

2. Установлено, что формирование прочных поверхностей раздела между составляющими порошкового материала происходит в том случае, когда температура разогрева порошка при ударно-волновом сжатии превышает  $(0,35...0,4) T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления основного карбида сплава.

3. На примере сплавов системы Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> – Ti показано, что предложенный подход позволяет без спекания получать практически беспористые материалы, твердость которых при оптимальном содержании связки, равном 30 % по объему, превышает 1200 HV, что существенно выше максимальных значений твердости, реализуемых на материалах на основе карбида хрома с помощью традиционных технологий.

Работа выполнена при финансировании гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4189.2015.8

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pruemmer, R. A. Explosive Compaction of Powders and Composites / R. A. Pruemmer, T. Balakrishna Blat, K. Siva Kumar, K. Hokamoto. - Science Publishers, 2006. 194 p.
2. Крохалев, А.В. Триботехнические свойства порошковых твердых сплавов карбида хрома с титаном, полученных взрывным прессованием / А.В. Крохалев., В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 3. С. 67-72.
3. Крохалев, А.В. Закономерности формирования твердых сплавов из смесей порошков карбида хрома с титаном с использованием энергии взрыва / А.В. Крохалев., В.О. Харламов, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2012. № 1. С. 32-37.
4. Крохалев, А.В. Технология взрывного плакирования заготовок твердыми сплавами / А.В. Крохалев, О.А. Авдеюк, К.В. Приходьков, А.Н. Савкин, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Вестник машиностроения. 2013. № 11. С. 45-48.
5. Красулин, Ю. Л. Микросварка давлением / Ю. Л. Красулин, Г. З. Назаров. - М.: Металлургия, 1976. - 160 с.

### **ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КИСЛОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> СО СТРУКТУРОЙ СВЕДЕНБОРГИТА**

Цветкова Н.С., Зуев А.Ю., Цветков Д.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
[Nadezhda.Tsvetkova@urfu.ru](mailto:Nadezhda.Tsvetkova@urfu.ru)

Сложный оксид YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> со структурой сведенборгита интересен уникальной способностью к большой кислородной сверхстехиометрии, которая реализуется в интервале низких температур (200–400 °С) и может достигать значения  $\delta \approx 1.5$  [1]. Необычайно высокая способность абсорбировать кислород делает сложный оксид YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> перспективным кислород-аккумулирующим материалом для широкого спектра электрохимических устройств. Однако, с практической точки зрения, применение YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> ограничено низкотемпературным режимом, поскольку в интервале средних температур (600–900 °С) рассматриваемое соединение является термически нестабильным [2].

Очевидно, принципиальной практической задачей выступает повышение фазовой устойчивости сложного оксида YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> с сохранением имеющихся полезных свойств. Указанной цели возможно достичь, изменяя химический состав соединения путем введения в кристаллическую структуру различных допантов.

Целью настоящего исследования, таким образом, является изучение термодинамической стабильности, кислородной нестехиометрии, а также электрофизических свойств сложных оксидов YBaCo<sub>4-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> ( $x = 0, 1, 3$ ).

Порошкообразные образцы YBaCo<sub>4-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7+δ</sub> ( $x = 0, 1, 3$ ) получали стандартным керамическим методом из исходных веществ Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Ито-В»), BaCO<sub>3</sub> («ос.ч»), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> («ч.д.а.») и ZnO (99.9 %). Синтез вели в интервале температур 1000–

1200 °С с промежуточными перетираниями, затем образцы закаливали с 1100 °С на комнатную температуру. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 в  $\text{Cu K}\alpha$  – излучении. Уточнение структурных параметров синтезированных оксидов проведено полнопрофильным анализом по методу Ритвелда в программе Rietica.

Относительную кислородную нестехиометрию образцов  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1, 3$ ) определяли методом термogravиметрического анализа (термовесы Netzsch STA 409 PC) в интервале температур 25–1000 °С в воздушной атмосфере. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом окислительно-восстановительного титрования.

Область термодинамической стабильности, а также относительную кислородную нестехиометрию сложных оксидов  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1, 3$ ) в зависимости от парциального давления кислорода  $p_{\text{O}_2}$  определяли методом кулонометрического титрования в автоматизированной установке. Эксперимент проводили в интервале температур 800–1050 °С и парциальных давлений кислорода 10<sup>-5</sup>–0.21 атм. На рисунке 1 на примере сложного оксида  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$  приведена зависимость содержания кислорода от парциального давления кислорода при различных температурах эксперимента.

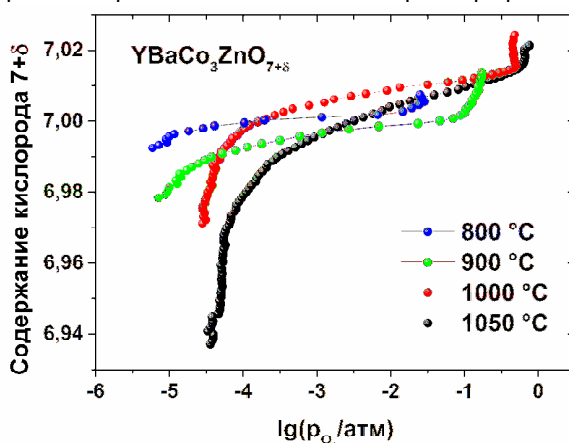


Рисунок 1 – Содержание кислорода в сложном оксиде  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах эксперимента

Низкотемпературная абсорбция кислорода сложных оксидов  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1, 3$ ) исследована длительным отжигом в атмосфере кислорода (скорость потока 600 мл/мин) при температуре максимальной абсорбции, определенной из данных ТГА. Абсолютное значение содержания кислорода определяли методом окислительно-восстановительного титрования.

Общую электропроводность и термо-ЭДС  $\text{YBaCo}_4\text{-xZn}_x\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0, 1, 3$ ), приготовленных в виде керамических брусков, измеряли 4-х зондовым методом на постоянном токе в ячейке специальной конструкции, помещенной в высокотемпературную печь. Поддержание температурного режима и точного  $p_{\text{O}_2}$  осуществляли с помощью регулятора Zirconia318 и программы, написанной в среде LabView 8.5. Эксперимент проводили в интервале температур 30–1100 °С и парциальных давлений кислорода 10<sup>-5</sup>–0.21 атм. Термо-ЭДС исследуемых оксидов измеряли на естественном температурном градиенте печи.

По результатам работы показано, что введение Zn в сложный оксид  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  улучшает термическую стабильность соединения в интервале температур 600–900 °С. Так, для состава  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$  фазового разложения не наблюдается, а для сложного оксида  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$  в указанном интервале температур наблюдается небольшое изменение массы, которое по результатам РФА не связано с разложением фазы. Тем не менее, анализ дифрактограмм сложного оксида  $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_{7+\delta}$  по методу Ритвелда указывает на увеличение параметров элементарной ячейки данного соединения в температурном интервале 600–900 °С. Данный вопрос требует более тщательного изучения.

С другой стороны, допирование сложного оксида  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  цинком приводит к деградации низкотемпературной абсорбции кислорода и уменьшению общей электропроводности соединения.

В дальнейшем планируются детальные структурные исследования  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  для выявления причин фазовой неустойчивости, а также характера влияния Zn на термическую стабильность и абсорбционные свойства соединения. Кроме того, возможна дальнейшая оптимизация состава кислород-аккумулирующих материалов на основе сложного оксида  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Räsänen, S. Oxygen adsorption capability of  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$  / S. Räsänen, H. Yamauchi, M. Karppinen // Chem. Lett. – 2008. – V. 37. – No. 6 – P. 638–639.
2. Pakkima, O. Oxygen storage capacity and phase stability of variously substituted  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7-\delta}$  / O. Pakkima, H. Yamauchi, M. Karppinen // Chem. Mater. – 2013. – V. 25. – P. 599–604.

## АРМИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ЧАСТИЦАМИ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ И НИТРИДОВ

Чайникова А.С.<sup>1</sup>, Орлова Л.А.<sup>2</sup>, Гращенков Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (г. Москва, Россия)

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (г. Москва, Россия)

anna-chanikova@mail.ru, orlova@rcti.ru, admin@viam.ru

Введение в стеклокерамику непрерывных или дискретных наполнителей с целью создания стеклокристаллических композитов (СККМ) является весьма актуальной задачей, которая обусловлена необходимостью разработки новых материалов функционального и конструкционного назначения для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и различных агрессивных сред. Такие материалы перспективны для применения в авиационной и космической технике, химической промышленности и автомобилестроении.

Интерес к использованию стеклокерамических материалов в качестве матриц композитов обусловлен их низкой плотностью, высокими температурами эксплуатации, химической и коррозионной стойкостью при воздействии агрессивных сред, хорошими диэлектрическими свойствами, а также низкой стоимостью сырья и простотой методов изготовления. Наибольшее внимание среди матриц СККМ в последние годы уделяется стеклокерамике на основе системы  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , поскольку стронцийалюмосиликатные стекла характеризуются высокими температурами размягчения  $T_g$  (700-800°C), а доминирующая фаза, кристаллизующаяся в данной системе – моноклинный стронциевый анортит  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , наряду с низкими значениями диэлектрических характеристик ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ), обладает высокой температурой плавления – 1710°C, хорошими механическими свойствами –  $E = 100$  ГПа,  $\sigma_{\text{изг.}} = 100\text{-}120$  МПа и достаточно низким значением ТКЛР – 26-48·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>.

Из числа наполнителей наиболее перспективными являются высокотемпературные неоксидные соединения – нитриды или карбиды, к числу которых относятся  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiC}$ , обладающие комплексом ценных физико-механических свойств. Армирование стеклокерамики данными наполнителями может позволить повысить трещиностойкость, изменить функциональные характеристики стеклокерамики и расширить область ее применения.

В ходе данного исследования была отработана методика получения СККМ на основе стронцийанортитовой стеклокерамики, армированной тонкодисперсными порошками  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiC}$ , включающая в себя синтез исходного порошка матрицы, перемешивание порошков матрицы и наполнителя с применением ультразвука, формование и термообработку материалов методом горячего прессования в среде аргона.

Полученные образцы характеризовались мелкокристаллической структурой и присутствием моноклинного стронциевого анортита в качестве доминирующей кристаллической фазы. Было выявлено, что природа матрицы определяет механизм и температурный интервал спекания и фазообразования композита, а природа наполнителя – его структуру и относительную плотность, которая, при применении горячего прессования, уменьшается от 97 до 90 % в ряду:  $\text{TiC}$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

При изучении механических свойств материалов было установлено, что армирование нитридами кремния позволяет увеличить значение критического коэффициента интенсивности напряжений матрицы более чем в 2,5 раза. Армирование частицами  $\text{TiC}$  приводит к повышению модуля упругости, микротвердости и снижению коэффициента трения композитов по сравнению с исходной стеклокерамикой.

**АКТИВНАЯ ПАЙКА КРУПНОГАБАРИТНЫХ ГЕРМОВВОДОВ**

Шер Н.Е.

ОАО "ОНПП "Технология", г. Обнинск, Россия

kolia1211@yandex.ru

На современном этапе развития техники увеличивается потребность в конструктивно-сложных металлокерамических гермовводах, представляющих собой либо законченное высоковакуумное устройство, либо одну из крупных составных частей этого устройства. Как правило, такие узлы являются сочетанием нескольких разнотипных металлокерамических спаев, отвечающих высоким предъявляемым к ним эксплуатационным требованиям.

Существует две основные технологии соединения разнородных материалов, таких как керамика и металлы – пайка предварительно металлизированной керамики металлическими припоями и активная пайка. Технология пайки предварительно металлизированной керамики предполагает сначала вжигание на ее поверхности порошков тугоплавких металлов со стеклофазой в окислительно – восстановительной атмосфере, а затем – пайку керамики с металлической комплектующей металлическим припоем. Однако наличие в металлизационном покрытии стеклофазы, размягчающейся при температуре пайки и мигрирующей из слоя металлизационного покрытия, приводит к потере герметичности шва. Это вынуждает проводить процесс в жестких температурно-временных рамках, что не всегда возможно обеспечить при пайке крупногабаритных и сложных вакуумно-плотных металлокерамических конструкций.

Технология активной пайки предусматривает непосредственную пайку керамики с металлом припоями, содержащими активную добавку – титан или цирконий. В данной работе исследуется возможность получения сложного крупногабаритного металлокерамического узла (МКУ) по технологии активной пайки. В состав узла входят три изолятора из вакуумно-плотной корундовой керамики с содержанием оксида алюминия 97%, самый крупный из которых имеет диаметр 128 мм и толщину 16 мм, а также металлические комплектующие из сплава 29НК (ковар). Керамические изоляторы получены с использованием метода квазиизостатического прессования и имеют следующие характеристики:

- плотность  $3,72 \div 3,74$  г/см<sup>3</sup>;
- открытую пористость  $0,04 \div 0,08$  %;
- водопоглощение  $0,01 \div 0,03$  %;
- газопроницаемость по гелию  $Q = 3 \div 4 \times 10^{-12}$  Па\*м<sup>3</sup>/с ( $2.2 \div 3 \times 10^{-8}$  л\*мкм рт ст/см<sup>3</sup>).

Сопряжение изоляторов с металлическими комплектующими проходит по пяти швам:

- охватывающему диаметром - 128 мм;
- охватываемому диаметром – 41 мм;
- трем торцевым швам внешним диаметром – 36 мм.

В качестве основы припоя была выбрана медно – серебряная эвтектика с температурой плавления 779°C, а в качестве активной добавки – гидрид титана. Активную добавку в виде мелкодисперсного порошка с органической связкой наносили на поверхность керамики в области шва слоем толщиной 20-50 мкм. Медно-серебряный припой использовали в виде фольги и закладывали непосредственно в шов с припуском 1 мм по обе стороны шва. Раздельное применение основного припоя и активной добавки позволяет варьировать количество вводимого титана и ограничивать зоны смачивания керамики припоем. Содержание титана в припое варьировали от 2 до 10 %, температуру пайки – от 820 до 865°C, а выдержку при максимальной температуре – от 1 до 10 минут. Нагрев узла проводили в вакуумной печи с вакуумом не хуже 10-2 Па.

Были проведены испытания узлов на герметичность гелиевым течеискателем. Узлы, спаянные при температуре  $855 \pm 10^\circ\text{C}$  и времени выдержки при максимальной температуре пайки 10 минут, имели натекание менее  $3 \times 10^{-12}$  Па\*м<sup>3</sup>/с. Испытания МКУ на механическую прочность проводили методом отрыва металлической детали от керамики, при этом на всех узлах разрушение паяных швов происходило по керамике, что указывает на высокую прочность соединения, соизмеримую с прочностью керамики.

К преимуществам технологии активной пайки можно отнести меньшее количество стадий подготовки комплектующих и значительное расширение температурно-временных границ проведения процесса, что особенно важно при пайке крупногабаритных и сложных металлокерамических узлов.

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА НИТРИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С  
В РАМКАХ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ**

С.В. Шевцов, К.Б. Кузнецов, И.А. Ковалев, А.И. Огарков, М.И. Бирюкова, Д.В. Просвирнин, А.С. Чернявский

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) Москва, Россия

shevtsov\_sv@mail.ru

В работе [1] был предложен новый подход к получению керамических материалов на основе оксидов и нитридов тугоплавких металлов. Реализация подхода применительно к получению ZrN описана в работе [2].

Используемые в доработанной экспериментальной установке по нитридации тугоплавких металлов тоководы обладают значительным теплоотведением. Рассматриваемый фактор может оказывать негативное воздействие на равномерность прогрева образца и, как следствие, на фазовый состав образующегося материала. В связи с этим, при получении нитрида циркония возникла необходимость в контроле над изменениями в морфологии поверхности сколов образцов по их длине методом РЭМ.

Нитридизацию циркония осуществляли при температуре 1500 °С в атмосфере азота. Исследуемые образцы были получены при различных временах процесса 4, 6, 11, 21 и 60 мин. В качестве исходного материала использовали пластины из циркониевой фольги с линейными размерами 0,5×3×60 мм. Кинетика процесса представлена на Рис. 1.

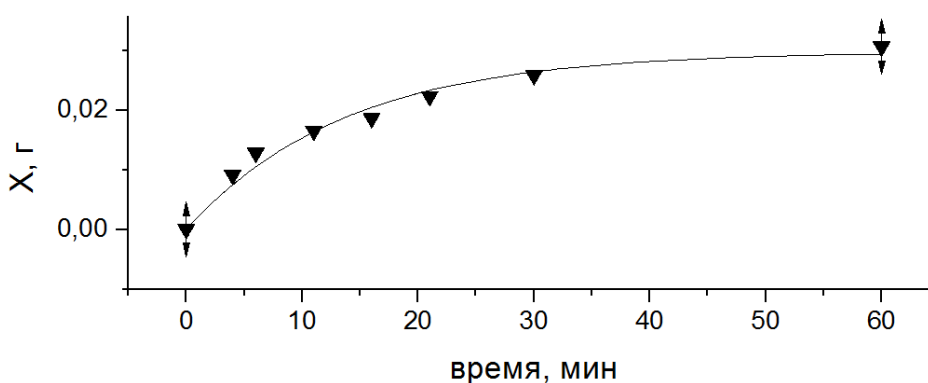


Рисунок 1 - Кинетика нитридизации циркония при температуре 1500° С.

Методом РФА исследовали фазовый состав полученных образцов. Дифрактограммы, полученные с поверхности материала для всех образцов свидетельствуют о наличии исключительно фазы нитрида циркония стехиометричного состава. Порошкообразная проба характеризуется более высокими в сравнении с литературными данными для порошкограмм состава ZrN значениями параметра  $a$ . Это указывает на образование нитрида с недостатком по азоту. Также фиксируется фаза металлического циркония со смещением основных аналитических пиков, что позволяет утверждать о наличии твердого раствора азота в металле. При этом количественная оценка указывает на уменьшение содержания фазы твердого раствора с увеличением времени нитридизации.

С помощью РЭМ были получены микрофотографии поперечных сколов образцов, анализ которых позволил выявить некоторые закономерности процесса нитридизации циркония при температуре 1500° С. Анализ микрофотографий и данных РФА позволил схематично изобразить рост нитрида (Рис. 2).

Для образца, полученного при 4 мин выдержки в реакционной камере, толщина нитридизированного слоя растет от края, закрепленного в контакт с тоководом, вплоть до 17 мм. Далее до середины образца существенных изменений в толщинах слоев не происходит. Рис. 2а характеризует распределение нитридной фазы по образцам, полученным для времен 4-11 мин. При увеличении времени процесса с 4 до 11 мин. толщина внутренней металлизированной фазы  $h$ , фаза твердого раствора азота в цирконии (по данным РФА), уменьшается.

Секция 8. Керамические и композиционные материалы.

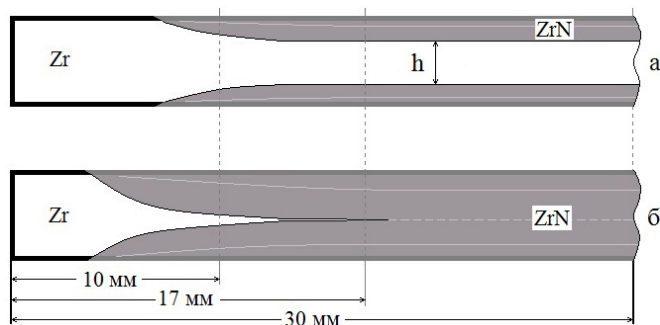


Рисунок 2 - Схема роста нитрида по длине образца для различных времен процесса нитридации: а - для 4-11 мин, б - для 21-60 мин.

При достижении 21 мин. на расстоянии в 17 мм от края и глубже можно утверждать, что образец нитридизирован на всю толщину (Рис. 2б), что хорошо согласуется с кинетическими данными (Рис. 1), когда к 21 мин. фиксируется основной привес образца. Дальнейшая выдержка в реакционной камере (до 60 мин.) приводит к перекристаллизации ZrN и нитридации оставшегося вблизи контакта тоководов материала.

На Рис. 3 приведены микрофотографии характерных поверхностей сколов для образцов с наличием твердого раствора азота в цирконии (Рис. 3а) и нитридизированные на всю глубину (Рис. 3б).

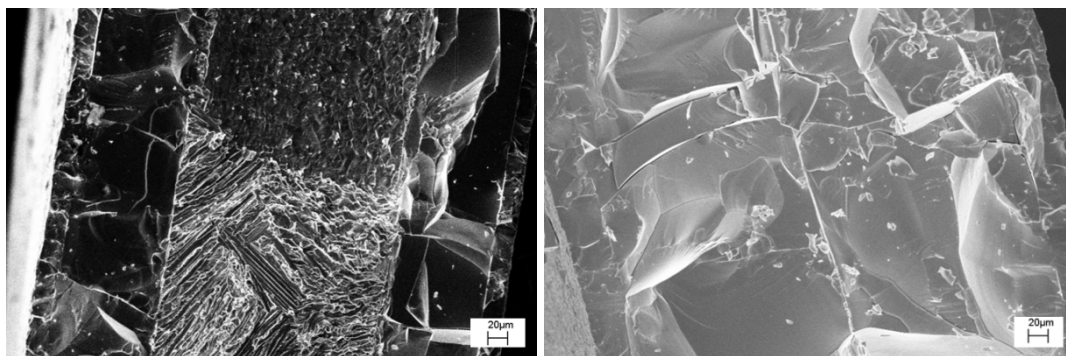


Рисунок 3 - Микрофотографии поверхностей сколов середины образцов, нитридизированных в течение 6 и 21 мин.

Таким образом, можно утверждать, что при температуре 1500° С процесс нитридации циркония протекает за счет движения фронта реакции от внешней поверхности вглубь образца. Фронт реакции находится на границе нитрид циркония/твердый раствор. Влияние тоководов на морфологию сколов, а, следовательно, и распределение фаз по длине образца распространяется на расстояние порядка 17 мм от края (для 4 мин.) и постепенно уменьшается с увеличением времени процесса. Большая часть материала, находящаяся в центральной области образца, характеризуется определенной однородностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук)

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Булаев Ю.А. Доклады АН, 2001, Т. 378, №4, 492 - 499.
2. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Перспективные материалы 2008, №1, 56-59.



### СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ В-С-Si-Cr

Шувалова Н.Н.<sup>1</sup>, Жидкова Т.В.<sup>1</sup>, Данилович Д.П.<sup>1</sup>, Орданьян С.С.<sup>1</sup>, Боричева И.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия  
shuvalova\_natasha@rambler.ru, ceramic-department@yandex.ru

Керамические композиционные материалы на основе карбида бора, карбида кремния, и бориды хрома благодаря высокой твердости, тугоплавкости могут применяться в различных отраслях промышленности – машиностроении, для работы в качестве износостойких, эрозионностойких материалов, для создания авиационной и ракетной техники в качестве теплозащитных, химически и термически стойких материалов [1].

Целью работы является совместный карботермический синтез дисперсных порошков карбида бора, карбида кремния, и бориды хрома в системе В-С-Si-Cr на основе прекурсоров, полученных растворным методом с использованием золь-гель технологии и из смеси порошков оксидов и сажи.

В качестве исходных компонентов для синтеза растворным методом использовались тетраэтоксисилан (ТЭОС), борная кислота  $H_3BO_3$ , бихромат аммония  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  и углеродная сажа. Использование тетраэтоксисилана позволяет получать при его гидролизе кремнезоли, образующие гели с высокой удельной поверхностью, в объеме которых возможно равномерное распределение растворов других соединений. Подбор соотношения компонентов и режимов сушки позволяет после удаления растворителя получать равномерное распределение вторых фаз в объеме геля.

Расчет соотношения исходных компонентов велся с целью получения продуктов синтеза в эвтектическом соотношении, т.е. 11%мол.  $B_4C$  – 14%мол.  $SiC$  – 75%мол.  $CrB_2$  [2]. Шихту для синтеза получали через гидролиз тетраэтоксисилана в водном растворе борной кислоты и дихромата аммония в присутствии сажи. Для деагломерации сажи, суспензия подвергалась ультразвуковой обработке перед гидролизом ТЭОС. В качестве активатора гидролиза ТЭОС, обеспечивающего его полное смешение с водой, использовалась азотная кислота. Полученную после гидролиза ТЭОС суспензию упаривали до вязкого гелеобразного состояния. Полученный гель плавно высушивали при температуре  $120^\circ C$ . Синтез конечных продуктов из полученной шихты проводился в вакууме при температуре  $1700^\circ C$  с выдержкой в течение одного часа.

Второй метод подготовки реакционной шихты для синтеза заключался в совместном помоле смеси оксидов кремния, хрома и бора с углеродной сажой. Совместное измельчение-смешение оксидов и сажи проводилось в вибромельнице в среде изопропилового спирта в течение 60 часов. Высушенный после помола порошок формовался в брикеты, которые отправлялись на стадию синтеза по вышеописанным условиям.

Фазовый состав продуктов синтеза шихты на основе смеси оксидов с сажой представлен карбидом кремния  $SiC$  и двумя карбидами хрома  $CrB_2$  и  $Cr_3B_4$  (рисунок 1б). В составе продуктов синтеза на основе шихты полученной по первому методу кроме карбида кремния  $SiC$  и двух карбидов хрома  $CrB_2$  и  $Cr_3B_4$  возможно присутствие оксида кремния неопределенной стехиометрии (рисунок 1а). Присутствие карбида бора, в пределах погрешности рентгенофазового метода анализа, в продуктах синтеза зафиксировано не было.

Средний размер частиц продуктов синтеза, полученных из шихты, подготовленной по растворному методу, составляет около 60 нм (рисунок 2б). В материале, синтезированном из смеси оксидов с сажой, помимо высокодисперсного порошка со средним размером частиц около 30 нм, присутствуют сростки крупных кристаллов, размером 0,5-2 мкм (рисунок 2а). По данным рентгеновского микроспектрального химического анализа элементный состав этих крупных кристаллов представлен в основном бором и хромом.



**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ В СИСТЕМЕ Zr-Si-B-Al  
ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, Россия, г. Москва  
ivansvoy@mail.ru

Улучшение эксплуатационных характеристик и повышение срока службы ответственных узлов и деталей авиационной и ракетно-космической техники является одной из ключевых инженерно-технических задач, решение которой связано с внедрением в промышленность принципиально новых конструкционных материалов и защитных покрытий, обладающих требуемым уровнем свойств. Керамические материалы на основе диборида циркония  $ZrB_2$  относятся к классу материалов, которые активно эксплуатируются в условиях сверхвысоких рабочих температур в агрессивных средах. Это обусловлено рядом свойств  $ZrB_2$ : высокой температурой плавления (3245 °C), эрозионной стойкостью и стойкостью к термическому удару. Силициды металлов также представляют собой перспективный класс материалов. Известно, что добавление соответствующего количества кремния с целью получения силицидов циркония, а также алюминия повышает стойкость к окислению и механические свойства керамики на основе  $ZrB_2$ . Модифицирование различных поверхностей ответственных узлов и деталей авиационной и ракетно-космической техники осуществляется, например, путем осаждения многокомпонентных наноструктурных покрытий (МНП) на основе боросилицидов циркония, в том числе легированных алюминием. Одним из наиболее перспективных методов осаждения такого рода покрытий является магнетронное распыление керамических композиционных СВС мишеней-катодов, содержащих все необходимые элементы в заданном соотношении.

Работа посвящена экспериментальным исследованиям процесса горения реакционных смесей в системе Zr-Si-B-Al, рассчитанных на образование СВС мишеней-катодов с составом 47,2 %  $ZrB_2$  + 47,2 %  $Zr_5Si_4$  + 5,6 % Al. Изучено влияние начальной температуры процесса СВС и степени разбавления исходных реакционных смесей конечным продуктом на кинетику и механизмы горения. При этом степень разбавления конечным продуктом варьировалась в пределах 20 – 40 %.

Установлено, что увеличение начальной температуры процесса на 400 К приводит к росту температуры горения на 140÷220 К. Увеличение концентрации готового продукта – инертного наполнителя в составе реакционной смеси с 20 до 40 % приводит к снижению температуры и скорости горения с 2270 до 1890 К и с 2,99 до 0,71 см/с соответственно при инициации процесса СВС при комнатной температуре. Для каждого из составов также были рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса горения, которые снижаются от 690 до 260 кДж/моль с увеличением степени разбавления конечным продуктом от 20 до 40%.

Стадийность структурно-фазовых превращений исследовали методом динамической дифрактографии и методом закалки фронта горения с последующим проведением СЭМ и ЭДС характерных участков фронта горения. Установлено, что при разбавлении конечным продуктом в количестве 30 и 40 % в первую очередь образуются силициды  $ZrSi$  и  $ZrSi_2$ , а также сложное соединение  $ZrSiAl_2$ . Диборид  $ZrB_2$  формируется позже, в так называемой "зоне догорания". В случае, когда конечный продукт в исходную шихту не добавляли, сначала образуется диборид циркония  $ZrB_2$ , далее формируется силицид циркония  $ZrSi$ . Фазовый состав конечного продукта синтеза несколько отличается от расчетного.

Компактные образцы керамических материалов были получены по технологии силового СВС-компактирования. Изучены их фазовый состав и структура. Также установлено, что с увеличением количества конечного продукта, добавляемого в шихту, уменьшается остаточная пористость, так как уменьшается газовыделение в процессе синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-01267).

**СЕКЦИЯ 9. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЙ.**

## СОЗДАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ

Бобкова Т.И., Фармаковский Б.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», г.Санкт-Петербург, Россия

[npk3@crism.ru](mailto:npk3@crism.ru)

Научно-технический прогресс в машиностроении неразрывно связан с созданием новых конструкционных материалов. Поверхностные слои во многом определяют работоспособность деталей машин, поэтому износостойкость и коррозионная стойкость деталей полностью зависят от состояния поверхности [1]. Реальным путем улучшения свойств защитных покрытий является улучшение свойств исходных порошковых материалов, в частности- создание композиционных порошков для напыления покрытий. Нанопорошки оксидов, карбидов и нитридов<sup>3</sup> используются для поверхностного армирования традиционных порошков для напыления. Для создания композиционных порошковых материалов конгломератного типа во ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» успешно применяется метод совместной деформации в вибрационном чашевом истирателе [2]. В процессе механосинтеза более твердые частицы армируют матричные частицы за счет поверхностного внедрения. Технологичность и управляемость процесса получения композиционного порошка напрямую зависит от свойств армирующей компоненты, в частности фракционного состава. Используемые в работе наноразмерные порошки, полученные плазмохимическим синтезом [3], имеют сферическую форму и узкий интервал фракционного распределения, что позволяет рассчитать необходимое количество армирующей компоненты, при создании композиционных порошков. Поверхностно-армированные порошки, получаемые механосинтезом, характеризует форма близкая к сферической, что делает процесс напыления более стабильным. Внешний вид частицы такого порошка представлен на рисунке 1.

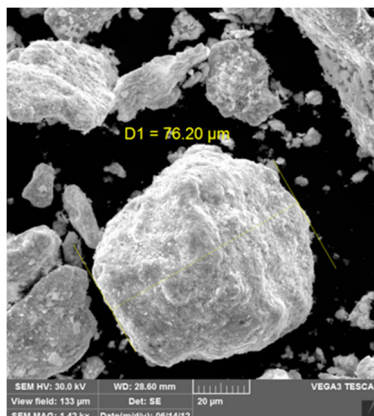


Рисунок 1 - РЭМ изображение частицы композиционного порошка, полученного механосинтезом на основе системы Fe-Cr-Al/ нано-WC.

Такие композиционные порошковые материалы обеспечивают, во-первых, высокую адгезионную прочность за счёт вязкой матрицы, во-вторых, за счёт армирующей компоненты- создание практически беспористых структур покрытия с высокой когезионной прочностью и, наконец, дают реальную возможность получать функционально-градиентные покрытия с регулируемой по сечению микротвердостью [4]. Изучение микроструктуры покрытия, а так же его пористости, после приготовления шлифа производилось на оптическом микроскопе Leica DM-2500. Расчет количественного значения пористости проводился в автоматическом режиме по соотношению сумм площадей пор к площади сплошного покрытия. Для измерения механических характеристик, таких как микротвердость и её градиент от подложки вповерхностным слоям, был выбран уникальный исследовательский комплекс «НаноСкан-3D» [5], позволяющий локально определять свойства материалов с разрешением до 19 нм. Использование этого оборудования позволяет в микроструктуре покрытия вычлнить как матричную составляющую, так и армирующие включения, провести их независимые друг от друга исследования, и подтвердить наличие двухфазной структуры.

<sup>3</sup> Нанопорошки получены в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

По результатам проведенных исследований, доказано, что покрытия, получаемые напылением композиционных порошков, имеют меньшую пористость, более высокую твердость и износостойкость, чем покрытия, полученные напылением традиционных материалов. Разработанная технология показала реальную эффективность при использовании в парах трения, элементах судовой запорной арматуры и систем управления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. «Конструкционные материалы: Справочник»/ Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше и др.; Под общей редакцией Б.Н. Арзамасова.-М.: Машиностроение, 1990.-688с.
2. «Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксида алюминия и их использование в качестве армирующей компоненты при микроплазменном напылении покрытий» / Бобкова Т.И., Быстров Р.Ю., Фармаковский Б.В., Асташов А.Г., Синайский М.А., «Вопросы материаловедения», 1(77), 2014г., стр.73-79.
3. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. «Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов. Химия высоких энергий», 2006, т.40, №2, с.120-126.
4. Бобкова Т.И. «Технология получения наноструктурированных функционально-градиентных покрытий методами микроплазменного напыления и сверхзвукового гетерофазного переноса», труды V-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2013», с.125-126.
5. Сканирующие нанотвердомеры семейства «НаноСкан» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.nanoscan.info](http://www.nanoscan.info).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ СТАЛИ МЕТОДОМ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ

Гольштейн Г.Ю., Казачков О.В., Эгипти А.Э.

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Россия

[grigory@psu.karelia.ru](mailto:grigory@psu.karelia.ru)

Электроимпульсное легирование основано на явлении электрической эрозии и полярного переноса материала анода (электрода) на катод (деталь), при протекании электрических разрядов в газовой среде. Легирование осуществляется с помощью искровых электрических разрядов длительностью тысячных долей секунды. При этом протекают два противоположных процесса: эрозия электрода и наплавление металла на поверхность детали. В результате этого в поверхностном слое детали образуются сложные химические карбидные соединения, составляющие износостойкий слой, твердость которого составляет 1000...1400 HV.

Целью данного исследования было установить влияние локального покрытия, нанесенного методом электроимпульсного легирования, на прочность стали, а также понижению чувствительности углеродистой стали к различным дефектам типа надрезов, которые получают при изготовлении стальных изделий различными технологическими методами.

Известно, что напряженное состояние стали влияет на её конструкционную прочность. В деталях с концентратами в виде надрезов, выточек реализуется сложное, объемно-напряженное состояние, что увеличивает их хрупкость. В случае употребления стали малой пластичности это увеличивает её склонность к хрупкому разрушению. Если сталь вязкая, то её чувствительность к надрезам не велика, и влияние надреза и схемы испытаний на её несущую способность незначительны. При этом несущая способность углеродистой стали снижается приблизительно на 20% после закалки и низкого отпуска и на 10% после улучшения [1].

Испытанию подвергались стандартные стальные цилиндрические образцы из стали 45 как гладкие, так и с полукруглой выточкой в середине рабочей зоны. На поверхность вращающихся образцов с частотой вращения 20 об/мин путем многократного воздействия искровыми импульсами наносилось покрытие из сплава ВК6 толщиной 0,015 – 0,018 мм с помощью установки UR-121.

Принцип работы установки основан на периодических разрядах накопительных конденсаторов при касании вибрирующим электродом поверхности обрабатываемой детали. Обработке подвергалась центральная часть рабочей длины образца в режиме «Турбо», Mode – 2, Vibration – 8, с частотой вибраций магнитной системы в пределах от 150 до 500 Гц.

После нанесения слоев испытанию на растяжение подвергались следующие серии образцов: образцы в процессе нанесения покрытий охлаждались на воздухе; образцы в процессе нанесения покрытий, подвергались струйному охлаждению водой. Испытания показали следующее.

Для первой серии образцов как гладких, так и с концентратором напряжений временной предел прочности составил 750 МПа; при испытании второй серии образцов с концентратором напряжений - 900 МПа; гладкие образцы разрушились вне упрочненного участка, и их предел прочности соответствовал пределу прочности стали 45 в улучшенном состоянии.

В результате было установлено, что данный метод отличается сравнительно небольшой производительностью, поэтому областью его использования является локальное нанесение покрытий на небольшие участки поверхности. В тоже время, покрытия, нанесенные этим методом, отличаются высокой степенью адгезии с поверхностью, на которую они наносятся, и по существу образуют с ней единое целое.

Наибольшее применение этот метод может получить в качестве средства поверхностного упрочнения локальных участков.

Следующим этапом работы являлось исследование поверхностного упрочнения микролегированием стали на ударную вязкость.

Для исследования применялись стальные образцы (сталь 45) с размерами 66×10×10 мм которые подвергались нормализации. Механическая обработка образцов включала шлифование и создание U-образного надреза глубиной 2±0,1мм. в центре образца. На поверхность образцов путем воздействия искровыми импульсами наносилось покрытие из сплава ВК6 с помощью установки UR-121, режим Mode – 2, Vibration – 7,5. Применялся электрод ВК-6 с заточкой под угол конуса 22°, диаметром 3 мм. Нанесение покрытий в воздушной среде осуществлялось по площади всей поверхности надреза и боковыми поверхностями на ширине 3,5±0,1мм. Наносилось три слоя с промежуточной зачисткой рыхлого нарушенного слоя. Продолжительность нанесения каждого слоя составляла около 30 секунд. Толщина покрытия составила величину 0,017±0,002 мм. Данные образцы испытывались на ударную вязкость с помощью маятникового копра Instron SI-1M (диапазон измерения поглощённой энергии, от 10 до 450 Дж, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения поглощённой энергии ±0,05Дж.). На рисунке 1. показаны два образца после испытаний. На левой части рисунка показан образец с нанесением покрытия на образце видно образование вязкого разрушения в нижней части и образование стяжек по бокам. На правой части рисунка показан образец без нанесения покрытия, на котором видно преимущественно хрупкое разрушение.



Рисунок 1 – Образцы, испытанные на ударную вязкость.

Усредненные результаты проведенных испытаний на ударную вязкость были сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты испытания образцов на ударную вязкость

п\п	Нанесение покрытия	Ударная вязкость Дж/см <sup>2</sup>
1	Контрольные образцы без нанесения покрытия	40
2	Образцы с нанесением покрытия	52

По результатам испытаний на ударную вязкость было установлено, что значение ударной вязкости увеличится на 30% для образцов с покрытием.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казачков О.В. Влияние локального поверхностного упрочнения, нанесенного электроимпульсным легированием, на прочность стали. / О.В. Казачков, А.Э. Эгипти, Г.Ю. Гольштейн // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: в 2 ч. Часть 2: Материалы 16-й Международной научно-практической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2014. – С.73 – 74.
2. Казачков О.В. Специальные технологии упрочнения сталей и сплавов: учебное пособие. / О.В. Казачков, И.Г. Скобцов, А.Э. Эгипти – Петрозаводск: ПетрГУ, 2012. – 44 с.

### **ХИМИЧЕСКИЙ ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Душик В.В., Лахоткин Ю.В., Кузьмин В.П., Рожанский Н.В.  
Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва, Россия  
v.dushik@gmail.com

В докладе представлен низкотемпературный метод химического газозофазного осаждения вольфрама и его соединений с углеродом из фторсодержащей среды, который может быть описан брутто-реакцией (1):



Метод химического газозофазного синтеза позволяет плавно регулировать физико-механические свойства осаждаемого слоя, формировать покрытия различного химического состава и строения: от мономатериалов до градиентных, многослойных и объемных композиций.

Обсуждается механизм химического синтеза карбидовольфрамовых композиций из смеси  $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ , который приводит к образованию наноструктурных состояний в формируемых слоях.

Представлены покрытия двух типов: композиционные слои на основе вольфрама с наноразмерными включениями карбидов вольфрама и слои индивидуальных карбидов вольфрама и их комбинаций. Изучена структура и свойства слоев в широком диапазоне концентраций углерода. Слои первого типа обладают регулируемой в интервале от 5 до 20 ГПа микротвердостью и высокой прочностью. Обсуждается механизм формирования нанокompозитной структуры при совместном осаждении вольфрама и карбида вольфрама.

Слои второго типа обладают высокой твердостью (29...40 ГПа), и износостойкостью. Показано, что слои карбидов вольфрама различной стехиометрии формируются в различном дисперсном состоянии. Например, размер кристаллитов полукарбида вольфрама составляет 300-500 нм, а синтез монокарбида вольфрама приводит к образованию наноразмерной структуры с характерным размером кластеров в диапазоне 2-5 нм. Обсуждается механизм структурообразования в карбидных системах.

В данной работе приведены результаты изучения механических характеристик покрытий двух типов. Показано, что покрытия на основе вольфрама обладают высокой трещиностойкостью и сопротивлением ударным нагрузкам. Обнаружена взаимосвязь между химическим строением слоя, его структурой и механическими свойствами. Слои на основе карбидов вольфрама обладают высокой твердостью, износостойкостью и высокой в сравнении с иными керамическими материалами трещиностойкостью. Показано, что в композициях состава  $\text{W}_2\text{C} - \text{WC}_1$ -х критический коэффициент вязкости разрушения немонотонно зависит от фазового состава. Обнаружены две области фазового состава, где наблюдаются высокие значения трещиностойкости.

Покрытия, осажденные методом химического газозофазного синтеза, имеют низкую пористость (до 0,02%) которая не зависит от химического состава осажденного слоя, что в сочетании с их механическими и химическими свойствами позволяет рекомендовать их в качестве самостоятельных защитных покрытий конструкционных материалов от комплексного воздействия разрушающих факторов различной природы, имеющего место, например, при фреттинг-коррозии, трибокоррозии и кавитационном износе.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-01386.

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ ЛИТИЯ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Дышекова Ф.Ф., Алчагиров Б.Б.

ФГБОУ ВПО «Кабардино–Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, Россия  
e-mail: fatimadysheкова@mail.ru

Сплавы системы Pb-Bi-Li считаются перспективными материалами XXI века [1,2], но их теплофизические свойства, в том числе и поверхностное натяжение (ПН), слабо изучены. Более того, диаграмма состояния рассматриваемой системы полностью еще не построена [3,4]. В связи с этим в настоящей работе решается задача экспериментального изучения температурных и концентрационных зависимостей ПН  $\sigma(T,x)$  тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава PbBi.

Экспериментальная установка для определения ПН включает вращающийся воздушный термостат, в котором устанавливается измерительная ячейка, закрепленная на вращающейся рамке, катетометр В-630, прожекторный осветитель, а также разработанный авторами новый программно-аппаратный комплекс «SigmaDrop» [5]. Последний состоит из цифровой камеры высокого разрешения, объектива и ЭВМ. В качестве приемника изображения использована 14-ти мегапиксельная камера UCMS08000KPA фирмы «Tourtek», позволяющая получать изображение профиля капли с разрешением не менее 3264×2448 пикселей со скоростью до 5 кадров/сек.

Для исключения возможных градиентов температуры термостат снабжен устройством для непрерывного перемешивания воздуха, что позволило поддерживать необходимую температуру в измерительной ячейке с точностью  $\pm 0,2$  К.

Цельнопаянная измерительная ячейка позволяет без ее вскрытия и разгерметизации по ходу эксперимента не только готовить сплавы в широкой области составов, но и проводить измерения в одинаковых условиях высокого вакуума ( $\sim 10^{-4}$  Па) [6,7].

В опытах для приготовления сплавов использованы металлы повышенной чистоты: висмут марки Ви-0000 (не менее 99,9999 %), свинец марки С0000 (не менее 99,9999 % по ГОСТу 22861-93) и литий марки ЛЭ-1 (не менее 99,9 % по ГОСТу 8774-75), с дополнительной очисткой.

Эвтектический сплав PbBi был предварительно приготовлен весовым методом. Сплавление компонентов производилось в вакууме  $10^{-4}$  Па, а полученные слитки дополнительно отфильтровывались от возможных окислов непосредственно при заправке образцов в измерительную ячейку пропусканием через тонкие капилляры.

Статистическая обработка полученных данных о ПН жидких сплавов лития на основе свинец-висмутовой эвтектики показали, что температурная зависимость ПН эвтектического расплава представляет собой прямую линию, а температурный коэффициент ПН отрицателен и численно равен  $d\sigma/dT = -0,07$  мН/м-град. Отметим, что результаты настоящей работы о политерме  $\sigma(T)$  ПН эвтектического расплава PbBi в пределах погрешности экспериментов (до 1 %) совпали с полученными ранее в [8] данными о  $\sigma(T)$ .

Концентрационные зависимости ПН тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава PbBi построены по изотермическим разрезам политерм ПН изученных сплавов для температуры 400 К. Первая же добавка лития (0,84 ат. %) к эвтектическому расплаву PbBi привела к понижению ПН тройного расплава на 3,5 %, свидетельствующий том, что литий обладает невысокой поверхностной активностью в эвтектическом сплаве PbBi. Это согласуется с известными критериями поверхностной активности компонентов в бинарных жидкометаллических расплавах [9], согласно одному из которых степень понижения ПН бинарного жидкометаллического расплава определяется разностью ПН металла-добавки и растворителя: в нашем случае ПН эвтектического расплава PbBi и чистого лития соответственно равны 414 мН/м и 405 мН/м, что и объясняет малое влияние добавок лития на ПН эвтектического расплава PbBi. В целом же общее уменьшение ПН при наибольших температурах опытов (620 К) незначительно и не превышает 15 мН/м.

Используя полученные данные об изотермах ПН  $\sigma(x)$ , нами рассчитана адсорбция лития в пакете «MathCAD» по Гуггенгейму – Адаму («N» - вариант) [10,11]. Результаты расчетов свидетельствуют, что литий в области его небольшого содержания в эвтектическом расплаве PbBi проявляет незначительную поверхностную активность, максимальное значение которой достигается в области составов с содержанием около 5 ат. % Li. По нашим оценкам, предельная поверхностная активность лития в сплавах с эвтектическим расплавом PbBi при температуре 400 К составляет около 70 Н/м-ат. доли.

Выводы: 1. В работе впервые методом большой лежащей капли измерено поверхностное натяжение тройных сплавов лития на основе эвтектического расплава PbBi с содержанием до 35 ат. % Li в интервале температур от ликвидусных до 620 К.

2. Показано, что литий обладает незначительной поверхностной активностью в эвтектическом сплаве PbBi, что согласуется с критериями поверхностной активности компонентов в бинарных жидкометаллических расплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по Проекту № 13-08-00121\_a.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин В.И., Арнольдов М.Н., Козлов Ф.А., Шимкевич А.Л. Атомная энергия, 2002, 92, 1, 31-41.
2. Rogers A.G., Benedict B.L., Clemmer R.G. Proc. 9<sup>th</sup> Symp. on Engineering Problems in Fusion Research, Chem. Abs., 1982, 97:80926. Chicago, IL, USA, 26 Oct., 1981, 1176-1178.
3. Hubberstey P., Sample T., Capaldi M.J., Barker M.G. J. of Nuclear Materials, 1994, 93-103.
4. Союстова С.И., Красин В.П., Арнольдов М.Н. Известия вузов. Ядерная энергетика, 2010, 2, 151-155.
5. Дышекова Ф.Ф., Алчагиров Б.Б., Коков З.А., Коков А.А., Архестов Р.Х., Кегадуева З.А., Альбердиева Д.Х. Доклады АМАН, 2015, 17, 2, 136-142.
6. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Архестов Р.Х., Таова Т.М. Материалы XIV Российской Конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 14). 1. 15-17 октября 2014г. г. Казань: Отечество, 2014, 44-48.
7. Алчагиров Б.Б., Альбердиева Д.Х., Архестов Р.Х., Горчханов В.Г., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Таова Т.М. Прибор для совместного измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидкометаллических систем с участием компонентов с высокой упругостью насыщенного пара металлов и сплавов. Патент № 2511277 от 10.04.2014 г. Бюл. 10, 9.
8. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г., Куршев О.А. Перспективные материалы, 2003, 6, 50-54.
9. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994, 440.
10. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов (Учебно-методическое пособие). Нальчик: КБГУ, 2004, 58.
11. Алчагиров Б.Б., Лесев В.Н., Афаунова Л.Х., Архестов Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Кегадуева З.А. Доклады АМАН, 2009, 11, 1, 125-127.

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ПЛАЗМЕННО-НАПЫЛЕННОГО МО ПОКРЫТИЯ

Иванников А. Ю., Радюк А. А., Комлев Д. И., Калита В. И.

ИМЕТ РАН, Москва, Россия

[ivannikov-a@mail.ru](mailto:ivannikov-a@mail.ru)

В данном исследовании определили влияние режимов электрохимической обработки (ЭМО) на повышение микротвердости плазменно-напыленного Мо покрытия и оценили повышение когезионной прочности покрытия.

В ходе экспериментов специально разработанным способом с местной защитой [1,2] проведено плазменное напыление покрытия из порошка Мо с размером частиц -56+40 мкм (порошок сферической формы). Покрытие было напылено на цилиндрическую подложку из стали ст.3 диаметром 20 мм, длиной 100 мм. Толщина покрытий 285 мкм. Плазмообразующий газ Ar-N<sub>2</sub>. Далее на поверхность плазменного покрытия был напылен защитный слой нихрома, толщиной 20 мкм.

Образцы с плазменно-напыленным Мо покрытием обработали ЭМО [2-6] по следующим режимам: плотность электрического тока 400–700 А/мм<sup>2</sup>, напряжение 2–3 В; скорость обработки 1,57 – 3,39 м/мин (частота вращения образца 25-54 об/мин), подача 0,2 мм/об; удельное давление в зоне контакта детали и деформирующего электрод-инструмента 1 ГПа. При ЭМО использовали твердосплавный ролик ВК60М диаметром 38 мм и шириной рабочей части 0,5 мм.

Образцы с покрытиями резались фрезой на кольца, которые затем разрезались керамическим кругом с охлаждением для приготовления шлифов.

Для исследуемых покрытий измеряли микротвердость в сечении покрытия на приборе ПМТ-3 при нагрузках 10 и 200 г (≈0,1 и 2 Н соответственно), для подсчета каждой точки проводили 10-15 измерений (таблица 1).

Таблица 1 - Микротвердость плазменно-напыленного Мо покрытия

Трек	Режим, А/мм <sup>2</sup> -м/мин	H10, ГПа	S, ГПа	H200, ГПа	S, ГПа	H200/H10	H200/Нисх

	Исходное покрытие	4,34	0,56	2,92	0,45	0,67	1
1	500-3,39	4,50	0,63	4,22	0,50	0,88	1,45
2	600-3,39	4,34	0,75	3,53	0,49	0,81	1,21
3	400-2,38	4,3	0,48	4,67	0,56	1,08	1,6
4	500-2,38	4,12	0,78	4,169	0,69	1,01	1,43
5	600-2,38	4,05	0,56	3,47	0,27	0,86	1,19
6	400-1,57	4,34	0,53	3,53	0,49	0,81	1,21
7	500-1,57	4,13	0,69	3,96	0,29	0,96	1,36
8	600-1,57	4,03	0,59	4,37	0,61	1,08	1,50

Электромеханическую обработку покрытия Мо с поверхностным слоем нихрома, напыленного для предотвращения окисления основного покрытия, выполнили с целью определения микротвердости покрытия для оценки возможности повышения когезионной прочности.

Микротвердость напыленных частиц в исходном покрытии, измеренная при нагрузке 10 г,  $4,34 \pm 0,56$  ГПа и в пределах погрешности измерения 15% сохраняется во всех треках после ЭМО, за исключением трека 1, в котором микротвердость (10 г)  $4,5 \pm 0,63$  ГПа. Но доверительный интервал микротвердости до и после ЭМО пересекаются, что позволяет говорить о том, что эти значения в рамках погрешности измерения могут совпадать.

Микротвердость плазменно-напыленного Мо покрытия, измеренная при нагрузке 200 г,  $2,92 \pm 0,45$  ГПа, что свидетельствует о низкой когезионной прочности покрытия, т.к. микротвердость напыленных частиц, измеренная при нагрузке 10 г,  $4,34 \pm 0,56$  ГПа. После ЭМО микротвердость покрытия, измеренная при нагрузке 200 г, повысилась от  $3,47 \pm 0,23$  ГПа после ЭМО (600 А/мм<sup>2</sup> и 2,38 м/мин) до  $4,67 \pm 0,56$  ГПа после ЭМО (400 А/мм<sup>2</sup> и 2,38 м/мин). Т.е. микротвердости покрытия после ЭМО в сравнении с микротвердостью исходного покрытия увеличилась в 1,19 и 1,6 соответственно.

Отношение микротвердости плазменно-напыленного Мо покрытия, измеренной при нагрузке 200 г, к микротвердости в напыленных частицах, измеренной при нагрузке 10 г, показывает уровень реализации механических свойств напыленных частиц в масштабе покрытия (таблица 1). В исходном покрытии это соотношение 0,67, что говорит о низком уровне механических свойств покрытия из-за остаточной пористости и низкой когезионной прочности между частицами. После ЭМО (400 А/мм<sup>2</sup> и 2,38 м/мин) это отношение увеличивается до 1,08. Т.е. после ЭМО микротвердость покрытия и напыленных частиц в пределах ошибки измерения равна, что позволяет говорить о повышении когезионной прочности покрытия.

Электромеханическая обработка плазменно-напыленного Мо покрытия в результате высокотемпературного нагрева при пропускании электрического тока через зону контакта упрочняющего ролика с покрытием и одновременного деформирования покрытия роликом привела к повышению твердости покрытия в 1,6. Отношение микротвердости обработанного ЭМО на режиме 400 А/мм<sup>2</sup> и 2,38 м/мин покрытия к микротвердости напыленных частиц, измеренной при нагрузке 10 г, 1,08, что свидетельствует о реализации микротвердости напыленных частиц в масштабе покрытия, и, следовательно, повышению когезионной прочности и снижению остаточной пористости.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (грант МК-2178.2014.8) и гранта РФФИ № 13-08-12101-офи\_м.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Калита В.И., Комлев Д.И. Плазменные покрытия с нанокристаллической и аморфной структурой. М. Издательский Дом Библиотека. 2008 г., 400 с.
2. Калита В.И., Багмутов В.П., Захаров И.Н., Комлев Д.И., Иванников А.Ю. Упрочнение плазменных покрытий электромеханической обработкой. Физхим. 2008. № 1, 38-42.
3. Bagmutov V.P., Zakharova E.B., Zakharov I.N., Kosogorov A.V., Kalita V.I., Komlev D.I., Ivannikov A.Y. Ultradisperse and nano structures in plasma coatings hardened by electromechanical treatment. Steel in Translation. 2013. Т. 43. № 6, 351-355
4. Bagmutov V.P., Kalita V.I., Zakharov I.N., Ivannikov A.Y., Zakharova E.B. Structure and microhardness of plasma coatings hardened by nanoparticles after electrochemical treatment. Steel in Translation. 2009. Vol. 39, № 10, 870-877

5. Багмутов В.П., Захаров И.Н., Иванников А.Ю., Поплавский Е.В. Компьютерное моделирование тепловых процессов при электромеханическом упрочнении плазменных покрытий. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2007. Т. 3. № 8, 135-140.
6. Дудкина Н.Г., Захаров И.Н., Ермолов В.С., Иванников А.Ю. Зависимость микротвёрдости регулярных дискретных структур поверхностного слоя среднеуглеродистой стали от режимов электромеханической обработки. Проблемы машиностроения и надёжности машин. 2006. №5. 62-68.

## **ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ Д16 И В95.**

Корякин А.С., Кузенков Ю.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии Наук, г. Москва, Россия  
oleynik@ipc.rssi.ru

Для формирования защитных конверсионных покрытий на медь- и цинксодержащих алюминиевых сплавах длительное время использовались хроматсодержащие конвертирующие составы. Однако сейчас их использование ограничено по экологическим соображениям. Введение в хроматные конвертирующие составы вододиспергируемых смол [1, 2], замена хромата солями Cr(III) с последующей обработкой образующегося покрытия различными окислителями [3], хотя и способны повысить защитные свойства покрытий, оставляет нерешёнными экологические проблемы. Используемые же способы бесхроматного химического оксидирования алюминиевых сплавов, как правило, многостадийны и несвободны от применения токсичных соединений. Поэтому, задача по разработке новых, экологически безопасных, бесхроматных защитных конверсионных покрытий и развитие физико-химических основ их модифицирования ингибиторами коррозии для оптимизации функциональных свойств таких покрытий в средах различной агрессивности является актуальной.

Ранее показана возможность получения защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах системы Al-Mg в щелочных растворах молибдатов, модифицированных различными окислителями [4, 5]. Также известно, что комплексообразования могут связывать растворяющиеся составные части сплавов в устойчивые соединения, что может приводить к изменению структуры и состава оксидных плёнок. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на сплавах Д16 и В95.

Коррозионными и электрохимическими методами изучена кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах Д16 и В95 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 с добавлением комплексообразующих агентов и защитные свойства таких покрытий в хлоридных растворах. Показано, что исследованные модифицирующие добавки снижают концентрацию разнородных оксидов в составе покрытия, способствуя гомогенизации оксидной плёнки. Это подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа поверхности данных покрытий. Такая гетерооксидная основа конверсионных покрытий, полученных в модифицированных комплексонами оксидирующих растворах, способствует адсорбции в ингибиторах коррозии и впоследствии увеличению защитных свойств конверсионных покрытий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Xia L., Akiyama E., Frankel G., McCreery R. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 7. P. 2556.
2. Gray R.C., Pawlic M. J., Prucnal P. J., Badly C. J. Патент США №5294265, МКИ<sup>3</sup>, C23 C22/02. Заявл. 15.03.93, опубл. 15.05.94.
3. Sung Yuh, Chang Chin-Lung. Пат. США. № 6074495 МПК<sup>7</sup> C 23 C 22/00, оп. 13.06.2000
4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В. // Защита металлов, 2003. Т. 39, № 3, с. 352.
5. Олейник С.В., Малыгина Е.М. // Коррозия: материалы, защита. 2007, №11, с. 38.

## **МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

Костин А.Ю., Бутаков А.А., Шатунова Е.Н.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
akostin@icp.ac.ru

Исследование направлено на разработку перспективной технологии получения многослойных многофункциональных покрытий с использованием сверхкритических флюидов. Технология основана на последовательном использовании двух методов в единой технологической цепи: 1) метода полимеризационного наполнения, в котором твердые микрочастицы функционального наполнителя вводятся в исходный мономер с его последующей полимеризацией и переводом об-

разующегося композита в смеси с двуокисью углерода в суб- или сверхкритическое состояние; 2) метода микродиспергирования суб- и сверхкритического флюида путем его "жесткого" дросселирования через капилляр малого диаметра [1]; формируемый при этом поток микрочастиц направляется на покрываемую поверхность.

Важной особенностью применяемых методов в их одновременном сочетании является то, что частицы наполнителя находятся непосредственно в полимеризующейся среде, при этом часть полимерных макрорадикалов рекомбинирует на поверхности этих частиц, формируя прочную химическую связь между полимером и наполнителем, а часть сохранившихся макрорадикалов при нанесении композиционного материала на подложку обеспечивают высокую адгезию покрытия к поверхности [2].

В данной работе изучен процесс получения покрытия из двух слоев с различными функциональными свойствами. Первый слой на основе полистирола, наполненного микрочастицами феррита, получали методом полимеризационного наполнения в среде CO<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии с последующим микродиспергированием при сбросе давления на выходе из реактора и напылением образующихся микрочастиц композита на поверхность подложек из алюминия, титана и гетинакса. Второй слой, наносимый поверх первого и состоящий только из фтортеломера окиси пропилена, полученного радиационно-химическим иницированием, наносился методом микродиспергирования коллоидного раствора фтортеломера в смеси с CO<sub>2</sub> в сверхкритическом состоянии, образуя характерную микроструктуру поверхности с супергидрофобными свойствами.

Развитие метода предполагает изучение методов и условий нанесения слоев с целью повышения прочности и адгезии, модификация состава каждого из слоев для достижения заданных функциональных свойств, а также увеличение числа слоев покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sang-Do Yeob, Erdogan Kirana. Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review // The Journal of Supercritical Fluids, 2005, V.34, p.287-308
2. Дьячковский Ф.С., Новокшнова Л.А. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов // Успехи химии, 1984, Т.53, вып.2, с.200-222.

### **ПОВЫШЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ ВТ16, ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Кошуро В.А., Нечаев Г.Г., Фомин А.А., Родионов И.В., Пошивалова Е.Ю.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,

г. Саратов, Россия

[dimirion@mail.ru](mailto:dimirion@mail.ru)

В настоящее время широкое применение в машино- и приборостроении, а также медицине (травматология и ортопедия) находят титановые сплавы, отличающиеся высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, низкой износостойкостью, для повышения которых используются следующие технологии: диффузионное упрочнение, нанесение покрытий газотермическими методами напыления (ГТН) и различные методы формирования оксидных пленок (паротермическое оксидирование, индукционно-термическое оксидирование, микродуговое оксидирование – МДО) [1-3]. Широкое распространение для формирования функциональных покрытий на изделиях различного назначения получила технология ГТН, существенным недостатком которой является получение покрытий с неоднородной структурой и фазовым составом. Это отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках и функциональных качествах покрытия. Известны работы по повышению механических свойств покрытий, полученных ГТН путем термоактивации металлической основы, плакированием порошкового материала и другими технологически сложными методами [4-6]. С учетом особенностей ГТН и МДО предложена комбинированная технология формирования оксидных покрытий на титановом сплаве ВТ16 [7]. Цель работы: исследование изменений структуры, элементно-фазового состава и как следствие механических свойств покрытий полученных ГТН и последующим МДО.

Покрытия формировались на образцах диаметром 6,5 мм и толщиной 2 мм из титанового сплава BT16 с шероховатостью поверхности Ra 1,6. Перед формированием покрытий образцы очищались в водном растворе этилового спирта в ультразвуковой ванне Кристалл-2.5. ГТН порошка электрокорунда дисперсностью 75 мкм осуществлялось с дистанции 130 мм при токе дуги плазмотрона 450 А на установке ВРЕС 744.3227.001. МДО проводилось на лабораторной установке МДО-1 в анодном режиме при постоянной плотности тока  $j = 3 \text{ кА/м}^2$  в течение 20 минут в электролите, содержащем 3 г/л NaOH.

Структуру покрытия исследовали на поперечных шлифах с использованием металлографического микроскопа МИМ-7. Морфология и химический состав сформированных оксидных слоев исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) с использованием электронного микроскопа MIRA II LMU. Фазовый состав полученных покрытий определялся на рентгеновском дифрактометре Xcalibur/Gemini A при использовании рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K $\alpha$  излучение). Анализ дифрактограмм проводился с использованием программы «Match!» CRYSTAL IMPACT и базы данных «Crystallography Open Database», 2013 г. Микротвердость покрытий измеряли с использованием микротвердомера ПМТ-3М согласно ГОСТ 9450-76. Исследование износостойкости проводилось согласно ГОСТ 23.208-79. Взвешивание образцов осуществляли с использованием аналитических весов AND HR-200.

Морфология сформированного ГТН материала является гетерогенной – покрытие состоит из распределенных по поверхности основы деформированных напыленных частиц (рисунок а). Имеются дефекты в виде пор и трещин. После МДО морфология изменяется: поверхность покрытия полностью оплавлена, при этом размеры дефектов уменьшаются, а открытая пористость снижается с 45% до 11% (рисунок б).

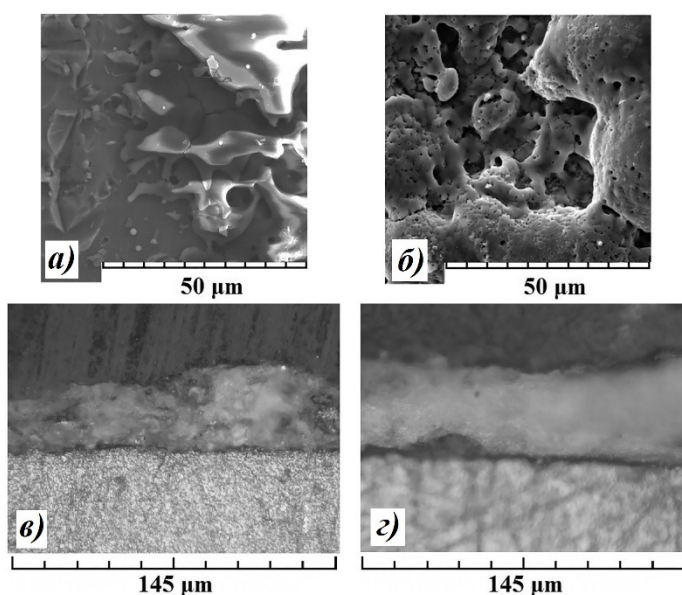


Рисунок. Морфология поверхности и микроструктура покрытий, полученных ГТН (а, в) и ГТН+МДО (б, г)

Покрытие, сформированное ГТН, состоит из оплавленных частиц порошкового материала, часть из которых имеет почти правильную сферическую форму, между которыми визуализируются закрытые поры (рисунок в). После проведения МДО структура изменяется: отсутствуют отдельные крупные частицы напыленного оксида алюминия, уменьшаются размеры структурных элементов (рисунок г).

Проведенный поточечный ЭДРФА показал, что после МДО в составе покрытия появляются следующие элементы: Na, Si, Ti и V. Фазовых превращений оксида алюминия в результате ГТН и после МДО не выявлено. В результате ГТН Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на титановую основу, также формируется металлоксидная пленка. После процесса МДО в составе покрытий появляются следующие фазы: анатаз и рутил.

После проведения МДО микротвердость ГТН покрытия увеличилась от HV 1050 до HV 1640. Увеличилась также относительная износостойкость с  $2,1 \pm 0,05$  до  $2,5 \pm 0,05$ .

Согласно результатам исследований в результате проведения процесса МДО изменяются структура и элементно-фазовый состав покрытия, сформированного ГТН, как следствие повышаются параметры микротвердости и относительной износостойкости.

Статья подготовлена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-00898 «а», стипендии Президента РФ № СП-617.2015.4 и гранта Президента РФ № МД-3156.2015.8, а также проекта № 1189 в рамках базовой части государственного задания образовательным организациям высшего образования, подведомственным Минобрнауки РФ, в сфере научной деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

8. Родионов И.В., Фомин А.А., Пошивалова Е.Ю. *Материаловедение*, 2014, 5, 27-33.
9. Фомин А.А., Родионов И.В., Фомина М.А., Петрова Н.В., Грибов А.Н., Разумов К.А., Красников А.В. *Наноинженерия*, 2013, 11, 30-34.
10. Нечаев Г.Г. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, 4, 453-455.
11. Смирнов И.В., Черный А.В., Белоусова Н.А. *Вестник НТУУ «КПИ»*, 2010. 60. 267-271.
12. Фомин А.А., Фомина М.А., Пошивалова Е.Ю., Родионов И.В., Захаревич А.М., Скапцов А.А. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 2014, 11, 303-311.
13. Оковитый В.А., Пантелеенко Ф.И., Шевцов А.И., Девойно О.Г., Пантелеенко А.Ф., Оковитый В.В. *Вестник БНТУ*, 2009, 5, 39-44.
14. Кошуро В.А., Нечаев Г.Г., Лясникова А.В. *Журнал технической физики*, 2014, 10, 153-155.

### УЛЬТРАТОНКИЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГ-3.

Кузенков Ю.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии Наук, г. Москва, Россия  
oleynik@ipc.rssi.ru

Разработке способов формирования на поверхности легких сплавов бесхроматных покрытий, которые могут использоваться в качестве антикоррозионного праймера под лакокрасочные покрытия, уделяется большое внимание. Значительная доля таких работ посвящена технологиям оксидирования алюминиевых и магниевых сплавов в растворах солей церия [1, 2]. Хотя произведения растворимости оксидов и фосфатов церия, которые составляют основу таких покрытий, весьма низки, их защитные свойства не стабильны в хлоридных растворах [3]. Тонкие, наноразмерные защитные покрытия на алюминиевых сплавах также могут быть получены при электрохимическом синтезе на их поверхности слоев на основе полианилинов или силанов [4], а также при хемосорбции ингибиторов коррозии [5].

Еще одной альтернативой хроматным конвертирующим средам является химическое оксидирование в растворах перманганатов [6]. Перманганат-ион не является эффективным ингибитором коррозии алюминия в кислой среде [7], поэтому в конвертирующие растворы на его основе вводят модифицирующие добавки [8]. В связи с этим, в данной работе изучены влияние химической природы модифицирующих добавок в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-2 на процесс оксидирования и защитные свойства покрытий на сплаве АМГ-3.

Коррозионными и электрохимическими методами изучена кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМГ-3 в перманганатном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-2. В процессе оксидирования на поверхности алюминиевого сплава образуются ультратонкие (менее 0,1 мкм) конверсионные покрытия устойчивые к питтинговой коррозии в хлоридсодержащих средах и во влажной атмосфере. Изучение покрытий методом рентгенфотоэлектронной спектроскопии показало, что покрытие состоит главным образом из оксидов и гидроксидов алюминия и соединений марганца и магния. Показано, что в качестве модифицирующих добавок конвертирующего состава наиболее эффективны соли железа и никеля, а последующее наполнение полученных покрытий в растворах ингибиторов коррозии увеличивает их защитные свойства вплоть до уровня стандартных хроматных покрытий. Исследованные покрытия в условиях влажного тропического климата обеспечивают защиту в течение 1,5 лет.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Machkova, E.A. Matter, S. Kozhukharov, V. Kozhukharov // *Corrosion Science*. 2013 V. 69. P. 396–405
2. Hongwei Shi, En-Hou Han, Fuchun Liu // *Corrosion Science*. 2011. V.53. P.2374–2384

3. Simon Joshi, Elizabeth A. Kulp, William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe // Corrosion Science 2012. V.60. P. 290–295
4. Liang-Liang Jiang, Lian-Kui Wu, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao // Corrosion Science 2012 V.60. P. 309–313
5. Yu. I. Kuznetsov// Int. J. Corros. Scale Inhib. 2012, №1, P. 3-15
6. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия. 1990.С. 255
7. Михайловский Ю.Н., Бердзенишвили Г.А.//Защита металлов. 1985.Т. 21, №6, с. 935-939.
8. Олейник С. В., Зими́на Ю.М.//Коррозия: материалы и защита. 2009. №12, с.33-38

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ МАГНЕТРОННЫХ ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ ПРИ НАПЫЛЕНИИ

Левин И.С.<sup>1,2</sup>, Хрущов М.М.<sup>2</sup>, Авдюхина В.М.<sup>1</sup>, Шальнов С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва, Россия

[is.levin@physics.msu.ru](mailto:is.levin@physics.msu.ru), [michel\\_x@mail.ru](mailto:michel_x@mail.ru)

Представлены результаты структурных и трибологических исследований легированных хромом покрытий, которые были получены с использованием активных атмосфер различного состава (смеси ацетилена и азота\воздуха). Результаты установления фазового состава покрытий по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) представлены в таблице.

Таблица - Зависимость фазового состава покрытий от типа активной атмосферы

Состав газовой смеси	Фазовый состав покрытия
100% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Cr + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> + C7O
80% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 20% N <sub>2</sub>	Cr + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + C7O
60% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 40% N <sub>2</sub>	Cr + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + CrN + C7O
40% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 60% N <sub>2</sub>	Cr + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> N + C7O
20% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 80% N <sub>2</sub>	Cr + Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + CrN + C7O
100% N <sub>2</sub>	Cr + CrN + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
20% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 80% воздух	Cr + Cr <sub>2</sub> N + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 85% воздух	Cr + Cr <sub>2</sub> N + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + 90% воздух	Cr + Cr <sub>2</sub> N + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Полученные экспериментальные данные говорят о том, что в покрытиях, напыленных в смесях ацетилен-азот, гидригенизированный углерод обладает аморфной (по данным КР-спектроскопии) или фуллереноподобной (РСА) структурой. По мере увеличения концентрации азота в атмосфере происходит изменение фазового состава покрытий и помимо карбидной фазы хрома наблюдаются также нитридные фазы состава CrN и Cr<sub>2</sub>N.



Для образцов, полученных в смесях ацетилен-воздух, были обнаружены фазы оксида и нитрида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>N при отсутствии в покрытиях свободного углерода и карбидных фаз хрома.

Анализ интегральной ширины дифракционных линий и расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера, показал, что все покрытия являются наноструктурированными.

Изучение трибологических свойств покрытий показало, что алмазоподобные покрытия, полученные в смеси ацетилена и азота, обладают высокими физико-механическими свойствами и низким трением. Коэффициент трения таких покрытий с ростом содержания азота в активной атмосфере систематически снижается (до значений менее 0,1 при сухом трении в паре с нитридом кремния), однако их работоспособность при увеличении контактной нагрузки падает. Снижение было максимальным при содержании азота в газовой смеси, равном 80 об. %. Показано, что замена азота воздухом позволяет существенно повысить работоспособность покрытия, однако увеличение доли воздуха в смеси до 85 об. % и выше вновь приводит к резкому её снижению, особенно при высоких контактных нагрузках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-08-05264).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хрущов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А., Петржик М.И., Левин И.С. Изв. РАН. Серия физическая, 2014, 78, №10, 1257-1265.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Макин В.В., Ушомирская Л.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

vitaly.makin@yandex.ru

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) осуществляется путем пропускания через электролитическую ячейку электрического тока, напряжением в сотни вольт. Вследствие чего вокруг анода образуется диэлектрическая парогазовая оболочка, в объеме которой возникают множественные электрические разряды, инициирующие формирование на заготовке керамического покрытия.

В данной работе ставится задача подбора технологических параметров процесса таким образом, чтобы при заданной необходимой толщине получаемого покрытия минимизировать себестоимость данной операции.

Себестоимость операции ПЭО будет складываться из затрат на электроэнергию и затрат на химикаты. Формула себестоимости для ПЭО процесса будет аналогичной с себестоимостью обычного электрохимического оксидирования [1]:

$$C = \frac{k_{\text{Э}} \cdot j \cdot U \cdot \tau}{60000 \cdot \eta \cdot S} + \frac{k_{\text{С}} \cdot k_{\text{Р}} \cdot n \cdot \tau}{60000} + \frac{k_{\text{В}} \cdot k_{\text{Р}} \cdot \tau}{60}$$

где  $j$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  $\eta$  – коэффициент полезного действия источника питания и установки;  $n$  – концентрация электролита, г/л;  $U$  – рабочее напряжение, В;  $\tau$  – время обработки, мин;  $S$  – обрабатываемая площадь, мм<sup>2</sup>;  $k_{\text{Э}}$  – стоимость 1 кВт·ч технологической электроэнергии, руб/кВт·ч;  $k_{\text{С}}$  – стоимость 1 кг соли, руб/кг;  $k_{\text{В}}$  – стоимость 1 л воды, руб/л;  $k_{\text{Р}}$  – объем отработанного электролита, до потери своих свойств, л/ч.

В предыдущей работе [2] по результатам дробного факторного эксперимента была построена регрессионная модель второго порядка, описывающая изменение толщины получаемого покрытия при изменении основных технологических параметров процесса ПЭО. В данном случае изучалась динамика роста рутилового покрытия на образцах из титана марки BT1-0, выполняющего защитные функции, обладающего такими свойствами, как высокая твердость, диэлектрическая проницаемость, температурная и коррозионная стойкость.

Функция для толщины покрытия, выраженную через ненормированные параметры процесса:

$$Y = -551.944 - 1.3098 \cdot n^2 - 0.0039 \cdot U^2 - 0.8218 \cdot \tau^2 + 0.0027 \cdot S^2 + \\ + 35.4696 \cdot n + 2.9335 \cdot U + 15.0653 \cdot \tau - 1.0231 \cdot S - 0.0294 \cdot n \cdot U - \\ - 0.2731 \cdot n \cdot \tau + 0.0069 \cdot n \cdot S + 0.0056 \cdot U \cdot \tau - 0.0012 \cdot U \cdot S - 0.007 \cdot \tau \cdot S$$

Данное выражение будет использоваться в качестве условия типа равенство при решении задачи оптимизации. Также будут иметь место ограничения типа неравенство, обусловленные интервалами варьирования факторов в течение

выполнения экспериментов. Таким образом, ставится задача условной оптимизации со смешанными ограничениями, которая в общем виде записывается следующим образом [3]:

$$\begin{cases} f_0(x) \rightarrow \min; \\ f_i(x) = 0, & l = \overline{1, k}; g_i(x) \leq 0, & i = \overline{1, m}. \end{cases}$$

Учитывая, что целевая функция и ограничение-равенство заданы с помощью нелинейных уравнений, сформулированная задача является общей задачей нелинейного программирования, которая представляет собой частный случай общей задачи математического программирования, заключающейся в определении наименьшего значения целевой функции  $f_0(x)$  на допустимом множестве

$$\Omega = \{x \in X: f_l(x) = 0, \quad l = \overline{1, k}, \quad g_i(x) \leq 0, \quad i = \overline{1, m}\}.$$

В случае, которому соответствует рассматриваемая в данной работе система, если допустимое множество целевой функции ограничено, а целевая функция непрерывна на нем, то задача нелинейного программирования имеет решение.

Решение задачи оптимизации осуществляется с помощью теоремы Каруша-Куна-Таккера. В соответствии с этой теоремой, если точка  $x^* \in \Omega$  является точкой локального минимума функции  $f_0(x)$  на множестве  $\Omega$ , причем функции  $f_l(x) = 0, l = \overline{0, k}$ , и  $g_i(x) = 0, i = \overline{1, m}$ , непрерывно дифференцируемы в окрестности точки  $x^*$ , то существуют такие числа  $\lambda_l, l = \overline{0, k}$ , и  $\mu_i, i = \overline{1, m}$ , одновременно не равные нулю, что для функции

$$\tilde{L}(x) = \lambda_0 f_0(x) + \sum_{l=1}^k \lambda_l f_l(x) + \sum_{i=1}^m \mu_i g_i(x)$$

выполняются необходимое условие экстремума и условия дополняющей нежесткости

$$\text{grad } \tilde{L}(x^*) = 0; \quad \mu_i g_i(x^*) = 0, \quad i = \overline{1, n}.$$

Здесь функция  $\tilde{L}(x)$  – функция Лагранжа. С помощью условий Каруша-Куна-Таккера, описанных в приведенной теореме, общая задача нелинейного программирования сводится к решению системы из арифметических нелинейных уравнений и неравенств:

$$\begin{cases} \nabla f_0(x) - \sum_{l=1}^k \lambda_l \cdot \nabla f_l(x) - \sum_{i=1}^m \mu_i \cdot \nabla g_i(x) = 0 \\ f_l(x) = 0; g_i(x) \geq 0; \mu_i \cdot g_i(x) = 0; \mu_i \geq 0. \end{cases}$$

Решая систему уравнений и неравенств использовались следующие значения неизменяемых параметров:  $j = 0.5$  А/см<sup>2</sup>,  $\eta = 0.7$ ,  $k_3 = 3.53$  руб/кВт·ч,  $k_C = 75$  руб/кг,  $k_B = 0.7$  руб/л,  $k_P = 4$  л/ч. Для толщины покрытия задавался ряд значений, каждому из которых соответствуют свои оптимальные значения параметров процесса. Результаты расчета для ряда толщин покрытия приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчета технологических параметров

Толщина покрытия $Y$ , мкм	Технологические параметры			
	Концентрация электролита $\rho$ , г/л	Рабочее напряжение $U$ , В	Время обработки $\tau$ , мин	Площадь обработки $S$ , мм <sup>2</sup>
10	12.999	251.213	2	100
20	12.535	268.144	2	100
30	7.319	337.212	2	100.019
40	8.534	334.647	2.767	100
50	9.167	331.248	3.364	100

Как видно по результатам расчетов, оптимальные значения параметров процесса изменяются нелинейно с изменением толщины получаемого покрытия. Также наблюдается слабое изменение времени обработки и обрабатываемой площади, что говорит о узком диапазоне эффективных значений данных параметров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с.
2. Макин В.В., Ушомирская Л.А. Математическая модель зависимости толщины плазменно-электролитического покрытия от параметров процесса. // Неделя науки СПбГПУ: материалы научно-практической конференции с международным участием. Институт металлургии, машиностроения и транспорта СПбГПУ. Ч.1. 2014, с. 212-215.
3. Аттетков А.В., Галкин С.В., Зарубин В.С. Методы оптимизации: Учеб. для вузов / Под ред. В.С. Зарубина, А.П. Кирищенко. – 2-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – 440 с.

#### ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ СМЕЩЕНИЯ НА СОЗДАНИЕ МАГНЕТРОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Насакина Е.О., Баикин А.С., Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии

Наук, г. Москва, Россия

nacakina@mail.ru

Проведение процесса ионного облучения одновременно с осаждением покрытия на подложку позволяет получать наноконпозиции «покрытие - переходный слой - подложка» из термодинамически несмешиваемых элементов, отличающиеся высокой адгезией и стойкостью к внешним термическим и механическим воздействиям [1 – 4]. Подача отрицательное напряжение на подложку можно вызвать направленное движение к ней положительно заряженных ионов с высокой энергией. Это могут быть как ионы рабочего газа, так и осаждаемого вещества: в случае магнетронного напыления ионная бомбардировка мишени приводит не только к образованию нейтральных атомов, но и к незначительному выделению заряженных ионов, а нейтральные атомы металла могут ионизироваться в области тлеющего разряда, и доля ионов в потоке вещества может достигать десятков процентов [5]. С одной стороны, ускоренное и направленное движение ионов распыляемого материала увеличивает количество вещества, попадающее на подложку при прочих равных условиях, повышает их энергию и мобильность [5 - 7]. С другой стороны, бомбардировка поверхности подложки заряженными частицами способствует более интенсивному перемешиванию поверхностных и напыляемых частиц, способствуя утолщению переходного слоя и повышению однородности образуемых поверхностных слоев.

Целью данной работы было исследование влияния напряжения смещения различной величины на формирование композиционных покрытий.

Формирование одномерных композитов «подложка – поверхностный слой» проводили на установке ВУКУ Multi tool TORR International – высоковакуумной многофункциональной системе напыления с использованием метода магнетронного распыления при варьировании напряжения смещения  $U_{см} \approx 0 - 1000$  В. Использовали магнетрон на постоянном токе при рабочих давлении  $\sim 0,4$  Па, токе и напряжении  $\sim 850$  мА,  $\sim 700$  В, дистанции напыления 200 см, с предварительным ионным травлением поверхности подложки в течение 30 мин. В качестве подложек использовали: пластины из никелида титана, стекла, титана, меди, стали и др. Проводили тонкую шлифовку поверхности, стравливая до 5 мкм с плоскости. Для создания поверхностных слоев применяли мишени из химически чистых тантала, титана, меди, олова, серебра и проч. Для определения фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр "Ultima IV" фирмы "Ригаку". Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL.

Напряжение смещения в данной работе оказывает влияние как на толщину слоев, так и на их структуру: 100 В по сравнению с нулевым напряжением смещения уменьшает толщину поверхностного слоя, предположительно, из-за уплотнения структуры дополнительной ионной бомбардировкой, и значительно увеличивает толщину переходного слоя из-за усиленного перемешивания с подложкой. Далее происходит рост толщины поверхностного слоя за счет увеличения скорости осаждения распыляемого вещества и незначительное уменьшение толщины переходного слоя, видимо, в связи с дальнейшим уплотнением его структуры. Оптимальные условия достигаются при 500 В, а при дальнейшем росте напряжения

смещения, скорее всего, начинает происходить некоторое распыление новообразованной поверхности, и толщина поверхностного слоя снова падает, тогда как толщина переходного остается постоянной.

Приложение напряжения смещения вызывало на поверхности образцов появление мелких волнообразных складок 6-10 мкм длиной и 0,5-1 мкм шириной, причем увеличение напряжения смещения с 100 до 1000 В приводило к постепенному их сглаживанию от четко различимых складок до практически незаметных, и поверхность после 1000 В не отличалась от полученной при нулевом напряжении смещения. Появление этих складок, по-видимому, можно объяснить возникновением на поверхности композита остаточных напряжений сжатия. 500 В провоцируют равномерное распределение точечных углублений, которые, скорее всего, явились следами ионной бомбардировки [8], но при травлении слоя глубиной примерно 10 нм ямки и любые сравнимые с ними по масштабу неоднородности пропадали.

Работа выполнена при поддержке РФФИ офи\_м № 13-03-12218.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. Основы технологий и применение наноматериалов - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013 - 208 с.
3. Акишин А.И., Бондаренко Г.Г., Быков Д.В. и др. Физика воздействия концентрированных потоков энергии на материалы. – М.: Изд-во УНЦ ДО, 2004. - 418 с.
4. Заболотный В.Т. Ионное перемешивание в твердых телах. – М.: МГИЭМ(ТУ), 1997. - 62 с.
5. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
6. Myers S., Lin J., Martins Souza R., Sproul W.D., Moore J.J. The  $\beta$  to  $\alpha$  phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology, 2013. - Vol. 214. – P. 38–45.
7. Navid A.A., Hodge A.M. Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A, 2012. - Vol. 536. – P. 49– 56.
8. Дж. М. Поут. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж. М. Поута и др.; Пер. с англ. Н.К. Мышкина и др.; Под ред. А.А. Углова. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.

#### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ АЛИТИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСПЛАВЕ NaF-KF-AlF<sub>3</sub>

Першин П.С.<sup>1</sup>, Муллабаев А.Р.<sup>1,2</sup>, Пьянков П.А.<sup>1,2</sup>, Ковров В.А.<sup>1</sup>, Зайков Ю.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург, Россия  
paffka19@yandex.ru, kovrov@ihite.uran.ru

Низкоуглеродистые стали получили большое распространение в качестве конструкционного материала из-за своей низкой стоимости, однако, сфера их применения ограничена низкой окислительностью при высоких температурах. Алитирование является одним из эффективных методов получения защитного покрытия на стали для повышения окислительной стойкости за счёт образования тонкого слоя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности покрытия. Электролитическое алитирование при температуре выше точки плавления алюминия позволяет получать сплошные покрытия при относительно высокой скорости нанесения (выше 0,1-0,5 А·см<sup>-2</sup>) по сравнению с низкотемпературными процессами в органических электролитах, бромидных и хлоридных алюминийсодержащих расплавах, а применение фторидного электролита NaF-KF-AlF<sub>3</sub> позволяет активировать процесс алитирования стали за счёт растворения поверхностных оксидных плёнок. Целью данной работы являлось исследование морфологии и состава электролитических алюминидных покрытий на стали, полученных в расплаве NaF-KF-AlF<sub>3</sub> при температуре 920 °С, и оценка окислительной стойкости алитированных образцов.

Экспериментальная часть. Алитирование проводили в расплаве NaF33-KF15.2-(AlF<sub>3</sub>)51.8 мас.%, [NaF+KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.7 мол-мол<sup>-1</sup> при температуре 920 °С. В качестве подложки использовали образцы горячекатаной стали СтЗсп цилиндрической формы (химический состав мас.-%: С = 0.20; Si = 0.05; Mn = 0.54; S = 0.016; P = 0.021; Cr = 0.05; Ni = 0.03; Cu = 0.03). Алитирование стали проводили в двухэлектродной открытой ячейке на воздухе в гальваностатическом режиме. Контейнер - алундовый тигель. Анодом служил расплавленный алюминий на дне контейнера, токоподвод к аноду - вольфрамовый стержень (диаметр 7 мм), помещённый в алундовую трубку для защиты от анодного растворения вольфрама. Образцы стали СтЗсп служили катодом. Параметры процесса даны в таблице.

Результаты и обсуждение. Морфология и состав покрытий сильно зависели от плотности тока электролиза (таблица, рис. 1). На образцах хорошо различимы две зоны: стальная подложка и внешний интерметаллидный слой. Толщина

слоя интерметаллида составляла 150 мкм для плотности тока 0.2 А/см<sup>2</sup> и находилась в интервале 300-450 мкм для 0.5, 0.75 и 1.0 А/см<sup>2</sup>. Видно (рис. 1), что рост интерметаллидного слоя происходит в виде отдельных зубцов, напоминающих дендриты, поэтому граница между покрытием и подложкой не плоская, а толщина покрытия неодинаковая. Для образцов, полученных при низких плотностях тока 0.2 и 0.5 А/см<sup>2</sup> в составе покрытия обнаружены каверны и трещины, заполненные электролитом, а покрытие представляет собой практически обособленные дендриты. С ростом плотности тока до 0.75-1.0 А/см<sup>2</sup> наблюдается сращивание отдельных дендритов и увеличение толщины сплошной части покрытия. Наиболее равномерное по толщине покрытие с наименьшим количеством включений электролита получено при плотности тока 1.0 А/см<sup>2</sup>. По данным энергодисперсионного анализа распределение алюминия внутри покрытия весьма равномерное и его содержание находится в интервале от 65 до 73 ат.%, что соответствует интерметаллидам FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> и FeAl<sub>2</sub>. РФА анализ показал, что основной фазой является Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>. Между покрытием и стальной подложкой имеется переходный диффузионный слой представляющий собой фазу Fe<sub>3</sub>Al и твёрдый раствор Al в α-Fe (Fe(Al)), концентрация алюминия в котором равномерно уменьшается в направлении подложки.

Высокотемпературную стойкость к окислению на воздухе исследовали при непрерывном взвешивании образцов при 900°C в течение 5 ч. Из рис. 2 (А) видно, что увеличение веса алитированного образца стали при окислении не превышает 6 мг·см<sup>-2</sup> (b) и

Таблица - Параметры алитирования стали, толщина и фазовый состав покрытия

№	Плотность тока, [А/см <sup>2</sup> ]	τ, [мин]	Состав покрытия	Толщина покрытия [мкм]
1	0.2	75	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> - FeAl <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> Al-Fe(Al)	150
2	0.5	30		300-450
3	0.75	20		
4	1.0	15		
5	1.0	30	(Al-FeAl <sub>3</sub> )-Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> - FeAl <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> Al-Fe(Al)	600

\* Продолжительность процесса электроосаждения выбрана с учётом количества пропущенного электричества Q = 0.25 А·ч/(см<sup>2</sup>) за исключением образца 5 (0.52 А·ч/(см<sup>2</sup>)).

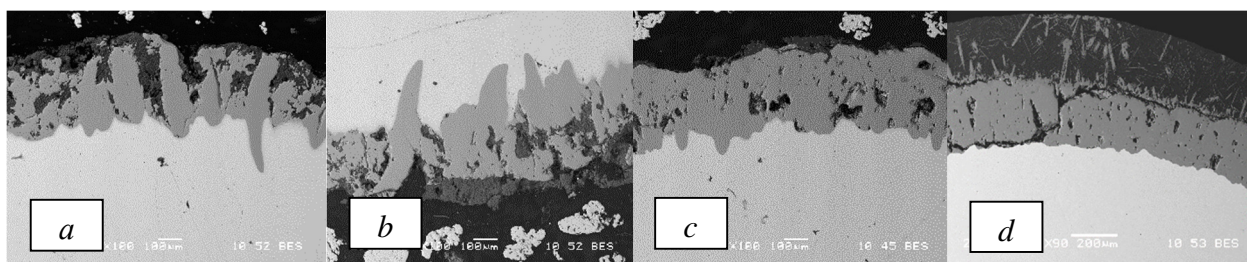


Рисунок 1 - Электронные микрофотографии образцов стали, алитированных при плотности тока (А·см<sup>-2</sup>): a - 0.5, 30 мин; b - 0.75, 18 мин; c - 1.0, 15 мин; d - 1.0, 30 мин. Покрытие находится в верхней части микрофотографии за исключением образца (b).

3 мг·см<sup>-2</sup> (c) в течение 3 ч, а в дальнейшем – не увеличивается. В ходе высокотемпературного окисления на поверхности алитированных образцов был сформирован слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2(B) – a), который играл роль диффузионного барьера и защищал материал подложки от дальнейшего окисления. Увеличение веса исходного образца стали без защитного покрытия составило более 14 мг·см<sup>-2</sup> в течение 2 ч из-за интенсивного окисления подложки.

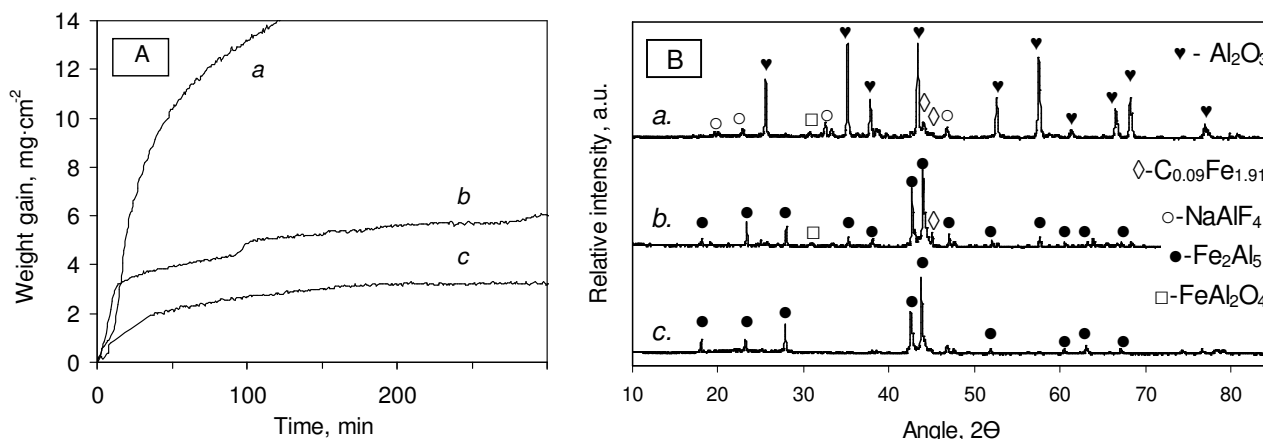


Рисунок 2 - (А). Кинетика окисления образцов стали на воздухе при 900 °С: *a* - исходный образец без покрытия; *b* - образец 4 ( $i = 1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 15 мин); *c* - образец 5 ( $i = 1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 30 мин). (В). Результаты РФА-исследования поверхностного слоя алитированных образцов стали: *a* - после окисления (образец 5;  $i = 1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 30 мин); *b* - после окисления (образец 4;  $i = 1.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 15 мин); *c* - образец стали после алитирования.

### Заключение

Электролитическое осаждение алюминия на низкоуглеродистой стали из расплава NaF-KF-AlF<sub>3</sub> (920 °С) позволяет получить сплошное покрытие, состоящее из интерметаллидов на основе соединения Al-Fe. Полученное покрытие обеспечивает значительное увеличение окалиностойкости алитированных образцов стали при 900 °С на воздухе за счёт образования при окислении защитного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение о предоставлении субсидии от 05 июня 2014 г. №14.607.21.0035, уникальный идентификатор RFMEFI60714X0035).

### АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ПРЕГРАДЫ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ

Петров Е.В.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, г. Черноголовка, Россия  
petrow-ewgeni@mail.ru*

Воздействие потока частиц, разогнанных энергией взрыва на стальную преграду, приводит к остановке большей части частиц на поверхности преграды и образованию покрытия из этих частиц. При воздействии потока частиц размером от 8 до 100 мкм, разогнанных энергией взрыва до скорости 1000 – 3000 м/с, наблюдается проникновение частиц на глубины, превышающие исходный размер частиц в тысячи раз и воздействие на структуру материала преграды. Данное явление было обнаружено при проведении исследований по упрочнению металлов с помощью взрывного воздействия и получило название – сверхглубокое проникание частиц [1].

Исследовались шлифы, изготовленные из образцов стали У8 высотой 40 мм и диаметром 24 мм, которые подвергались обработке потоком частиц порошков нитрида титана с размером частиц 45-57 мкм (74%) и вольфрама с размером частиц 13-16 мкм (55%) и обработанных только ударной волной при прочих равных условиях. При экспериментах изменяли угол соударения потока частиц с поверхностью образца, он составлял 900, 600 и 450. Заряд взрывчатого вещества в качестве которого использовался гексоген, имел цилиндрическую форму диаметром 40 мм и высотой 100 мм.

С помощью рентгенофазового анализа, показано, что на поверхности образцов, обработанных частицами вольфрама и нитрида титана, присутствуют соединения железа с материалами порошков. С удалением от контактной поверхности, интенсивность пиков, отвечающих за материал частиц, уменьшается. Это связано с малой концентрацией материала порошка на данной глубине. У образцов, обработанных только ударной волной, на поверхности наблюдаются только пики железа.

Рентгеноспектральный микроанализ приповерхностных зон преграды показал, что после обработки частицами происходит формирование покрытия и образование переходной зоны. Толщина покрытия имеет не равномерное распределение по поверхности преграды и варьируется в пределах от 10 мкм до 40 мкм. Микроанализ показал частицы в материале образцов, на глубине до тысячи исходных размеров частиц. Данный эффект наблюдается при использовании образцов, с различными углами соударения потока частиц с поверхностью обработки. Размер частиц в материале преграды меньше исходного размера, что связано с дроблением в ударной волне и при соударении с поверхностью преграды, а также оплавливанием поверхности частицы при её движении в материале преграды.

Металлографический анализ показал, что проникание частиц в материал преград сопровождалось изменением ее структуры в объеме образцов вплоть до глубины 15 мм от поверхности обработки. Микроструктура образцов, обработанных только ударной волной, на данной глубине почти не отличается от микроструктуры исходного образца стали У8.

Таким образом, при обработке преград потоком частиц, разогнанных энергией взрыва, наблюдается проникание материала частиц порошка в материал преграды на глубину до тысячи исходных диаметров и сопровождается изменением структуры в объеме образцов вплоть до глубины 15мм, от поверхности обработки. Данный эффект наблюдается при различных углах соударения потока частиц с поверхностью обработки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-00571 а

#### Литература

1. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Монография / Минск: НИИ ИП с ОП, 1998. 210 с.

### **ИНГИБИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ И АЛКОКСИСИЛАНОВ**

Семилетов А.М., Чиркунов А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)

Известно, что модификация поверхности металлов тонкими слоями органических соединений может обеспечивать их высокую коррозионную стойкость. Такие слои (часто самоорганизующиеся) способны изменять не только кинетику электродных реакций, но и природу пассивации, как это происходит, например, в случае безоксидной пассивации. Существенную роль при этом играют условия формирования пассивирующих пленок (потенциал металла, температура, концентрация раствора, последовательность обработки поверхности разными соединениями). Варьируя состав раствора ингибитора коррозии (ИК) и условия его адсорбции можно изменять структуру покрытия, добиться увеличения адсорбции компонентов и, как следствие, повышения защиты металла.

Традиционные методы противокоррозионной защиты алюминия и алюминиевых сплавов основаны на использовании ИК окислительного типа, в первую очередь хроматов, которые в последние годы постепенно заменяются нетоксичными органическими ИК. В связи с этим, разработка защитных и экологически безопасных средств защиты для сплавов алюминия особенно актуальна.

В настоящей работе исследована возможность получения защитных наноразмерных пленок ИК на алюминиевых сплавах Д16, АМг6 и АД31 для защиты от атмосферной коррозии. В качестве ИК были исследованы натриевые соли высших карбоновых кислот и их смеси с алкоксисиланами. Эффективность защиты алюминиевых сплавов проводилась электрохимическими измерениями и коррозионными испытаниями в условиях влажной атмосферы. Показана принципиальная возможность использования ингибиторов карбоксилатного типа и алкоксисиланов для модифицирования поверхности алюминиевых сплавов с целью создания тончайших защитных слоёв.

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОДОТРАНСПОРТА НА СТАЛЯХ

Христюк Н.А.<sup>1</sup>, Богданов С.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт - Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), кафедра теоретических основ материаловедения, e – mail: [nikolai.hristyuk@mail.ru](mailto:nikolai.hristyuk@mail.ru)

Эффективным способом легирования поверхностного слоя стали является метод диффузионного насыщения. Для этого образцы стали выдерживают при температуре 900 – 1200°C в порошкообразной засыпке, состоящей из насыщающего элемента, инертного разбавителя (обычно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), предотвращающего процесс спекания, и активатора. Активатор необходим для образования легколетучих соединений с насыщающим металлом с последующей их транспортировкой и разложением на поверхности стали. После разложения образовавшегося соединения и адсорбции атомов – диффузанта происходит их диффузия в подложку с образованием поверхностно – легированного слоя. В настоящее время в качестве активатора в основном используют хлорид аммония, главным достоинством которого является доступность.

В данной работе в качестве активатора предложено использовать йод, преимуществами которого является сравнительно высокая степень диссоциации при температуре процесса, включая частичную диссоциацию образующихся йодидов с выделением атомов металла – диффузанта.

Целью работы является изучение возможностей йодотранспорта для хромирования углеродистых сталей с различным содержанием углерода при использовании в качестве источников хрома как элементарного хрома, так и низкоуглеродистого феррохрома.

Проведены серии экспериментов по диффузионному хромированию при варьировании температуры от 800°C до 1000°C и времени выдержки 1,5 ч., 3 ч., 6 ч. Химический состав полученных покрытий изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) и рентгенофлуоресцентным анализом (РФА). На рисунке 1 приведено поперечное распределение элементов в хромсодержащем слое, полученном на стали 20 (0,18% С) при выдерживании в течение 3 часов на изотерме диффузии 900°C в засыпке, содержащей элементарный хром. Толщина покрытия – 4 мкм.

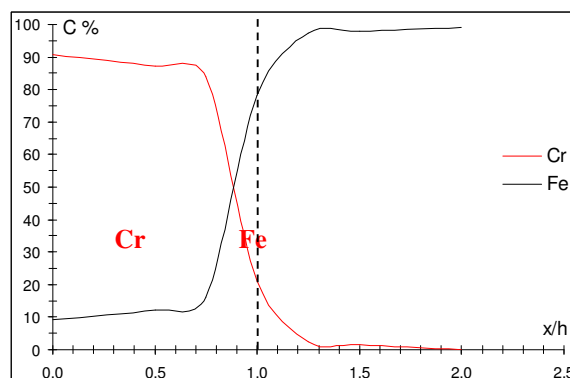


Рисунок 1 – Распределение Cr и Fe в поперечном шлифе, x/h – расстояние, приведенное к толщине покрытия

Микроструктуру и толщину покрытий исследовали в протравленных микрошлифах методом оптической металлографии. Также определены сплошность, шероховатость, коррозионная стойкость и микротвердость полученных покрытий.

Эксперименты позволили выявить влияние содержания углерода в стали на образование диффузионного хромсодержащего слоя, сравнить активность переноса хрома с помощью йода в присутствии железа, определить качество защитных покрытий.



Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"  
Секция 10. Лазерно-информационные технологии создания изделий сложной конфигурации.

**СЕКЦИЯ 10. ЛАЗЕРНО-ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ КОНФИГУРАЦИИ.**

**СОЗДАНИЕ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ ИЗ ПОРОШКОВ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Гончаров И.С., Васильева О.В., Кузнецов П.А.

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»,  
Санкт-Петербург, Шпалерная ул. 49,  
prk3@crism.ru

Процесс послойного объединения строительного материала с целью создания реального объекта по спроектированной 3D модели называется аддитивной технологией. В отличие от традиционных производственных технологий, которые основаны на принципе удаления лишнего материала, аддитивные технологии основаны на принципе добавления материала. Основными преимуществами перед традиционными технологиями являются: максимально экономное производство за один технологический цикл, возможность создания объектов любой формы и сложности. Также данные технологии являются экологически чистыми.

На сегодняшний день востребованы аддитивные технологии, которые в качестве строительного материала используют металлопорошковые композиции различных сплавов, а рабочим инструментом является лазерное излучение.

На базе ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» создан комплекс получения наноматериалов и оперативного контроля их свойств в составе современного технологического и диагностического оборудования. Комплекс позволяет создавать металлические дисперсные материалы, полимерные и металлические изделия сложной геометрии на основе 3D модели, производить восстановительный ремонт и нанесение покрытий при помощи лазерного спекания и наплавки. В состав комплекса входят:

- Hermiga gas atomizer (PSI, Великобритания) – установка для получения сферических порошков;
- LENS 750 (Optomec, США) – лабораторно-исследовательская установка для создания изделий, восстановительного ремонта, нанесения покрытий;
- EOSint M270 (EOS, Германия) – установка для создания функциональных изделий сложной геометрии.

Исследование процесса лазерного спекания проводилось на установке EOSint M270 с использованием порошка дисперсионнотвердеющей стали марки 15-5PH, а также порошков нержавеющей стали марок AISI 316L, AISI 420 и AISI 17-4PH.

Механические характеристики материала спеченных заготовок исследовались на стандартных образцах по ГОСТ 1497, ГОСТ 14019, ГОСТ 9454. В докладе рассмотрены результаты испытаний на растяжение, ударный и статический изгиб, микротвердость. Также приведены результаты исследования структуры полученных материалов (металлография, фрактография, микроструктура). Показано, что для получения однородной беспористой структуры необходима оптимизация режимов лазерного синтеза для каждого материала (скорость сканирования, мощность излучения).

На установке проводились работы и исследования в области создания деталей и изделий сложной геометрической формы. В результате за один технологический цикл (трехмерная модель – готовое изделие) была изготовлена партия турбинных колес, состоящих из шести металлических лопаток, закрытых с двух сторон металлическими кожухами.

Технологии DMLS широко востребована в различных областях науки и техники. В докладе представлены примеры выполненных работ таких заказчиков как ОАО «Климов», ОАО «Калужский турбинный завод», ЗАО «Арсенал-207», ОАО «Композит», ОАО «Охтинский завод строительных материалов», а также возможности применения аддитивных технологий в медицине

При создании изделий сложной геометрии, требующей большой механической обработки, эффективнее использовать аддитивные технологии лазерного синтеза, так как появляется возможность сократить расходы на дорогостоящий материал за счет отсутствия отходов. Кроме того, аддитивные технологии целесообразно использовать при создании опытных образцов и прототипов, а так же при мелкосерийном производстве деталей сложной формы [1]. В качестве перспективы улучшения технологий в дальнейшем предполагается использовать новые материалы, в частности, композиционные (армированные и плакированные) порошки для повышения характеристик создаваемых функционально-градиентных покрытий и физико-механических свойств создаваемых изделий.

Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"

Секция 10. Лазерно-информационные технологии создания изделий сложной конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Орыщенко А.С., Кузнецов П.А., Бобырь В.В., Савин В.И., Терещенко А.В. «Применение технологий селективного лазерного спекания и объемной лазерной наплавки для создания и восстановления деталей, используемых в машиностроении» // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. 2013. № 1,2 (46). Донецк. С. 238 - 244

**СЕКЦИЯ 11. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ.**

**ASSEMBLED PHASE DIAGRAMS FOR MATERIALS SCIENTISTS TRAINING**

Parfenova M.D.<sup>3</sup>, Lutsyk V.I.<sup>1,2</sup>, Vorob'eva V.P.<sup>1</sup>, Nasrulin E.R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russia

<sup>2</sup>Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

<sup>3</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radio-electronics, Tomsk, Russia

vluts@ipms.bscnet.ru

New approach for phase equilibria investigation is based on the idea of a training software creation for the teaching of qualified experts in the multicomponent systems study area [1-3]. The kinematical method is used for the unruled and ruled surfaces simulation. In this case, a surface is presented as the pseudo-ruled one, that is, a space curve, given by the interpolation polynomial, moves along the analogously given directing curves. This software allows to create the phase diagram (PD) computer model and then to construct vertical and horizontal sections with the decoding of intersected surfaces and phase regions, to calculate the mass balances, to generate the spectra of thermal and X-ray phase analyses for given composition. A user assumes the PD topology (Fig. a-c) by means of the binary systems information, and then determines all geometrical elements by means of minimal number of experiments.

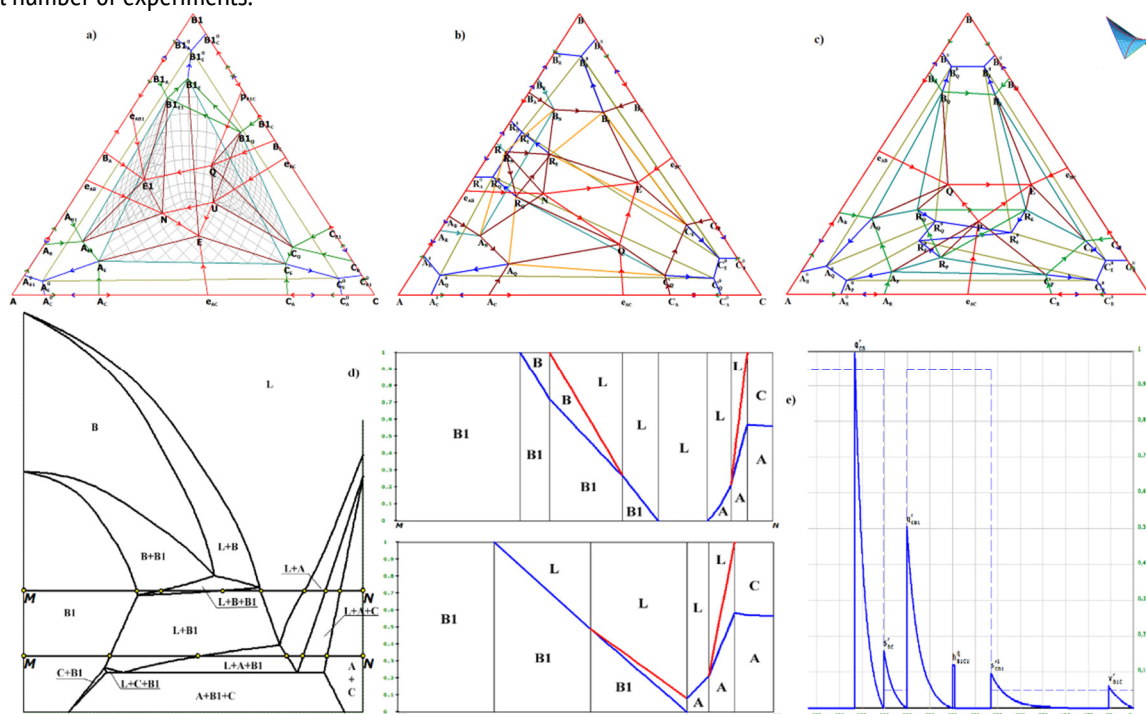


Figure. T-x-y diagrams with component B allotropy (a), decomposing  $A_mB_n$  (b) & incongruently melting  $A_mB_nC_k$  (c) compounds. Horizontal mass balances (d) for the diagram (a) within the isopleth B-AC. DTA and electrical conductivity spectra imitation (e) for the composition on the curve  $e_{BC}U$  of diagram (a)

Main destination of PD computer model – to solve practical problems, beginning from correct and compact representation of the experimental information and finishing the calculation of formed in the system microconstituents of the phases assemblages. Diagrams of vertical mass balances give a possibility to follow the changing of phase's mass fraction for any composition within the temperature interval. Horizontal mass balances help to show the phase portions in vertical sections MN (isopleths) at given temperatures (Fig. d).

It is possible to generate a thermogram prototype for any composition (Fig. e). The peak height of the DTA signal represents the phase with the maximal increase or decrease of mass portion in the corresponding temperature interval. Not gear but rectangular peak corresponds to the invariant regrouping of masses on the horizontal plane. The melt presence is showed by the elevated level of electrical conductivity. For generation of X-ray spectra the training software has been fitted by the data

base with characteristics of initial components A, B, C and corresponding binary and ternary compounds (with their polymorphous modifications).

Computer model of T-x-y diagram has been used for its phase regions prototyping by a 3D-printer. Nothing conveys an idea better than holding it in your hand. 3D Printing is an effective way to enrich learning and research in virtually any faculty. Proficiency in prototyping and 3D modeling has become an essential requirement for design, science and engineering students and researchers.

Different techniques were used for the quaternary phase diagrams assembling and analyzing [4-5]. Simulators to Master the Language of Phase Diagrams and to use the technique of (EXEL+ACAD)-technology were elaborated. Hypothetical and real phase diagrams were assembled. E.g., the fluoride systems for molten salt reactor, and the quaternary system Pb-Sn-Cd-Bi to design the alloys.

Multicomponent reciprocal salt systems with the fluoride and chloride anions may produce the best properties for the salt reactor fuel. Their investigation is surely sophisticated by the well-known task to divide the multidimensional complexes into the simplexes [6].

Polyhedration of a multicomponent system is the most important at the stage of experiment minimization. In this case, it is generally unknown (or only partially known) about the phases forming inside the system. Besides the information on the boundary systems may be incomplete or incorrect.

Polyhedration of concentration complexes of multicomponent systems is most often performed by algorithms based on representation of these complexes as graphs. Any concentration complex can be described as an undirected graph by randomly numbering the vertices corresponding to the initial components and stoichiometric compounds (on edges and faces of the polyhedron and inside it) and writing adjacency matrix R, all the elements of which are defined by the rule that  $r_{ij}=1$  if the vertex  $x_i$  is connected (adjacent) to the vertex  $x_j$ , and  $r_{ij}=0$  if there is no connection between the vertices  $x_i$  and  $x_j$ . As a result, the use of graphs, on the one hand, provides visualization of the representation of the multi-dimensional complex, and on the second, leads to algorithms that allow automation of the polyhedration of a multicomponent system.

A new algorithm for polyhedration of quaternary and quaternary reciprocal systems was found [6]. It is based on the checking of all the links between vertices of graph describing the concentration diagram and selecting the polyhedration variants that correspond to the relations between the numbers of geometric elements of the complex undergoing polyhedration (graph vertices, links between them, and two- and three-dimensional complexes). The algorithm possibilities to control the entire polyhedration process, to accelerate the search for internal diagonals in the polyhedron, and to take into account their possible competition are demonstrated by polyhedration of some salt systems.

#### REFERENCES

1. Parfenova M. Proceed. Abstr. all-Russian youth scientific conference with the international participation "Innovation in Materials Science", 2013, Moscow (Russia), 249. (In Russian)
  2. Savinov V., Lutsyk V., Parfenova M., Sakharova A., Tyuryukhanova A. Abstracts XIX Intern. Conf. on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2013), 2013, Moscow (Russia), 301.
  3. Lutsyk V., Nasrulin E., Parfenova M. Abst. 15th Intern. Clay Conference, 2013, Rio de Janeiro (Brazil), Abstract 215.
  4. Lutsyk V., Parfenova M., Zelenaya A. Advanced Metals, Ceramics and Composites. The 12<sup>th</sup> China-Russia Symp. on Advanced Materials and Technologies, 2013, Kunming (China), Part 1, 55-61.
  5. Lamueva M., Mokhosev B, Parfenova M., Urmakshinova E. Proceed. X Intern. Kurnakov meeting on physics-chemical analysis, 2013, Samara (Russia), V. 1, 130-135. (In Russian)
  6. Lutsyk V., Vorobjeva V., Parfenova M. Advanced Materials Research, 2013, 704, 55-60.
- This research is partially supported by the RFBR projects 14-08-00453, 14-08-31468 & 15-43-04304.

## MICROSTRUCTURES DESIGN IN SILICATE AND HALOGENIDE SYSTEMS

Parfenova M.D.<sup>3</sup>, Lutsyk V.I.<sup>1,2</sup>, Zelenaya A.E.<sup>1</sup>, Zyryanov A.M.<sup>1</sup><sup>1</sup>Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russia<sup>2</sup>Buryat State University, Ulan-Ude, Russia<sup>3</sup>Tomsk State University of Control Systems and Radio-electronics, Tomsk, Russia

vluts@ipms.bscnet.ru

Analysis of concentration fields obtained by the projection of phase regions onto Gibbs triangle allows to establish the sequence of phase transformations and microstructural elements appearing in crystallized melt at the equilibrium condition. Based on this technology, the research identifies fields with coinciding sets of crystallization scheme and microconstituents and the fields with individual characteristics [1-8]. Results are confirmed by the vertical mass balances. They permit to carry out the qualitative and quantitative analysis of coexisting phases in the entire temperature range for given mass center. A comparison of intersected phase regions (for given composition) and the phase reactions identify the concentration fields with unique and coinciding sets of microconstituents.

As an example Na,Ca,Mg||Cl T-x-y diagrams is shown (Fig.), which includes 7 two-phase regions (L+A, L+B, L+C, L+R1, L+R2, B+R1, B+R2) and 10 three-phase regions (L+A+B, L+A+R1, L+R1+R2, L+C+R1, L+B+C, L+B+R1, L+B+R2, A+B+R1, B+R1+R2, B+C+R2). The projecting of all phase regions divides Gibbs triangle to 22 two-, 30 one- and 9 zero-dimensional concentration fields. It was established, that the 12 concentration fields do not have unique sets of microconstituents. Two one-dimensional ( $B-Q_1 \in 9$ ,  $B-Q_2 \in 10$ ) and two zero-dimensional ( $Q_1 \in Q_1-E$ ,  $Q_2 \in E-Q_2$ ) coincide with neighboring concentration fields of higher dimension by the list of intersecting surfaces and phase regions (for the given center of mass in this field), the schemas of phase reactions and the set of microconstituents. Four one-dimensional fields ( $p_{CR2}-E_{R2} \in 18$ ,  $p_{AR1}-E_{R1} \in 19$ ,  $E_{R1}-Q_1 \in 21$ ,  $E_{R2}-Q_2 \in 20$ ) and two zero-dimensional fields ( $E_{R1} \in E_{R1}-E$ ,  $E_{R2} \in E_{R2}-E$ ) coincide by the microconstituents and crystallization stage, but differ the intersected surfaces. One more two zero-dimensional fields ( $Q_{1e}-Q_1 \in 3$ ,  $Q_{2e}-Q_2 \in 14$ ) have the same microconstituents with neighboring one-dimensional field, but they differ the crystallization stage.

The phase diagram has a symmetrical topological structure relative to the "axis"  $CaCl_2-E-eR_1R_2$  (in projection). Namely, the "left" and "right" parts of projection of phase diagrams contain the same quantity of concentration fields with a similar structure. For example, two-dimensional field 2 is bounded by the fragments of liquidus curve  $e_{AB}Q_{1e}$  and two segments  $NaClQ_{1A}$  и  $Q_{1e}Q_{1A}$ . The mass center given in this field intersects the liquidus surface ( $q_A$  with contour  $NaCl e_{AB}Q_{1p_{AR1}}$ ), ruled surface ( $q'_{AB}: e_{AB}Q_{1A}Q_{1B}$ ), horizontal invariant plane at  $Q_1$  and three phase regions (L+A, L+A+B, A+B+R1). It is characterized by the following phase reactions:  $L^1 \rightarrow A^1$ ,  $L^e \rightarrow A^{e(B)+B^{e(A)}}$ ,  $L^{Q_1+A} \rightarrow B^{Q_1+R1}Q_1$ . "Symmetrical" field 13 is bordered by the fragment of liquidus curve ( $e_{BC}Q_{2e}$ ) and two segments ( $MgCl_2Q_{2C}$ ,  $Q_{2e}Q_{2C}$ ), and has similar characteristics, only relative to phase regions L+C, L+B+C and B+C+R2. Concentration fields with coinciding microconstituents are arranged symmetrically relatively the "axis"  $CaCl_2-E-eR_1R_2$  too.

For all 22 two-dimensional concentration fields the crystallization schemes are formed and the sets of microstructural constituents are obtained. The products of monovariant peritectic reaction are absent in the microconstituents for fields 5, 6 and 22, whereas this reaction present in the schema of crystallization stage. Any mass center of field 6 intersects the liquidus surface  $q_A$  and fall into two-phase region L+A, where the reaction of primary crystallization  $L^1 \rightarrow A^1$  takes place. The melt intersects the ruled surface  $q'_{AR1}$  on the border of three-phase region L+A+R1 with the proceeding of monovariant peritectic reaction  $L^{p+A^1} \rightarrow R1^p$ , where the crystals A consumed and the crystals R1 grow (so crystals A are not included in the final set of microconstituents). Next, the melt gets into the two-phase region L+R1, which is characterized by postperitectic primary crystallization  $L^{1p} \rightarrow R1^{1p}$  and then melt fall into three-phase region L+B+R1, where the secondary postperitectic crystallization  $L^{ep} \rightarrow B^{ep(R1)+R1^{ep(B)}}$  takes place. When mass center gets to the horizontal complex  $h_E$  at the temperature of ternary eutectic E, then the invariant eutectic reaction  $L^E \rightarrow B^E+R1^E+R2^E$  ends with the deficit of melt and below there are only crystals B, R1 и R2. So this field is characterized by the following set of microconstituents:  $R1^p$ ,  $R1^{1n}$ ,  $B^{en(R1)}$ ,  $R1^{en(B)}$ ,  $B^E$ ,  $R1^E$ ,  $R2^E$ . Since the phase R1 appears and increases as a result of reaction  $L^{p+A^1} \rightarrow R1^p$ , then  $R1^p$  crystals have to be included in the microconstituents.

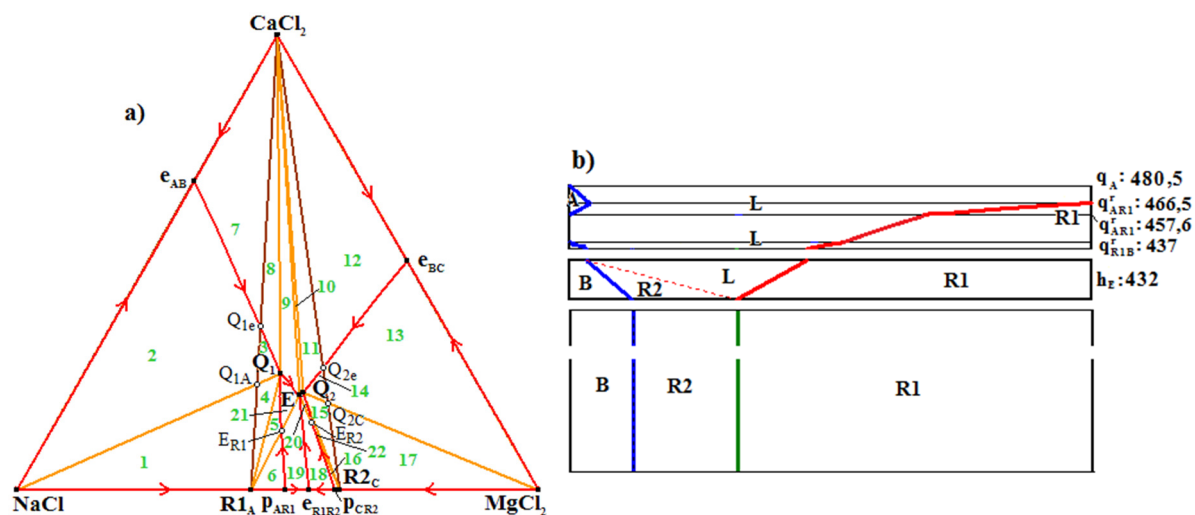


Figure. Concentration fields of Na,Ca,Mg|Cl phase diagram (a), vertical mass balances for field 6 (b)

So, all possible crystallization schemes of considered system and the content of each microstructural constituents, taking into account its origin, are analyzed by means of phase diagram model.

#### REFERENCES

1. Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. *Advanced Materials Research*, 2013, 704, 173-178.
  2. Parfenova M. *Intern. scient. school for young researchers «Strategy design of youth science and innovation environment as fundamentals for modern engineer training»*, 2013, Tomsk (Russia), 77-80.
  3. Mogloeva S., Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. *Proceed. 2<sup>nd</sup> all-Russian scientific and technical conf. of young scientists, post-graduates and students with the international participation «HighTech in modern science and technique»*, 2013, Tomsk (Russia), V. 2, 399-403. (In Russian)
  4. Savinov V., Lutsyk V., Parfenova M., Sakharova A., Tyuryukhanova A. *Abstracts XIX Intern. conf. on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2013)*, 2013, Moscow (Russia), 301.
  5. Lutsyk V., Lamueva M., Parfenova M., Sumkina O. *Proceed. X Intern. Kurnakov meeting on physics-chemical analysis*, 2013, V. 2, Samara (Russia), 241-246. (In Russian)
  6. Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M. *Abstr. 14th Discussion meeting on thermodynamics of alloys*, 2014, Brno (Czech Republic), 113.
  7. Parfenova M., Zelenaya A., Lutsyk V. *Proceed. 2<sup>nd</sup> Intern. scientific readings devoted to I.A. Odintsov «Mechanical properties of modern construction materials*, 2014, Moscow (Russia), 227-229. (In Russian)
  8. Zelenaya A., Lutsyk V., Nasrulin E., Parfenova M. // *Proceed. 46th Intern. October Conference on Mining and Metallurgy*. 2014, Bor (Serbia), 152-155.
- This investigation was partially supported by the Russian Foundation for Basic Research (projects 14-08-00453, 14-08-31468 and 15-43-04304).

## KINETIC STABILITY OF THE HIGH-ENERGY-DENSITY FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON HYDROCARBON CUBANE

Shostachenko S.A., Maslov M.M., Katin K.P., Ryzhuk R.V., Kargin N.I.

National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow, Russia

KPKatin@yandex.ru

Hydrocarbon cubane molecule C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> (CM) has a strained cubic structure and is referred to as a basis for novel high energy density materials [1-2]. Despite of significant angular deformation, metastable CM is characterized by high kinetic stability [3] and can form substituted compounds, in which one or more hydrogen atoms are substituted with various radicals or chemical groups [4-8]. It allows cubane-based functional materials designing, in which physical and chemical properties, including stability, solubility or reactivity, can be engineered by ligands suitable choice. For example, methylcubane C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, in which only one hydrogen atom is replaced by the methyl group is a liquid under normal conditions and is regarded as a promising nontoxic fuel [6, 9].

Further increasing of the methyl groups number  $q$  leads to polymethylcubane molecules C<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>q</sub>H<sub>8-q</sub>. Here we present quantum chemistry calculations of their structural and energetic properties. Density functional theory with Becke's three-parameter hybrid method and the Lee-Yang-Parr exchange-correlation energy functional (B3LYP) with the electron basis set of 6-311G as well as realistic nonorthogonal tight-binding model [10] are applied to define binding energies and optimal geometries for all possible CM methyl-derivatives (total number considered isomers is twenty one). To obtain the equilibrium structures of the



compounds considered we used the method of structural relaxation so that the corresponding initial configuration relaxed to a state with the local or global energy minimum under the influence of intramolecular forces only. The lowest energy barriers, preventing the polymethylcubanes decompositions, are defined as well. Corresponding main channel of polymethylcubanes thermal decomposition is identified. It is shown that it differs from the mechanism of methyl-group breakoff, which is typical for some energy clusters. So, the decay occurred as follows. First, one of the intercarbon bonds of the carbon cubic cage ruptures, and the system passes through the saddle point (transition state), next another C-C bond breaks, and finally the cluster decomposes. It is shown that even one methyl group reduces the stability of the cubic carbon cage, but further increasing of CH<sub>3</sub>-groups makes the carbon framework more stable.

We believe that the results obtained can be useful for further synthesis of high-energy-density functional nanomaterials, based on polymethylcubane compounds, including effective nontoxic fuels.

#### REFERENCES

1. Lukin K.A., Li J., Eaton P.E., Kanomata N., Hain J., Punzalan E. and Gilardi R., J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 9591-9602.
2. Katin K.P. and Maslov M.M., Russ. J. Phys. Chem. B, 2011, 770-779.
3. Maslov M.M., Lobanov D.A., Podlivaev A.I. and Openov L.A., Phys. Solid State, 2009, 51, 645-648.
4. Eaton P.E., Gilardi R.L. and Zhang M.X., Adv. Mater., 2000, 12, 1143-1148.
5. Gilardi R. and Butcher R.J., J. Chem. Crystallogr., 2003, 33, 281-285.
6. Eckmann J.B., Wiswell R.L. and Haberman E.G., AIP Conf. Proc., 1998, 420, 270-275.
7. Eaton P.E., Zhang M.-X., Gilardi R.L., Gelber N., Iyer S. and Surapaneni R., Propellants, Explosives, Pyrotechn., 2002, 27, 1-6.
8. Irngartinger H., Strack S., Gleiter R. and Brand S., Acta Cryst. C, 1997, 53, 1145-1148.
9. Maslov M.M., Russ. J. Phys. Chem. B, 2009, 3, 211-215.
10. Maslov M.M., Podlivaev A.I. and Openov L.A., Phys. Lett. A, 2009, 373, 1653-1657.

#### **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА В БИКРИСТАЛЛЕ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ МАЛОУГЛОВУЮ ГРАНИЦУ ЗЕРЕН**

Болдырева А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

mileme@mail.ru

Цель настоящей работы – установление механизма диффузии водорода в бикристалле палладия, содержащем малоугловую межзеренную границу кручения, методом молекулярно-динамического моделирования.

Бикристалл Pd моделировали в виде двух зерен, разориентированных между собой на угол 8° относительно оси, перпендикулярной границе. Атомы водорода размещали в октаэдрические пустоты обоих зерен. Расчетная ячейка содержала 11484 атома палладия и по 27 атомов водорода в каждом зерне, концентрация водорода составила 0,0047. После размещения водорода была проведена статистическая релаксация. Далее атомам H и атомам Pd сообщали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при соответствующей температуре и проводили изотермические отжиги системы с временным шагом  $\Delta t = 1.5 \times 10^{-15}$  с в течение  $20000\Delta t$ , т.е. продолжительность каждого МД-отжига составляла  $3 \times 10^{-11}$  с. Межатомное взаимодействие в системе рассчитывали в рамках метода погруженного атома. После каждой  $1000\Delta t$  проводили статистическую релаксацию и делали временные срезы системы.

Установлено, что атомы водорода при переходе через границу задерживаются в ней на некоторое время (около  $5000\Delta t$ ), при этом на границе в любой момент времени находятся от 2 до 5 атомов водорода (рис.1). Подтвержден ранее установленный для диффузии водорода в монокристалле палладия [1] двухстадийный механизм: переход атомов водорода между октаэдрическими пустотами происходит через тетраэдрические.

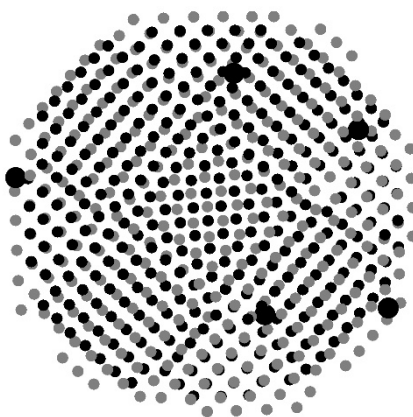


РИСУНОК 1 – ГРАНИЦА ЗЕРЕН ПОСЛЕ ОТЖИГА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 600 К В ТЕЧЕНИЕ  $3 \times 10^{11}$  С. ЖИРНЫЕ КРУГИ – АТОМЫ ВОДОРОДА, НАХОДЯЩИЕСЯ НА ГРАНИЦЕ

Рассчитанные величины коэффициента диффузии оказались практически в 2 раза больше, чем для монокристалла [1], а величины энергий активации – меньше, что может быть объяснено влиянием границы зерен. Энергия активации для скачка из окта- в тетраэдрическую пустоту составила 0,22 эВ, а для скачка из тетра- в октаэдрическую пустоту – 0,15 эВ.

Автор благодарит научного руководителя к.ф.-м.н. Прижимов А.С. и академика РАН Иевлева В.М, а также д.ф.-м.н. Евтеева А.В. за предоставленную программу моделирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евтеев А.В., Иевлев В.М., Косилов А.Т., Прижимов А.С. ФММ, 2005, 100, 91-93.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ В $sp$ И $sp^3$ ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Бухалов А.В., Беленков Е.А.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия  
bukhalovav@gmail.com

Карбиноалмазные материалы – это гибридные соединения, состоящие из  $sp+sp^3$  гибридизированных углеродных атомов. Кроме карбиноалмазных фаз с трёхмерной кристаллической структурой [1,2] возможно существование фуллереноподобных, трубчатых и слоевых  $sp+sp^3$  соединений. Интерес к карбиноалмазным соединениям обусловлен тем, что за счёт изменения соотношения атомов в различных гибридизированных состояниях можно изменять свойства в широких диапазонах. В данной работе выполнены расчёты структуры карбиноалмазных слоевых соединений.

Модельно получить карбиноалмазные слои можно из бинарных алмазоподобных слоёв в результате замены связей у  $sp^3$  гибридизированных атомов на фрагменты карбиновых цепочек. Каждый  $sp^3$  атом образует ковалентные связи с четырьмя соседними атомами, поэтому при получении карбиноалмазных слоёв из алмазоподобных слоёв можно заменить на фрагменты карбиновых цепочек одну, две, три или четыре связи. В результате получатся  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  или  $\alpha$  структурные разновидности карбиноалмаза. В качестве исходных алмазоподобных слоёв были использованы 4 разновидности, в свою очередь получающиеся из слоёв графена  $L_6$ ,  $L_{4-8}$ ,  $L_{3-12}$  и  $L_{4-6-12}$ . В результате анализа установлена возможность существования сорока структурных разновидностей карбиноалмазных слоёв.

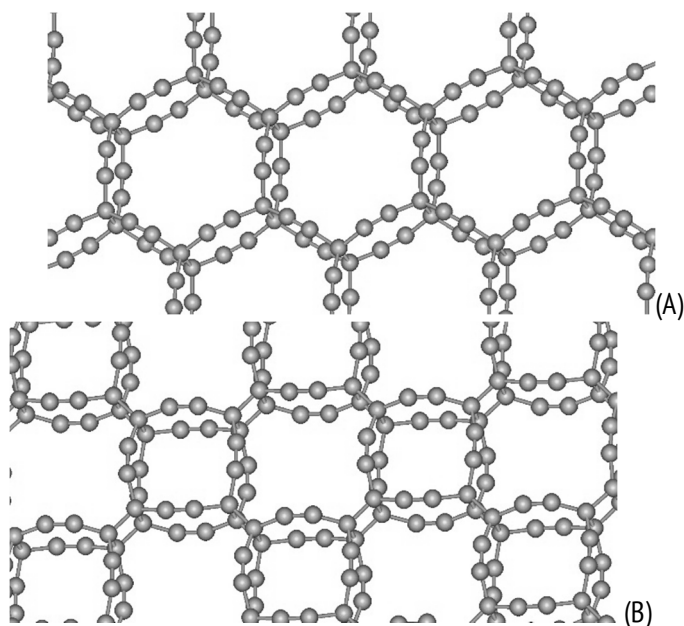


Рис. 1. Геометрически оптимизированная структура карбиноалмазных слоев  $\beta_{16}$  (a) и  $\gamma_{148}$  (b)

Расчёты геометрически оптимизированной структуры карбиноалмазных слоёв были выполнены методом молекулярной механики ММ+. В результате расчётов установлено, что из сорока структурных модификаций карбиноалмазных слоёв только двадцать имеют структуру с высокой симметрией. Примеры таких слоёв приведены на рисунке 1. Именно слои с высокой степенью симметрии имеют наибольшую энергию сублимации, должны быть наиболее устойчивыми и именно их, по-видимому, можно синтезировать в первую очередь. Экспериментально получить карбиноалмазные слои можно при полимеризации молекул имеющих структуру углеродного каркаса аналогичную структуре фрагментов карбиноалмазных слоёв.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Diederich F., Rubin Y. *Angewandte Chemie. Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 1101–1123.
2. Беленков Е.А., Грешняков В.А., Мавринский В.В. *Вестник ЧелГУ. Физика*, 2009, 25(163), 22-33.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ НАНОЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ НА ПОВЕРХНОСТИ КАПЕЛЬ МАСЛА

Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
bidanov.dmitry@yandex.ru

Наночастицы в эмульсиях могут адсорбироваться на поверхности капель дисперсной фазы, образуя эмульсии Пикеринга. На основе таких эмульсий могут быть получены коллоидосомы - микрокапсулы, оболочка которых образована коллоидными частицами. Данные структуры перспективны для использования в медицине и фармацевтике для инкапсулирования и контролируемого выхода лекарственных веществ, контрастных агентов и др.

Визуализация межфазных слоев в таких дисперсных системах возможна с помощью крио-электронной микроскопии, но представляет собой достаточно сложную задачу и требует дорогостоящего оборудования. Математическое моделирование с использованием метода динамики Ланжевена позволяет изучать кинетику адсорбции наночастиц на межфазной поверхности и анализировать структуру адсорбированных слоев наночастиц.

В данной работе было проведено математическое моделирование адсорбции наночастиц  $\text{SiO}_2$  на поверхности капель масла в прямой эмульсии. Для моделирования была использована компьютерная программа ClusterSim.

Диаметр наночастиц  $\text{SiO}_2$  составлял 50 нм,  $\zeta$ -потенциал варьировался от 0 до 50 мВ. Соотношение числа наночастиц  $\text{SiO}_2$  и капель масла изменялось от 500 до 2500. Диаметр капель масла был равен 1 мкм,  $\zeta$ -потенциал: -10 мВ. Ионная сила дисперсионной среды принималась равной 2000 моль/м<sup>3</sup>.

В расчетах принималось, что температура равна 298 К. Константа Гамакера для наночастиц  $\text{SiO}_2$  в воде составляла  $6,7 \cdot 10^{-21}$  Дж, константа Гамакера для капель масла, диспергированных в водной фазе, -  $3,9 \cdot 10^{-21}$  Дж. При столкновении НЧ  $\text{SiO}_2$  друг с другом агрегация считалась обратимой. При столкновении НЧ  $\text{SiO}_2$  с каплей масла и каплей масла друг с другом происходила необратимая агрегация.

Было показано, что при низком содержании наночастиц  $\text{SiO}_2$  от 500 до 1000 и всех исследованных значениях  $\zeta$ -потенциала происходила флокуляция капель масла. В диапазоне числа частиц 1000 - 2000 и значениях  $\zeta$ -потенциала более -10 мВ (по абсолютной величине) в результате самосборки наночастиц  $\text{SiO}_2$  наблюдалось образование одинарного слоя на поверхности капель масла. Структура слоя была упорядоченной, и на достаточно больших участках наблюдалась гексагональная упаковка наночастиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 1).

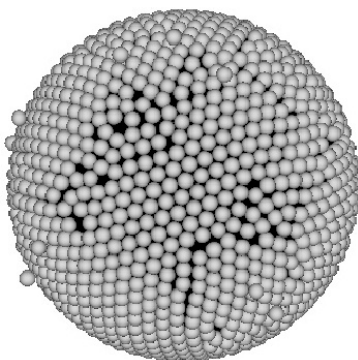


Рис. 1. Изображение капли масла с адсорбированными наночастицами  $\text{SiO}_2$

Если содержание частиц превышало 2000, то происходила мостиковая флокуляция капель масла даже при высоких значениях  $\zeta$ -потенциала.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания и проекта № 16.962.2014.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

Власов Е.Е.<sup>1</sup>, Кузьмишина А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Прикладной Физики Российской Академии Наук, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, г. Нижний Новгород, Россия  
politechnik@list.ru

В процессе резания металлов твердосплавный инструмент изнашивается. Износ сопровождается вырывом как отдельных зерен карбидной фазы, так и их группы [1].

Для повышения работоспособности твердосплавного инструмента наносят износостойкие покрытия различного состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют научно обоснованные рекомендации выбора структуры и состава покрытий при обработке тех или иных материалов. Особую актуальность проблема приобретает при резании жаропрочных и титановых сплавов, в связи с их низкой обрабатываемостью.

Износостойкость покрытия определяется как его твердостью, модулем упругости, так и составом, структурой, а также прочностью сцепления покрытия с твердосплавной основой. Считается, что прочность сцепления обеспечивается атомами металлов. В частности, при осаждении покрытия TiN это атомы Со со стороны покрытия, и атомы Ti со стороны нитрида. Это атомы Со со стороны покрытия, и атомы Ti со стороны нитридов и карбидов покрытий. В случае покрытий из семейства интерметаллида AlTiN, здесь - взаимодействуют атомы Ti и Al из покрытия с атомами Со из подложки. Прочность

сцепления (адгезия) покрытия с материалом подложки определяются величиной энергетического барьера перемещения атома покрытия из текущей ячейки, состоящую из атомов подложки, в соседнюю ячейку [2].

В докладе приведены квантово-механические расчеты, оценивающие адгезию на границе твердосплавной подложки из WC-Co (атомы кобальта подложки) и покрытия из карбида или нитрида титана (атомы титана покрытия). Так как атомы Ti прочнее удерживаются поверхностью в связи с более высоким энергетическим барьером (по сравнению с Al) и более высокой энергией связи, следует на подложку, содержащей связку из Co, наносить покрытия, содержащие титан (карбид и нитрид титана), или содержащие титан и алюминий одновременно (как в случае с покрытием из интерметаллидов AlTiN). Сказанное следует учитывать при формировании многослойного покрытия, где указанные элементы должны использоваться в нижних слоях.

Нитрид и карбид титана были одними из первых видов износостойких покрытий для режущего инструмента. Структура массивного нитрида титана и других тугоплавких соединений хорошо известна, известны также их прочностные свойства. Они относятся к классу керамик с металлическими связями. В настоящей работе предлагается добиться повышения износостойкости покрытий из нитрида и карбида титана введением в него атомов переходных металлов порядка 1-2 %.

Моделируя процессы зародышеобразования покрытия и динамику роста частиц, осаждаемых на подложку, проводя квантово-механические расчеты, можно предсказать структуру покрытия и подобрать такие его параметры, при которых будут получены нужные функциональные свойства покрытий. Дело в том, что в начальной стадии химической реакции при образовании самых первых частиц нового соединения при напылении, происходят процессы агрегации (процесс накопления нового вещества). Исходной позицией агрегации является образование некоторых устойчивых сочетаний атомов или молекул, которые и являются ассоциатами или кластерами. Процесс агрегации трактуется как процесс сочетания различных химических реакций на их первых стадиях. Поэтому при компьютерном моделировании кластеров (суперячеек) должен изучаться процесс агрегации путем флуктуации (блуждания) частиц по подложке с учетом химической природы.

Как отмечалось выше, к числу важнейших характеристик, определяющих износостойкость покрытий, является твердость и модуль упругости. Модуль упругости характеризует прочность межатомной связи в системах. Поэтому при дальнейших энергетических расчетах в качестве основных функциональных характеристик систем нами принимался модуль упругости.

Наиболее качественные результаты квантово-механического моделирования возможны при использовании ПО (программного обеспечения), реализующего методы теории функционала плотности (ТФП), или ab-initio методы (моделирование «из первых принципов»). Приведённые результаты моделирования получены ПО, использующем ТФП, англ. DFT (теорию функционала электронной плотности): *AbInit*, *FHlmd*.

Были произведены расчёты влияния легирующих элементов на объемные характеристики (модуль упругости) покрытий карбид и нитрид титана. Нами использовались элементарные ячейки размером 4x4x4, достаточного размера для изучения влияния атомов переходных металлов (Nb, V, Mo, Mg, Ta, Zr) на свойства TiC и TiN в массиве (примесь составила около 1.5%). Результаты расчётов для примеси Ta приведены на рис. 1.

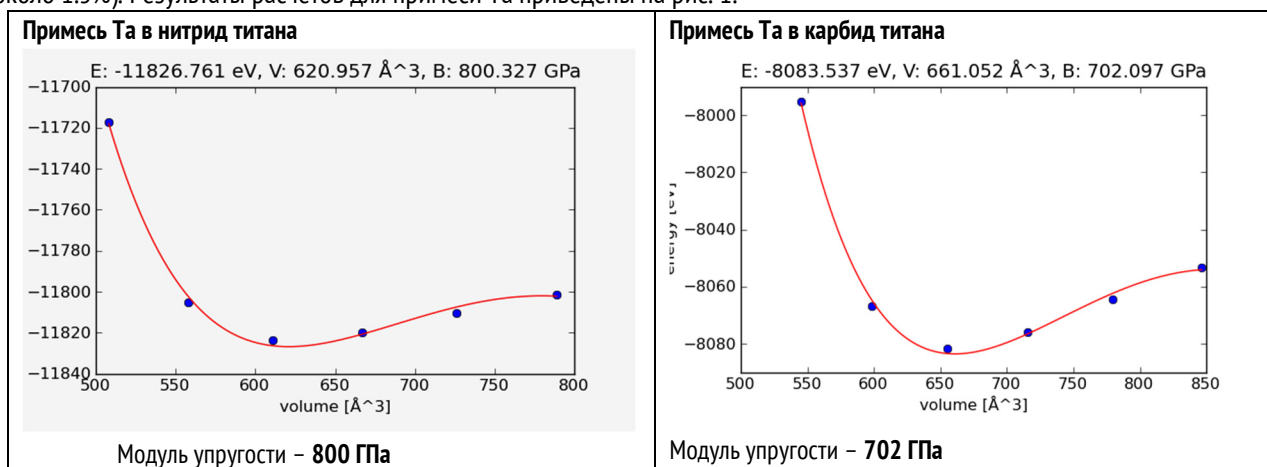


Рис. 1. Энергетические зависимости суперячеек нитрида и карбида титана для нахождения модуля упругости при введении в них атомов Та

Квантово-механические расчеты по изменению структуры наиболее простых по составу покрытий за счет введения атомов переходных металлов показали достаточно высокую их (покрытий) эффективность, в особенности при легировании танталом Та (прочность возросла на 29% для TiN и на 42% для TiC) и ниобием Nb (прочность возросла на 28% для TiN и на 41% для TiC).

В целом, необходимо отметить, что квантово-механическое моделирование позволило поставить на научную основу процесс выбора состава и структуры износостойких покрытий при их осаждении на режущий инструмент [3, 4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабалдин Ю.Г. Структура, прочность и износостойкость композиционных материалов / Ю.Г. Кабалдин – Владивосток.: Дальнаука, 1996. – 183 с.
2. Компьютерное моделирование и исследование наноструктур в процессах обработки резанием на основе квантово-механических расчетов: учеб. пособие / Ю.Г. Кабалдин [и др.]; НГТУ им. П.Е. Алексеева. – Н.Новгород, 2014. – 119 с.
3. Кабалдин Ю.Г. Повышение работоспособности режущего инструмента осаждением наноструктурных покрытий / Ю.Г. Кабалдин [и др.] // Вестник машиностроения. 2010. №3, С.41-48.
4. Исследование свойств бинарных интерметаллидов «Из первых принципов» на основе квантово-механических расчётов с использованием CUDA / А.М. Кузьмишина, О.В. Кретинин, Е.Е. Власов, С.В. Серый // Труды НГТУ им. П.Е. Алексеева. 2013. №5. С.122-128.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

Глухов А.В.

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск, Россия

[avgluhov@mail.ru](mailto:avgluhov@mail.ru)

Задача определения упругих свойств материалов, в частности модуля упругости, может решаться путем статического сжатия или растяжения соответствующих образцов на испытательных машинах. Определяются деформации при соответствующих нагрузках и рассчитывается модуль упругости материала.

Известны также ударные способы определения физико-механических свойств материалов. Они являются более компактными и мобильными. Суть их заключается в следующем. По образцу исследуемого материала наносится удар индентором (стальным сферическим телом) и по параметрам ударного взаимодействия оценивают физико-механические свойства материала: упругость, пластичность, твердость, вязкость (диссипативные свойства) и др. В качестве параметров ударного взаимодействия используют высоту отскока индентора, скорости падения и отскока индентора, продолжительность удара и другие параметры.

В результате комплекса выполненных исследований [1-3] предложен более совершенный ударный способ определения модуля упругости материала, который обеспечивает определение искомого параметра с учетом основных механических свойств материала (упругости, пластичности, диссипативных характеристик) [4]. Задача решается на основе экспериментально найденных значений параметров процесса ударного взаимодействия за счет использования расчетной механореологической упруго-вязко-пластичной модели (рис.1), где  $C$  – коэффициент вязкости вязкого элемента упруго-вязкого блока модели;  $K_1$  – коэффициент жесткости упругого элемента упруго-вязкого блока модели;  $f_2$  – коэффициент сдвига упруго-пластического блока модели

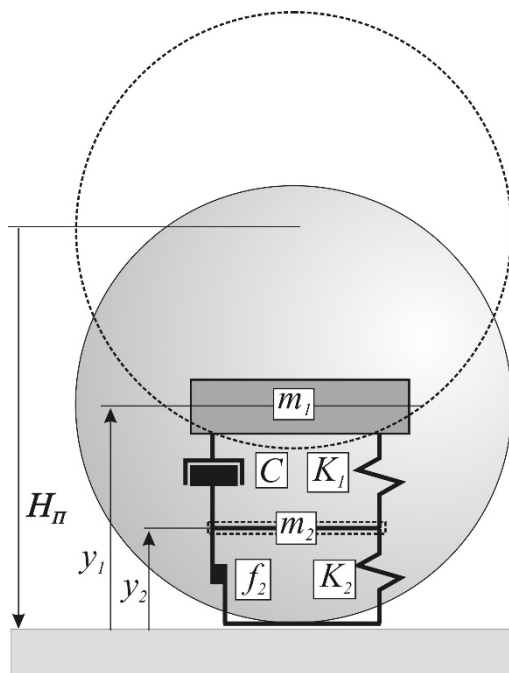


Рис.1. Схема расчетной модели

или коэффициент податливости материала;  $K_2$  – коэффициент жесткости упругого элемента упруго-пластического блока модели.

Об искомом модуле упругости исследуемого материала судят по численному значению коэффициента жесткости упругого элемента упруго-вязкого блока расчетной модели, при котором время удара, времена между первым и вторым соударениями расчетной модели, время, соответствующее максимальному значению силы ударного взаимодействия расчетной модели и максимальная величина силы ударного взаимодействия совпадут с экспериментально измеренными значениями при ударе индентора по образцу исследуемого материала.

Способ осуществляется следующим образом. В процессе эксперимента свободно падающим индентором сферической формы с известными свойствами наносится удар по образцу исследуемого материала и фиксируются параметры ударного взаимодействия: время удара, время между первым и вторым соударениями индентора с образцом исследуемого материала (высота отскока), максимальная величина силы ударного взаимодействия индентора с образцом исследуемого материала и время, соответствующее максимальной величине силы ударного взаимодействия. Далее выполняется расчет с помощью разработанной программы. Для этого используется расчетная механореологическая упруго-вязко-пластичная модель. Дифференциальные уравнения движения модели на этапе контактного взаимодействия имеют вид:

$$m_1 \ddot{y}_1 + C_1 (\dot{y}_1 - \dot{y}_2) (y_1 - y_2) + K_1 (y_1 - y_2)^{3/2} = -m_1 g;$$

$$m_2 \ddot{y}_2 + K_2 y_2^{3/2} + f_2 y_2 + C_1 (\dot{y}_2 - \dot{y}_1) (y_2 - y_1) + K_1 (y_2 - y_1)^{3/2} = -m_2 g,$$

где:  $y_1, y_2, \dot{y}_1, \dot{y}_2$  – перемещение и скорость масс  $m_1$  и  $m_2$ .

Сила ударного взаимодействия определяется:  $N_1 = C (\dot{y}_1 - \dot{y}_2) (y_1 - y_2) + K_1 (y_1 - y_2)^{3/2}$ .

На базе математической модели была разработана специальная исследовательская программа. Решение уравнений осуществлялось численным методом Рунге-Кутты.

Модель включает в себя два последовательных блока: упруго-вязкий блок  $K_1 - C$  и упруго-пластический блок. Блок  $K_1 - C$  описывает упругие деформации системы и учитывает возникающие при этом потери энергии с помощью демфера, сопротивление в котором может приниматься пропорциональным скорости и величине упругой деформации [1]. Блок  $K_2 - f_2$  описывает пластические деформации и также учитывает возникающие при этом потери энергии.

Вся масса индентора сосредоточена в инерционном элементе  $m_1$ , масса элемента  $m_2$  ничтожно мала ( $m_2 \rightarrow 0$ ) и не оказывает заметного влияния на динамику движения модели. Она введена для удобства математического описания системы с помощью двух дифференциальных уравнений второго порядка.

Функционирование упруго-вязко-пластичной модели осуществляется следующим образом. На этапе нагружения работают оба блока модели, описывающие упругие и пластические (остаточные) деформации. Когда рост деформации прекращается и скорость деформации становится равной нулю, сила ударного взаимодействия достигает максимального значения и наступает этап разгрузки модели. На данном этапе в работу вступает только упруго-вязкий блок, описывающий исчезновение только упругих деформаций. При этом упруго-пластический блок остается в деформированном состоянии, так как характеризует пластические деформации материала.

Разработанная методика позволяет повысить достоверность и расширяет возможности ударных способов оценки механических свойств материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование вязкого элемента упруго-вязко-пластичной модели / В.Л. Лапшин, А.В. Рудых, А.В. Глухов // Системы. Методы. Технологии. № 4 (12). – Братск: Изд. Братского гос. унив. – 2011. – С. 14-19.
2. Регрессионный анализ силы ударного взаимодействия упруго-вязко-пластичной механореологической модели / В.Л. Лапшин, А.В. Глухов // Вестник ИрГТУ. – Иркутск, 2011. – №10(57). – С.44-49.
3. Исследование остаточных деформаций при ударном взаимодействии упруго-вязко-пластичной механореологической модели / В.Л. Лапшин, А.В. Глухов // Современные технологии, системный анализ, моделирование. Науч. журнал. Вып. 4 (32). – Иркутск: ИрГУПС, 2011. – С. 39-45.
4. Способ определения модуля упругости материала. Патент РФ № 2526233, кл. G 01 N 3/48, 20.08.2014.

## **КЛАССИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ УГЛОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ТИТАНА**

Картамышев А.И., Савельев В.Н., Липницкий А.Г.

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, г. Белгород, Россия  
[andrei\\_kart@mail.ru](mailto:andrei_kart@mail.ru)

В последние десятилетия возрастает число исследований материалов с использованием методов компьютерного моделирования на основе классических потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющих получать детальную информацию о характеристиках процессов в материалах в дополнение к результатам экспериментальных исследований. Современные тенденции в построении потенциалов сосредоточены на все более точном описании угловых зависимостей между атомными связями. Большинство современных подходов к описанию угловых зависимостей основаны на модельном задании эффективных трехчастичных взаимодействий, таких как модель взаимодействий Стиллинджера-Вебера и модифицированный метод погруженного атома (ММПА), предложенный Баскесом [1]. Однако модельный вид ограничивает возможности трехчастичных вкладов в описании межатомных взаимодействий.

Титан и его сплавы широко используются в авиа- и ракетостроении, в кораблестроении, а также в медицине благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, относительно высокая температура плавления. В нормальных условиях атомы титана формируют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку ( $\alpha$ -фаза), которая при повышении температуры перестраивается в объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку ( $\beta$ -фаза), а под давлением - в гексагональную C32 решетку ( $\omega$ -фаза).

Потенциалы для ГПУ металлов менее распространены, чем для кубических переходных и благородных металлов вследствие сложностей, связанных с большим количеством структурных параметров, которые должны подгоняться для корректного описания анизотропии кристаллической решетки.

В данной работе представлен новый потенциал межатомного взаимодействия для титана, построенный на основе оригинального подхода, в котором достигнуто последовательное увеличение точности описания вклада эффективных трехчастичных взаимодействий без привлечения моделей химической связи. Потенциал воспроизводит основные характеристики металла (параметры равновесной ГПУ решетки, модули упругости, уравнение состояния 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; уравнения состояния модельных A5, A13, A15, 4H, C32, ГЦК, ОЦК, простой кубической решеток и решетки алмаза; энергии модельных решеток, деформированных согласно тетрагональному, тригональному, гексагональному путям переходов между различными кристаллическими решетками при постоянном объеме, а также переход в ОЦК фазу при повышенной температуре, наблюдаемый экспериментально [2]. Описание большого числа модельных систем обеспечивает переносимость потенциалов на различные атомные конфигурации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Baskes. Phys. Rev. B, 1992, 46, 2727.
2. A. T. Dinsdale. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 1991, 15, 317.

## **ДЕФОРМАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ.**

Ключник П.А.

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, 119333, Россия

[fandosmail@gmail.com](mailto:fandosmail@gmail.com)

Процесс пластической деформации примесных монокристаллов рассматривается с точки зрения динамики дислокационного ансамбля, принимая во внимание наличие примесей. За основу берётся синтез двух моделей, одна из которых описывает взаимодействие индивидуальной дислокации с примесной подсистемой, вторая описывает коллективную дина-



мику дислокационного ансамбля. Кристаллический рельеф рассматриваемого материала предполагается высоким, например, как в случае кремния. Численно вычисляется зависимость деформирующего напряжения от величины деформации при непостоянных значениях параметров задачи. Рассматриваются случаи с резким изменением условий деформирования, в частности, рассматривается процесс деформации при резкой остановке и затем возобновлении деформирования, соответствующий проводимым экспериментам. На основании полученных данных, делаются предположения о механизмах взаимодействия примесной и дислокационной подсистем.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА U-MO МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Колотова Л.Н.**

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

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 методом атомистического моделирования было выполнено исследование структуры квазиравновесной тетрагональной фазы U-Mo, образованной при кристаллизации расплава. Для анализа подрешеток урана и молибдена в сплаве рассчитывались парно-корреляционная функция и угловая функция распределения. Были получены значения параметров решетки сплава уран-молибден для различных концентраций молибдена. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают анизотропию решетки при малых концентрациях молибдена. Рассчитана температура перехода анизотропной тетрагональной фазы в объемно-центрированную кубическую фазу при различных концентрациях молибдена. Обнаружено, что анизотропия является следствием локального расположения атомов урана в структуре сплава U-Mo. В работе показано, что при увеличении концентрации молибдена анизотропия исчезает не за счет изменения положений атомов урана, а за счет накопления "центров стабилизации изотропии" - атомов молибдена.

## **ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ NI-AL (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)**

Лаврова Я.А., Чернятина О.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

mileme@mail.ru

Цель данной работы – оценка возможности гомоэпитаксии (автоэпитаксии) упорядоченных твердых растворов NiAl и Ni<sub>3</sub>Al. Методом молекулярной динамики проведено моделирование процесса роста пленок твердых растворов состава 50 ат. % Ni – 50 ат. % Al и 75 ат. % Ni – 25 ат. % Al на монокристаллических подложках упорядоченных твердых растворов того же состава.

Молекулярно-динамический процесс конденсации пленок моделировали последовательным нанесением атомов Ni и Al порциями заданного состава и дозой в 1 ML при случайном распределении атомов на подложке. После нанесения каждой порции проводили изотермические отжиги системы при температуре 600 K в течение  $2,25 \times 10^{-10}$  с, а по окончании роста пленки – дополнительный отжиг при температуре 1000 K в течение  $4,5 \times 10^{-10}$  с.

Установлено, что в процессе роста пленки первого состава на подложках (001) и (110) NiAl формируется упорядоченный твердый раствор NiAl со структурой типа CsCl, т.е. имеет место автоэпитаксия. В данной системе отсутствует перемешивание между атомами пленки и подложки, характерное для гетеросистем Ni/Pd [1], Cu/Ag [2] и CuPd/Pd [3].

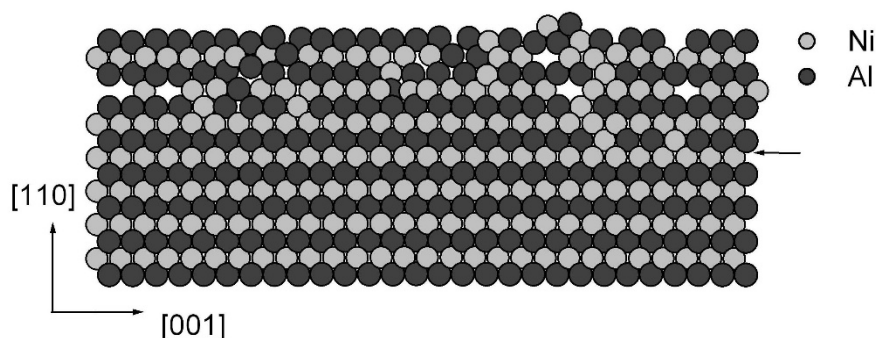


Рисунок 1 – Проекция плоскости  $(1\bar{1}0)$  системы NiAl/(110)NiAl по окончании роста пленки.  
Стрелкой показана граница пленка-подложка

Для второго состава характерно образование пленок неупорядоченного твердого раствора с ГЦК-решеткой, при этом уже с первого слоя происходит перемешивание между атомами конденсата и подложки, приводящее к увеличению концентрации Al в двух верхних слоях подложки, вследствие чего концентрация Ni в первых слоях возрастает до 79 ат. %. Концентрация Ni в объеме пленки составляет 76 ат. %. Таким образом, процесс автоэпитаксии не реализуется. Возможно, что нарушение автоэпитаксии вызвано обменным механизмом и изменением концентрации в зоне границы пленка – подложка..

Авторы благодарят научного руководителя к.ф.-м.н. Прижимова А.С. и академика РАН Иевлева В.М, а также д.ф.-м.н. Евтеева А.В. за предоставленную программу моделирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евтеев А.В., Иевлев В.М., Косилов А.Т., Прижиков А.С. ФММ, 2006, 101, 630-637.
2. Прижиков А.С., Иевлев В.М., Евтеев А.В. Конденсированные среды и межфазные границы, 2012, 14, 424-429.
3. Прижиков А.С., Иевлев В.М., Евтеев А.В. ФТТ, 2013, 55, 186-192.

### РАСЧЁТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лебедева И.И., Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А.

Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь, Россия

[yu-tsl@vandex.ru](mailto:yu-tsl@vandex.ru)

Одними из наиболее значительных сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов пористых материалов, при наличии жидких прослоек между частицами, являются капиллярные силы. Они возникают как в процессе получения дисперсных композиционных материалов, так и при их хранении, использовании и переработке. Величина сил зависит от различных свойств твёрдо- и жидкофазных компонентов, и окружающей среды, при этом их непосредственное исследование существенно затруднено из-за малых величин изучаемых объектов.

Целью работы являлось определение основных параметров частиц и окружающей среды, оказывающих значительное влияние на капиллярные силы взаимодействия частиц дисперсных компонентов пористых материалов.

Вследствие трудностей измерения капиллярных сил между дисперсными частицами для их исследований было использовано расчётное моделирование. В качестве расчётной ячейки были выбраны две частицы с формой сферы, конуса, плоскости и с прослойкой жидкости между ними, образуемой из жидких компонентов дисперсных композиций или из поглощённой порошками влаги из окружающей среды. В процессе исследований получены расчётные зависимости, применённые в дальнейшем, на основании результатов экспериментальных измерений капиллярных сил, в расчётном моделировании. Зависимости капиллярных сил ( $F_k$ ) от различных параметров при взаимодействии одинаковых сферических частиц приведены на рисунке 1, где  $\varphi_*$  – относительный объём жидкой прослойки ( $\varphi_*$ =объём прослойки/объём частиц).

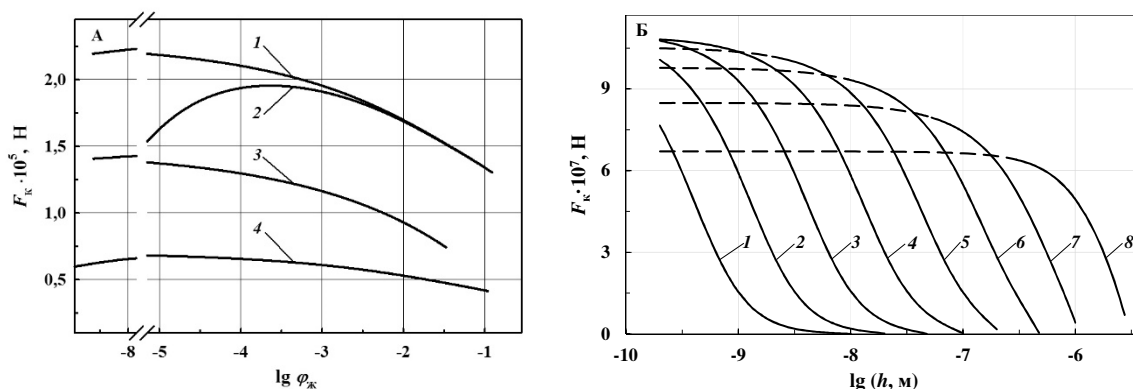


Рисунок 1 – Зависимости капиллярных сил от объёма прослойки (А) и от расстояния ( $h$ ) между частицами (Б). Размер частиц: 100 мкм (А), 5 мкм (Б). Расстояние  $h$ : 2 нм (1, 3, 4), 0,01 мкм (2). Угол смачивания:  $0^\circ$  (А - 1, 2, 4; Б),  $50^\circ$  (А - 3). Коэффициент поверхностного натяжения жидкости: 72,8 мН/м (А - 1-3; Б), 22,8 мН/м (А - 4). Объём  $\varphi_k$  (Б):  $1 \cdot 10^{-8}$  (1);  $1 \cdot 10^{-7}$  (2);  $1 \cdot 10^{-6}$  (3);  $1 \cdot 10^{-5}$  (4);  $1 \cdot 10^{-4}$  (5);  $1 \cdot 10^{-3}$  (6);  $1 \cdot 10^{-2}$  (7);  $1 \cdot 10^{-1}$  (8).

По результатам расчётного моделирования определено, что основными параметрами, влияющими на величину капиллярных сил, являются форма и размер частиц, расстояние между ними, тип «контакта» частиц. Менее значимыми параметрами являются угол смачивания частиц жидкостью и коэффициент поверхностного натяжения жидкости, характеризующие природу взаимодействующих компонентов пористых дисперсных композиций. Также определены предельные расстояния ( $h_{\max}$  и  $h_{\min}$ ) между частицами, не приводящие к разрушению жидких прослоек при сдвиге частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 14-03-00957\_a, № 14-03-96009\_p\_урал\_a.

### АНАЛИЗ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ С ПОВЕРХНЫМ ТРЕНИЕМ ПРИ ТРЕНИИ СКОЛЬЖЕНИЯ С РЕСУРСНЫМ СМАЗЫВАНИЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Леонов А.Ю.<sup>1</sup>, Релмасира К.Д.<sup>2</sup>, Маленко П.И.<sup>3</sup>

ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет», г. Тула, Россия

<sup>1</sup>leon13-23@mail.ru, <sup>2</sup>winnerclass@gmail.com, <sup>3</sup>malenko@tsu.tula.ru

Экспериментально установлено, что в процессе трения под действием температуры в поверхностных слоях сталей образуются вторичные структуры (ВС), фазовый состав которых отличается от исходного. Именно ВС и определяют в конечном счете эксплуатационные свойства пар трения. Определены причины трансформации фазового состава – это диффузионные процессы и полиморфные превращения, происходящие в поверхностных слоях.

К особенностям кинетики структурно-фазовых превращений следует отнести смещение кинетических кривых в сторону пониженных температур относительно стандартных диаграмм состояния и аномально высокую скорость диффузионного переноса в направлении к поверхности трения [1]. В результате моделирования нестационарного температурного процесса, происходящего в поверхностных слоях, установлено возникновение пульсирующих термических ударов (ТУ), определенной морфологией трущихся поверхностей и вызывающих высокие давления ( $p \leq 2 \cdot 10^{10}$  ГПа) [2]. Расчеты показали, что ТУ является причиной отмеченных аномалий кинетики структурно-фазовых превращений [2].

Металловедческие исследования, основанные на обработке экспериментальных данных и рассматривающих металлы в континуальном приближении, только подтверждают возможность наличия различных механизмов диффузии, но не доказывают их существование.

В этой связи возникла необходимость в анализе механизмов диффузии на атомном уровне, то есть на уровне кристаллических решеток (среда дискретная). При таком подходе возможно осуществлять моделирование диффузионных процессов. Один из наиболее распространенных методов моделирования – это метод молекулярной динамики (ММД). Реализация данного метода связана с наличием программного обеспечения, включающего и подпрограммы ввода кристаллических решеток, и разработки потенциалов парного взаимодействия (ППВ).

Молекулярно-динамические расчеты проводились с помощью стандартного пакета программ XMD, основные характеристики которого описаны в работе [3]. Данный пакет программ позволяет проводить расчеты с циклическими или свободными граничными условиями в приближении многочастичного потенциала EAM. Для выполнения исследований были построены новые ППВ – EAM с использованием основополагающих принципов, изложенных в работе [4].

Объектом исследования являлась теплостойкая сталь 25Х3М3НБЦА с низкотемпературным карбонитридным покрытием (процесс нитрирования). Данная сталь используется для изготовления узлов автоматики стрелково-пушечного вооружения, работающих в условиях трения скольжения с ресурсным смазыванием.

Износостойкие свойства данной стали определяются, прежде всего, фазовым составом покрытия – нитрированного слоя толщиной 10 ... 15 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал наличие в данном слое следующих фаз:  $\alpha$ -Fe (~40 %),  $Fe_3C$  (~15 %),  $\epsilon$ - $Fe_3N$  (~20 %),  $\gamma$ - $Fe_4N$  (~15 %),  $\epsilon$ - $Fe_3(CN)$  (~10 %). В результате испытаний на износ выявлено, что произошло кардинальное изменение фазового состава: полностью исчезли карбидные, нитридные и карбонитридная фазы и образовались фазы из ингредиентов окружающей среды (O, S) и подслоной зоны поверхности трения (Mo, Si, S).

Рассмотрим методику применения ММД на примере фазы FeSi. С помощью программы моделирования был сформирован кристаллит фазы FeSi из 1000 атомов (Fe – 500 атомов; Si – 500 атомов). При вводе в программу в результате воздействия на структуру в виде ТУ атомы вначале проходят фазу термического возбуждения, а затем происходит непосредственно диффузионный процесс. На рис. 1 представлены исходная структура фазы FeSi (рис. 1,а) и собственно диффузионные процессы (рис. 1,б) под действием ТУ.

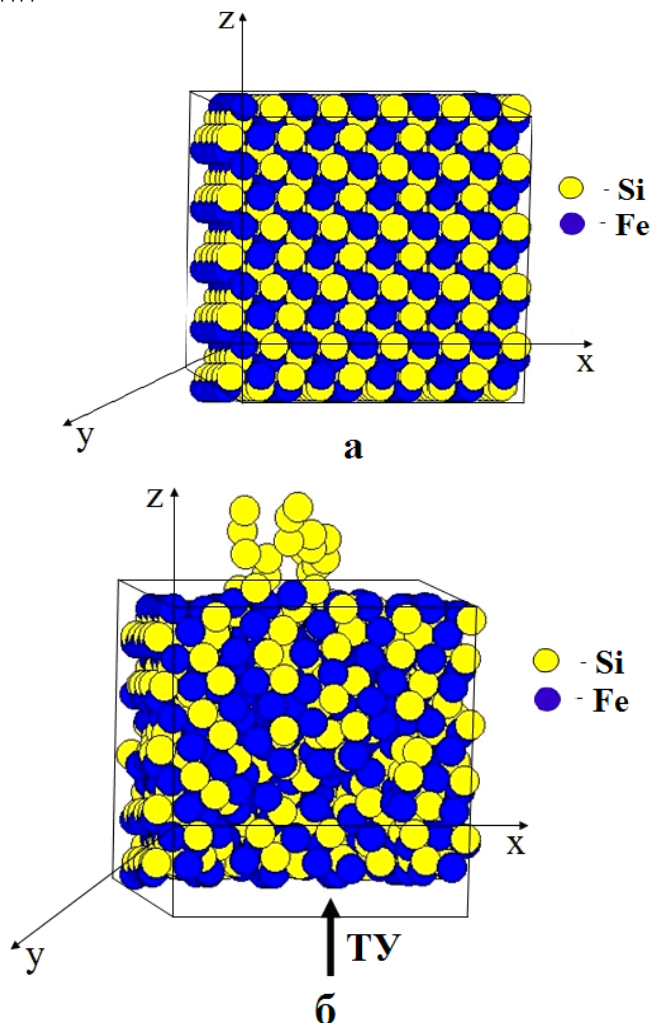


Рисунок 1 – Расположение атомов в кристалле решетки фазы Fe-Si  
( $T=800$  К,  $P=8,9$  ГПа,  $n=1000$  атомов):

а – исходное состояние; б – диффузия Fe и Si

Первоначально атомы Si перемещаются более активно, чем атомы Fe (рис. 1,б). При этом происходит как выход атомов Si из кристаллита в окружающую среду, так и их скопление непосредственно у поверхности трения. В дальнейшем атомы Si полностью покидают кристаллическую решетку. Из представленной схемы очевидно, что механизм диффузии является кооперативным (эстафетным), когда одновременно диффундирует большое количество атомов ( $n > 30$ ) и возможны их столкновения. Следовательно, можно утверждать, что отсутствует доминирующее влияние вакансионного механизма. Результаты расчетов показали, что коэффициенты диффузии находятся в диапазоне  $D = 10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , что соответствует экспериментальным данным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маленко П.И., Зеленко В.К., Левин Д.М. Температурные поля и эксплуатационные свойства пар трения скольжения со смазочным материалом / под ред. Ю.Н. Дроздова. М.: Машиностроение, 2011, 239 с.
2. Дроздов Ю.Н., Маленко П.И. Трение и износ, 2014, 35, №1, 87-98.
3. Rifkin J. XMD Molecular Dynamics Program [Electronic resource] // University of Connecticut, Center for Materials Simulation, Storrs, CT, 2002. 104 P. URL: <http://xmd.SourceForge.net/> (accessed: 18.02.2011).
4. Baskes M.I. Physical Review B, 1992, 46, №5, 2727-2742.

### МЕТОДЫ УСКОРЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ НА ГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОРАХ

Лихачев И.В., Балабаев Н.К.

Институт математических проблем биологии РАН, г. Пушкино, Россия

ilya\_lihachev@mail.ru

В настоящее время существуют потребности в проведении численных молекулярно-динамических экспериментов с полноатомными макромолекулярными моделями, содержащими сотни тысяч атомов.

В основе метода молекулярной динамики (МД) лежит численное интегрирование классических уравнений движения Ньютона для совокупности взаимодействующих частиц, представляющих молекулярную систему. Большая часть машинного времени на каждом шаге численного интегрирования уходит на вычисление межмолекулярных сил. Силы, действующие на атомы, включают вклады от валентных связей, валентных углов, торсионных углов; ван-дер-ваальсовых и кулоновских взаимодействий. Первые три слагаемых (валентные взаимодействия) имеют линейную сложность от числа атомов. Невалентные взаимодействия (ван-дер-ваальсовые и кулоновские силы) в общем случае включают вклады от всех пар валентно не связанных частиц, поэтому сложность их вычисления зависит квадратично от числа частиц.

При моделировании конденсированных молекулярных систем в большом числе случаев существенный вклад в невалентные взаимодействия вносят лишь частицы из ближайшего окружения. Взаимодействиями пар частиц, отстоящих друг от друга на расстояние, превышающее некоторую критическую величину (радиус взаимодействия), можно пренебречь. Это обстоятельство может быть использовано для снижения вычислительной сложности задачи.

Были разработаны два разных алгоритма существенно снижающих вычислительную сложность задачи. Первый из них – алгоритм Верле составления списка пар взаимодействующих атомов. Другой – алгоритм сканирования по пространству. В данной работе обсуждается ресурсоемкость этих алгоритмов и их переносимость с центральных на графические процессоры компании NVIDIA с платформой параллельных вычислений CUDA..

В алгоритме составления списков Верле для каждого атома строится массив всех соседей, попадающих в радиус его взаимодействия. Задача составления такого списка носит квадратичную сложность. Трудоемкость составления списка снижается до линейной при применении графических процессоров (при достаточном количестве числа процессоров). Текущая реализация алгоритма исполнена путем составления рваных массивов. Для дополнительной экономии ресурсов в алгоритме Верле при составлении списков пар атомов радиус взаимодействия можно несколько увеличить, тогда можно его запускать не на каждом шаге численного интегрирования, а только тогда, когда атомы существенно меняют свои положения. На промежуточных шагах проводится дополнительная проверка, трудоемкость которой линейна. Существенным недостатком алгоритма является необходимость выделения большого объема оперативной памяти. В худшем случае рост объема памяти от количества частиц носит квадратичную зависимость. В лучшем случае, рассчитывается по формуле:

$N \cdot (\text{число\_соседей} + 2) \cdot 4$ , где  $N$  – количество атомов системы. Помимо этого, для кулоновской силы и для ван-дер-ваальсового взаимодействия необходимо составлять разные списки Верле ввиду различия их радиусов взаимодействия. После составления списка взаимодействующих атомов запускается алгоритм нахождения сил, действующих на каждый атом. Причем, эти силы могут вычисляться параллельно. При реализации на графическом процессоре, вычисления для каждого атома проводятся на отдельном ядре графического процессора.

Алгоритм сканирования по пространству включает разделение расчетной ячейки – минимального параллелепипеда, в который помещается моделируемый объект – на решетку элементарных ячеек, размером много меньше расчетной ячейки. Каждая элементарная ячейка может содержать один или несколько атомов, либо быть пустой. Структура хранения информации о взаимодействующих атомах в алгоритме сканирования по пространству выполняется в виде присоединенных списков (программный комплекс моделирования молекулярной динамики PUMA для центральных процессоров), либо в виде рваных массивов (программный комплекс моделирования молекулярной динамики PUMA-CUDA для гетерогенных сред). Составление такого массива производится на каждом шаге численного интегрирования, что не увеличивает вычислительной сложности задачи ввиду линейной зависимости трудоемкости от числа атомов. При реализации алгоритма вычисления сил на центральном процессоре рассматривается текущая элементарная ячейка, определяются расположенные в ней атомы. Далее рассчитывается взаимодействие этих атомов друг с другом, а также с атомами, расположенными в ближайших ячейках. При этом все ячейки могут рассчитываться независимо друг от друга, параллельно. При реализации алгоритма на графическом процессоре рассматривается каждый атом в отдельном вычислительном потоке. Для данного атома определяется номер его ячейки, далее рассчитывается взаимодействие этого атома с другими атомами в этой и в соседних ячейках. Для кулоновского и ван-дер-ваальсового взаимодействия составляется только одна структура расположения атомов в элементарных ячейках. Вне зависимости от реализации, алгоритм обладает линейными требованиями к объемам выделяемой памяти.

Исследование переносимости методов ускорения моделирования молекулярной динамики проведено в рамках создания массивно-параллельного программного комплекса моделирования молекулярной динамики в гетерогенных вычислительных средах (центральный процессор плюс графический процессор) PUMA-CUDA, разрабатываемого в Лаборатории молекулярной динамики Института математических проблем биологии РАН.

Использование гетерогенных вычислительных сред требует создания специальных высоко распараллеленных алгоритмов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lemak A.S., Balabaev N.K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution by collisional dynamics method. // J Comp Chem. 1996. № 17. P. 1685-95.
2. Lemak A.S., Balabaev N.K. A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics // Mol Simul. 1995. № 15. P. 223-31.
3. Лемак, Балабаев Н.К. Ж. физ. химии, 2006, 80, 1625-1632.

### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ (U,Pu)N

Лукоянов А.В.<sup>(1),(2)</sup>, Анисимов В.И.<sup>(1),(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Институт физики металлов УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, Россия

<sup>(2)</sup>Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, Россия

lukoyanov@imp.uran.ru, via@imp.uran.ru

В работе проведено моделирование электронной структуры и магнитных свойств соединения (U, Pu)N в широком интервале нестехиометрии по составу. Теоретические расчеты для различных химических составов выполнены в рамках метода LDA+U+SO. Данный метод основан на теории функционала плотности DFT, в рамках приближения локальной электронной плотности LDA с поправками на сильное электрон-электронное и спин-орбитальное взаимодействия. Величины хундовских параметров обменного взаимодействия  $J$  были выбраны как 0.48 эВ для U и Pu ионов, как они были вычислены для UN и PuN. Величины параметров прямого кулоновского взаимодействия  $U$  для U и Pu ионов были получены из условия совпадения равновесного объема ячейки и экспериментальных данных: для урана  $U = 2.2$  эВ, для плутония  $U = 1.6$  эВ. Как

ранее было показано для UN и PuN, исследование актиноидных систем, включая  $Pu_xU_yN_z$ , осложняется присутствием в 5f оболочке актиноидных ионов сильного спин-орбитального взаимодействия, сопоставимого по величине с обменным кулоновским взаимодействием. Конкуренция этих взаимодействий приводит к реализации промежуточного типа связи.

Расчетные плотности электронных состояний  $Pu_xU_yN_z$  показывают сильное спин-орбитальное расщепления 5f зоны плутония на почти полностью располагающуюся ниже уровня Ферми и содержащую мощный пик на уровне Ферми, для полного момента  $j = 5/2$ , и подзону с  $j = 7/2$ , практически незаполненную. Рассчитанные спектры плутониевых парциальных состояний близки к фотоэмиссионным спектрам PuN: в заполненной части состояний PuN выделяется острый пик на уровне Ферми и пики на 0.85 и 0.5 эВ, а также 1.4 эВ относительно уровня Ферми. Вычисленные парциальные плотности состояний урана также характеризуются сильным разделением  $j = 5/2$  и  $7/2$  подзон с заполнением подзоны  $j=5/2$  симметрии, располагающейся до 2 эВ ниже энергии Ферми, аналогично фотоэмиссионным спектрам в объемном случае.

Полученные данные могут в дальнейшем использоваться для учета влияния различных дефектов кристаллической структуры и состава в нитридных материалах, в частности, искажений кристаллической структуры в наноструктурных образцах на их свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке СП-226.2015.2, РФФИ 13-02-00256а.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОСТИ БИОКОМПОЗИТОВ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

В.А.Микушина, Ю.Н.Сидоренко

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,

г. Томск, Россия

mikushina\_93@mail.ru, sid@strelka.tfu.ru

В настоящее время одной из актуальных задач материаловедения является разработка технологий проектирования и создания новых материалов для использования в хирургической медицине. Такие материалы находят применение в качестве «заменителей» поврежденных или разрушенных фрагментов костных тканей человека в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и т. д. Ключевым требованием к таким материалам является их биологическая совместимость с живыми тканями организма человека. Одним из перспективных классов таких материалов является высокопористая керамика на основе диоксида циркония [1, 2]. Наличие развитой системы пор и соединяющих их каналов дает возможность живым тканям организма человека «прорасти» внутрь керамического изделия. При этом в порах идет постепенное образование твердых костных тканей. Таким образом, можно говорить об образовании с течением времени специфического материала (биокомпозита), матрицей которого является керамика, а наполнителем – биологические ткани живого организма.

Построение компьютерных моделей таких материалов требует решения вопроса о степени влияния разных элементов структуры пористости (поры, соединительные каналы), а также их геометрических характеристик на результаты моделирования. Целью работы является исследование влияния учета (либо неучета) наличия соединительных каналов в структуре пористости биокомпозита на результаты моделирования его механических свойств.

Исследования проводились для биокомпозита «кортикальная кость –  $ZrO_2$ ». Структура пористости биокомпозита описывается при помощи геометрической модели. Модель строится на основе представлений о хаотическом характере распределения пор в объеме материала. Рассмотрены два подхода к построению такой модели: в первом случае модель включает только поры, во втором – как поры, так и соединяющие их каналы. Каналы при построении геометрической модели представлены дискретными элементами, размеры которых существенно меньше пор. Объемная доля пор составляет 32%, объемное содержание каналов во второй модели 8% (таким образом, полная величина пористости во втором случае равна 40%). Для обеих моделей вычислялись эффективные значения модуля упругости биокомпозита. Задача решалась с использованием многоуровневой вычислительной модели [3]. Результаты моделирования показали, что учет наличия каналов приводит к существенному (практически на 30%) снижению эффективного значения модуля упругости материала, что указывает на необходимость учета всех элементов структуры пористости биокомпозита при построении его вычислительной модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Канюков В.Н. Материалы для современной медицины: Учебное пособие. / В.Н. Канюков А.Д.Стрекаловская, В.И.Килькинов – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 113 с.
2. Буякова С.П. Структура, фазовый состав и механическое поведение керамики на основе диоксида циркония / С.П. Буякова, С.Н. Кульков, В.И. Масловский // Вестник ТГУ. – 2003. – Вып. 13. – С. 61-87.
3. Советова Ю.В. Многоуровневый подход к определению эффективных свойств композита с учетом повреждаемости / Ю.В. Советова, Ю.Н. Сидоренко, В.А. Скрипняк // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 59-65.

**ПРИМЕНЕНИЕ J-ИНТЕГРАЛА К ВЫЧИСЛЕНИЮ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ В КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ ТЕОРИИ ТРЕЩИН**

Нифагин В.А.<sup>1</sup>, Гундина М.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

vladnifagin@bsu.by, maryanatolevna@mail.ru

В теории прочности (линейной и нелинейной) знание напряженно-деформированного состояния упругого или упругопластического тела недостаточно. Требуется нахождение критериев прочности, на основе которых устанавливается момент исчерпания несущей способности материала в точке или тела в целом. Такого рода критерии упругопластического разрушения или критерии начала распространения трещины не вытекают из разрешающих уравнений механики сплошных сред. Это дополнительное краевое условие.

В работах Райса, Черепанова [1,2] было показано, что величина силы сопротивления раскрытию трещины при определенных предположениях может быть представлена в виде некоторого интеграла по пути, не зависящего от этого пути.

Рассмотрим упругопластическую задачу о стационарно распространяющейся линейной трещине. Положим, что в нем имеется двумерное деформационное поле, все компоненты которого определяются только двумя декартовыми координатами. Заметим, что необходимо учитывать характерные особенности, связанные с сингулярностью градиентов перемещений и напряжений, а также с потенциалом деформаций для сред с неголономными уравнениями состояния.

Дифференциал энергии, приходящейся на единицу объема тела, называемой объемной плотностью упругой энергии, равен  $\delta U_0 = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \delta \epsilon_{ij}$ , где  $\sigma_{ij}$ ,  $\epsilon_{ij}$  -- компоненты напряжений и деформаций. Вследствие инвариантности вектора потока следующая величина не зависит от того, где проведен контур, отхватывающий вершину трещины:

$$J = \int_{\Gamma} ((U_0 + \frac{1}{2} \rho \cdot \dot{l} \cdot u_{i,x_1} u_{i,x_1}) n_1 - \sigma_{ij} n_j u_{i,x_1}) d\zeta, \quad (1)$$

здесь  $u_{i,x_1} = \frac{\partial u_i}{\partial x_1}$ ,  $\dot{l}$  скорость распространения трещины.

Рассмотрим замкнутый контур  $\Gamma$  (рис.2), окружающий вершину трещины, в виде кривой, начинающийся на нижней плоской части поверхности трещины и кончающийся на верхней ее части. Кривая обходится в положительном направлении.

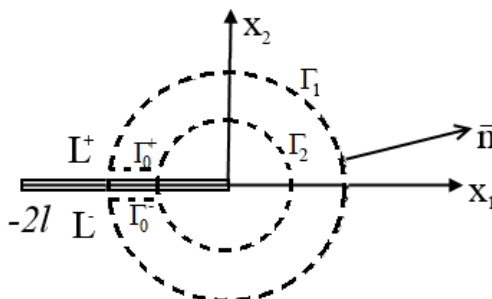


Рисунок 1 – Контур, окружающий вершину трещины



Заметим, что  $J$ -интеграл не зависит от выбора  $\Gamma$ . Интеграл (1) позволяет сформулировать условие распространения трещин.

Используя общую теорию сингулярностей и обобщая энергетический инвариант в форме (1) на случай упругопластической задачи о распространении стационарной трещины отметим, что если удельная работа разрушения  $\gamma$  положительна, то уравнение  $J = 2\gamma$  является условием стационарного роста упругопластической трещины, т.е. энергетическим критерием. При этом  $\gamma = const$ .

При продвижении трещины на величину  $\Delta l$ , конфигурация контура у вершины трещины не меняется. В результате изменения длины трещины на  $\Delta l$  изменяется потенциальная энергия (диссипация) и  $J = -\frac{\partial \Pi}{\partial l}$ .

Асимптотические решения краевых задач теории трещин в нелинейной постановке, обладают значительной степенью произвола. Даже в случае задачи о неподвижной упругопластической трещине главный член разложения в окрестности вершины имеет наряду с неопределенным множителем и неизвестный показатель сингулярности, а для продвигающейся трещины число характерных параметров может еще увеличиваться.

Известно, что интеграл по замкнутому контуру для функции, удовлетворяющей условиям теоремы Коши, равен нулю:  $J = \int_{\Gamma} ((E + \frac{1}{2} \rho l^2 u_{i,x_1} u_{i,x_1}) n_1 - \sigma_{ij} n_j u_{i,x_1}) d\Gamma$ . Из этого уравнения получим соотношение для нахождения  $\lambda_0$ , используя разложения через функцию напряжений.

Сделаем предположение, что пластическая область полностью окружает вершину трещины, при отсутствии зоны разгрузки запишем члены, входящие в соотношение  $J$ -интеграла:

$$J = J_1 + J_2 - J_3, \quad \text{где}$$

$$J_1 = \int_{\Gamma \cup \Gamma_1} U_0 \cdot n_1 d\Gamma = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} -((\sigma_{rr} \cdot \varepsilon_{rr} + \sigma_{\varphi\varphi} \cdot \varepsilon_{\varphi\varphi} + \sigma_{r\varphi} \cdot \varepsilon_{r\varphi})) \cdot r \cdot \sin \varphi d\varphi.$$

Представляя компоненты вектора приращений в виде:

$$u_r(r, \varphi) = U_0(\varphi) r^{\lambda_0}; \quad u_{\varphi}(r, \varphi) = V_0(\varphi) r^{\lambda_0}.$$

Тогда остальные интегралы примут вид:

$$J_2 = -\frac{1}{2} \rho l \int_0^{2\pi} ((u_{r,r} \cos \varphi - u_{r,\varphi} \cdot \frac{\sin \varphi}{r})^2 + (-u_{\varphi,\varphi} \sin \varphi + r \cdot u_{\varphi,r} \cos \varphi + u_{\varphi} \cos \varphi)^2) \cdot r \cdot \sin \varphi d\varphi,$$

$$J_3 = \int_0^{2\pi} -((\sigma_{11} (-u_{r,\varphi} \cdot \frac{\sin \varphi}{r} + u_{r,r} \cos \varphi) + \sigma_{21} (-u_{\varphi,\varphi} \sin \varphi + r \cdot u_{\varphi,r} \cos \varphi + u_{\varphi} \cos \varphi)) \cdot r \cdot \sin \varphi d\varphi + \\ + \int_0^{2\pi} (\sigma_{12} (-u_{r,\varphi} \cdot \frac{\sin \varphi}{r} + u_{r,r} \cos \varphi) + \sigma_{22} (-u_{\varphi,\varphi} \sin \varphi + r \cdot u_{\varphi,r} \cos \varphi + u_{\varphi} \cos \varphi)) \cdot r \cdot \cos \varphi d\varphi.$$

Для стали 12X18H9T найдены следующие значения для  $\lambda_0$ . Для случая плоской деформации  $\lambda_0 = 1,668$ , для случая плоского напряженного состояния  $\lambda_0 = 1,762$ , эти значения близки к тем, которые найдены численно при вычислении  $J$ -интеграла в случае плоской деформации, что согласуется с найденными значениями для трещины нормального отрыва в [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Черепанов Г. П. О распространении трещин в сплошной среде // Прикл. матем. и механика. 1967. Т. 31. Вып. 3. С. 476-488.

2. Rice J. R. A Path Independent Integral and the Approximate Analysis of Strain Concentration by Notches and Cracks// Trans. ASME. J. Appl. Mech. 1968. No. 35. P. 379-386.
3. Нифагин В.А., Гундина М.А. Квазистатический стационарный рост упругопластической трещины // Вестник СамГУ. – 2014. --№ 7. – С. 85-95.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕКСТУРЫ НА АНИЗОТРОПИЮ СТАТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА14**

Нугманов Д.Р., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

Dnugmanov@imsp.ru

Один из наиболее распространенных методов повышения прочности металлических материалов основан на измельчении их зерен как на стадии изготовления слитка, так и его последующей термомеханической обработки. Для многих металлов и сплавов экспериментально показано, что наблюдаемое при этом увеличение прочности хорошо описывается уравнениями типа соотношения Холла-Петча, при измельчении-зерен как в области крупных (сотни микрон), так и суб-микро- и наноразмерных зерен. Также установлено, что прочность поликристаллов с низкой симметрией решетки и малым числом активных систем скольжения (например, металлов и сплавов с гексагональной плотноупакованной решеткой), может изменяться разнонаправленно с уменьшением размера зерна и демонстрировать значительную ориентационную зависимость, зачастую обусловленную формированием острой кристаллографической текстуры.

Для предварительной оценки изменений прочности в процессе обработки анизотропных поликристаллов все чаще применяется компьютерное моделирование. Так, например, в [1,2] рекомендуют определять действующие напряжения течения на основе проведения расчетов с использованием самосогласованной модели вязкопластического течения, учитывающей изменения исходной текстуры и характеристики деформационных мод, определяющие активность действующих систем скольжения в каждый момент времени.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований и компьютерного моделирования влияния текстуры на анизотропию параметров статической прочности сплава МА14 (Mg-5,8Zn-0,65Zr %, вес), подвергнутого всесторонней изотермической ковке и последующей изотермической прокатке с целью максимального измельчения и достижения однородного распределения зеренной структуры и частиц вторых фаз. Компьютерное моделирование одноосного растяжения проводили с помощью программного пакета VPSCM5 (R.A. Lebensohn, C.N. Tomé) с использованием модели деформационного упрочнения Voce. Исходными данными служили результаты аттестации кристаллографической текстуры методами PCA и СЭМ-EBSD, а также результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре образцов, вырезанных в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Обсуждается природа влияния кристаллографической текстуры на уровень и анизотропию статической прочности сплава в состояниях до и после прокатки. Показана связь между изменением активности систем скольжения в процессе обработки сплава и интенсивностью и типом формирующейся текстуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R.A. Lebensohn, C.N. Tomé. A self-consistent anisotropic approach for the simulation of plastic deformation and texture development of polycrystals - Application to zirconium alloys. Acta met.et mat., 1993, 41, 2611-2624,
2. Beyerlein, I.J. Texture evolution in equal-channel angular extrusion. Progr. Mat. Sci., 2009, 54, 427-510.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗ $Ti_5Si_3H_x$ ИЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Полетаев Д.О.

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» Белгородского государственного национального исследовательского университета, г. Белгород, Россия  
[darken\\_rhal@mail.ru](mailto:darken_rhal@mail.ru)

Титановые сплавы, содержащие даже небольшие количества кремния, обладают повышенной коррозионной стойкостью и лучшими механическими характеристиками по сравнению с технически чистым титаном. Применение легированных кремнием титановых сплавов в коррозионных средах может быть причиной проникновения и накопления в них водорода, который, обладая низкой растворимостью в матрице  $\alpha$ -Ti, перераспределяется между твердым раствором, дефектами структуры, вторичными фазами или выделяется в виде гидридов, вызывая охрупчивание материала. Соединение  $Ti_5Si_3$  является термодинамически наиболее стабильной вторичной фазой, выделяющейся в матрице  $\alpha$ -Ti при низких концентрациях кремния в диапазоне температур от 0 К до температуры полиморфного превращения  $\alpha/\beta$  в титане [1]. В настоящий момент в литературе содержится мало сведений о возможностях накапливания водорода фазой  $Ti_5Si_3$  и о термодинамических характеристиках образования фаз  $Ti_5Si_3H_x$  из твердого раствора кремния и водорода в  $\alpha$ -Ti.

В данной работе в рамках теории функционала зарядовой плотности впервые рассчитаны энергии образования фаз  $Ti_5Si_3H_x$  из твердого раствора и теплоты реакций  $Ti_5Si_3 + xH^{sol} \rightarrow Ti_5Si_3H_x$ , где  $H^{sol}$  - растворенный в матрице  $\alpha$ -Ti водород, отражающие энергетическую выгодность накапливания водорода фазой  $Ti_5Si_3$ . Расчеты проводились при  $T=0$  К в программном пакете ABINIT [2] с использованием PAW-потенциалов (Projector augmented-wave) для титана, кремния и водорода и GGA (generalized gradient approximation) приближения для обменно-корреляционной энергии. Наборы k-точек в зоне Бриллюэна и условие обрезания плосковолнового базиса (параметр  $ecut=700$  эВ в пакете ABINIT) подбирались так, чтобы ошибка в расчете полной энергии не превышала 1 мэВ/атом. Полные энергии фаз  $Ti_5Si_3H_x$  рассчитывались для разных конфигураций атомов водорода в порах кристаллической решетки соединения  $Ti_5Si_3$ . Нами рассматривались фазы  $Ti_5Si_3H_1$ ,  $Ti_5Si_3H_6$  и  $Ti_5Si_3H_7$  с атомами водорода, находящимися в положениях  $2b(0,0,0)$ ,  $4c(1/3,2/3,1/4)$ ,  $6f(1/2,0,0)$  и  $12i(0.192,0.384,0.5)$  пространственной группы симметрии № 193 ( $P6_3/mcm$ ).

Результаты расчетов показали, что водороду энергетически выгодно переходить из твердого раствора в фазу  $Ti_5Si_3$ , образуя при этом соединение  $Ti_5Si_3H_1$ , в котором атомы водорода находятся в положениях  $2b(0,0,0)$ , что согласуется с экспериментом [3]. Переход атомов водорода из твердого раствора в соединения  $Ti_5Si_3H_6$  и  $Ti_5Si_3H_7$  не является энергетически выгодным.

Рассчитанные энергии образования фаз  $Ti_5Si_3H_x$  из твердого раствора кремния и водорода в  $\alpha$ -Ti могут быть использованы для подгонки термодинамических функций, требуемых при построении фазовых диаграмм титановых сплавов, содержащих кремний и водород.

### Выражение благодарности

Автор выражает благодарность доктору физико-математических наук Липницкому Алексею Геннадьевичу и кандидату физико-математических наук Аксену Дмитрию Александровичу за помощь в подготовке и проведении расчетов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Poletaev D.O. et al. // Comput. Mater. Sci. 2014. Vol. 95. P. 456–463.
2. Gonze X. et al. // Comput. Mater. Sci. 2002. Vol. 25, № 3. P. 478–492.
3. Kajitani T. et al. // Trans. Japan Inst. Met. 1986. Vol. 27, № 9. P. 639–647.

## **КРИТЕРИЙ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ТИПА ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИТА НА МЕЗОУРОВНЕ.**

Рикун Ю. А., Сидоренко Ю. Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия  
yulirik93@mail.ru

В настоящее время в качестве конструкционных материалов все более широкое применение находят композиты. Использование этих материалов во многом обусловлено присущими им уникальными возможностями по формированию и управлению их механическими и функциональными свойствами. Одной из ключевых механических характеристик композитов как конструкционных материалов является их прочность. В настоящее время активно развиваются многоуровневые подходы к описанию и моделированию процессов, сопровождающих деформирование композитов, в частности, такие подходы применимы и к оценке прочностных свойств этих материалов. Одной из актуальных задач в связи с этим является разработка методов прогнозирования прочностных свойств композитов для разных структурных уровней.

Целью работы является разработка методики использования критерия прочности перколяционного типа для оценки состояния материала на мезоскопическом масштабном уровне для случаев, когда повреждения имеют пространственный характер. Объектом исследования является объем материала, размеры которого значительно больше молекулярных размеров, но при этом значительно меньше типичных размеров изделий из композитов. Подобная оценка дает возможность исследовать локальное состояние материала, непосредственно предшествующее макроскопическому разрушению изделия.

Для решения задачи расчета параметров напряженно-деформированного состояния композита применяется метод конечных элементов [1]. Точки интегрирования конечных элементов используются в качестве узлов решеточной модели объема [2]. Между узлами решетки устанавливаются связи на основе принципа пространственной близости. Каждому узлу решеточной модели на основе анализа напряженно-деформированного состояния соответствующей ему точки интегрирования приписывается одно из двух возможных состояний: «исходное» или «поврежденное». Состояния узлов могут изменяться в процессе пошагового возрастания внешних нагрузок. Полученная решеточная модель на каждом шаге по нагрузке используется для решения задачи о перколяции «поврежденного» состояния [2]. Алгоритм предусматривает введение дополнительных («контрольных») узлов на противоположных сторонах моделируемого объема материала и поиск пути от одного «контрольного» узла до другого, парного ему, по узлам решетки, находящимся в «поврежденном» состоянии. Обнаружение такого пути позволяет утверждать, что в объеме имеется соединительный кластер «поврежденных» узлов решетки. Наличие такого кластера принимается в качестве признака перехода всего объема в «поврежденное» состояние. В рамках решения задачи о прочности композита такой переход может рассматриваться как признак локального разрушения материала.

Изложенный алгоритм может служить основой для реализации многоуровневых численных методик исследования новых материалов, основанных на статистическом исследовании их локальных свойств [3].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов / перевод с англ. А. А. Шестакова; под. ред. Б. Е. Победри. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
2. Тарасевич Ю. Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы : учеб. пособ. / Ю. Ю. Тарасевич. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 112 с.
3. Советова Ю. В. Многоуровневый подход к определению эффективных свойств композита с учетом повреждаемости / Ю. В. Советова, Ю. Н. Сидоренко, В. А. Скрипняк // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т. 16, №5. – С. 59-65.

## ДИНАМИКА И ТОПОЛОГИЯ РИНКЛОНОВ В ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТАХ

Сергеев С. Н., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В.  
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия  
[semen@inspru](mailto:semen@inspru)

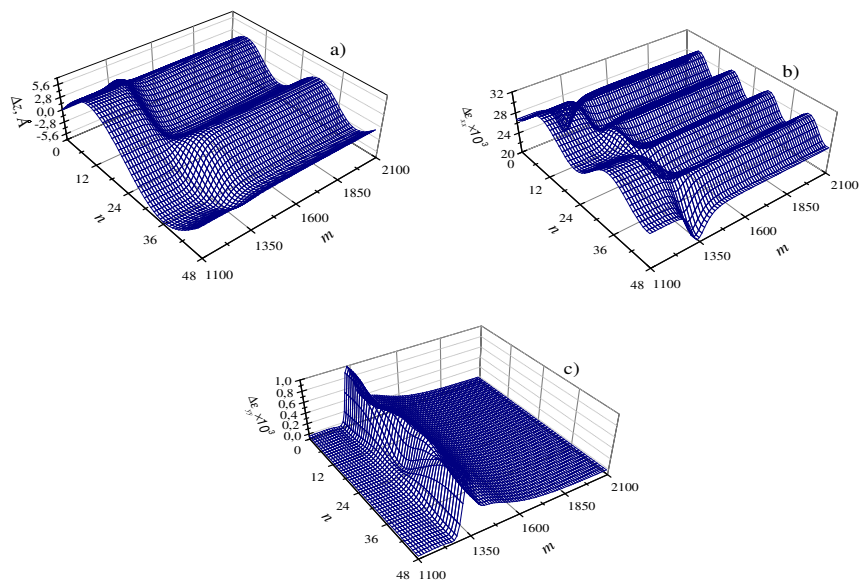
Графен представляет собой двумерный материал в виде моноатомного слоя углерода, значительное влияние на геометрию и свойства которого может оказывать приложение упругой деформации [1-2]. Коробление тонких пленок и мембран довольно часто наблюдается в природе. Формирование морщин и складок, возникающих под действием внешних факторов, приводит к значительным изменениям свойств материала. Одно- или двумерные морщины могут сильно влиять на электронные свойства графена, создавать магнитные поля и изменять локальные потенциалы для различных атомов. Более того, смятые графеновые чешуйки, которые можно охарактеризовать различным распределением морщин и складок, являются важным структурным элементом трехмерных углеродных наноматериалов с преобладающей  $sp^2$  химической связью [3-4].

Графен теряет свою плоскую форму вследствие влияния различных факторов, таких как однородное сжатие, взаимодействие с подложкой, действие внутренних или термических напряжений, термофлуктуации.

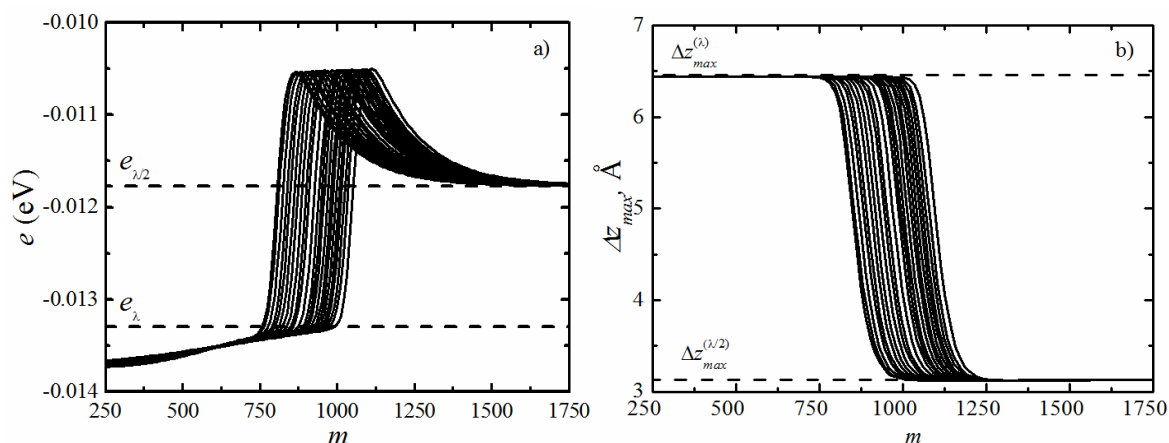
Тот факт, что плотность потенциальной энергии листа графена снижается при увеличении длины волны морщин [5], обуславливает энергетическую выгоду объединения нескольких морщин в одну вдаль от закрепленных краев и возникновение иерархии одномерных морщин с различной длиной волны. Ранее проведенные исследования показали, что иерархические структуры в графеновых чешуйках могут быть описаны достаточно хорошо степенным законом с показателем 0.5 зависимости средней длины волны морщин от расстояния до закрепленного края [5]. Понятие ринклона (wrinklon) как локализованной зоны, где имеет место слияние нескольких морщин в одну, было впервые введено авторами [6]. В этой же работе было показано, что иерархия ринклонов, самопроизвольно возникающих в двумерном материале с закрепленным краем, является самоподобной.

Изучение ринклонов в динамике также представляет интерес. Движение отдельного изолированного ринклона вида  $\lambda \rightarrow \lambda/2$  было рассмотрено в работе [7]. Ринклон, показанный на рис. 1 (а), движется в сторону морщин с меньшей длиной волны, поскольку они имеют более высокую плотность потенциальной энергии [5-7]. Приращения упругих деформаций  $\Delta \varepsilon_{xx}$  и  $\Delta \varepsilon_{yy}$  как функции номера элементарной ячейки  $(m, n)$  показаны на рис. 1 (b) и (c), соответственно. Как видно из рисунков,  $\Delta \varepsilon_{xx}$  демонстрируют значения на порядок выше  $\Delta \varepsilon_{yy}$ . При этом, с удалением от ринклона значения  $\Delta \varepsilon_{yy}$  уменьшаются до 0. График  $\Delta \varepsilon_{xx}(m, n)$  демонстрирует волновой характер, соответствующий форме и длине волны заданных морщин.

На рис. 2, показана (а) зависимость максимального прогиба наноленты и (б) плотность потенциальной энергии наноленты как функции координаты вдоль длины наноленты, в различные моменты времени. Горизонтальные линии на (а) и (б) дают соответствующие величины для идеальных морщин с одной и двумя длинами волн на ширину наноленты. Ввиду влияния неточности начальных условий энергетический уровень длинноволновой части ринклона на начальном этапе ниже соответствующего уровня отдельной морщины с аналогичной амплитудой. С течением времени, по мере выхода ринклона на стационарный профиль, уровень плотности энергии ринклона асимптотически приближается к соответствующему значению плотности энергии.



**Рис. 1.** (а) Профиль движущегося ринксона в графеновой наноленте, подвергнутой деформации  $\epsilon_{xx}=-0.08$ ,  $\epsilon_{yy}=0.1$ . Приращения упругих деформаций (б)  $\Delta\epsilon_{xx}$  и (с)  $\Delta\epsilon_{yy}$ , вызванных наличием ринксона [7].



**Рис. 2.** (а) Временная эволюция плотности энергии ринксона  $e(m)$ , где  $m$  - номер элементарной ячейки вдоль оси  $x$ . (б) Временная эволюция профиля ринксона, представленная зависимостью  $Z_{max}(m)$ . Горизонтальные пунктирные линии показывают значения исследуемых величин для нанолент с шириной  $\lambda$  и  $\lambda/2$  [7].

Таким образом, показано, что при стыковке одномерных морщин с двумя различными значениями длины волны  $\lambda$ , наблюдается движение переходной области (ринксона) в сторону коротковолновой части, что приводит к увеличению области с большей длиной волны морщин и снижению полной потенциальной энергии системы. При наличии вязкого трения в системе ринклон движется равномерно, сохраняя во времени свои геометрические параметры, и может рассматриваться как топологический солитон.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (грант МК-5283.2015.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзникова Е.А., Савин А.В., Баимова Ю.А., Дмитриев С.В., Мулюков Р.Р. Письма в ЖЭТФ, 2012, 96, 238-242.
2. Баимова Ю.А., Савин А.В. Письма о материалах, 2011, 1, № 3, 171-175.
3. Корзникова Е.А., Дмитриев С.В., Письма в ЖЭТФ, 2014, 100, 201- 206.
4. Baimova J., Liu B., Zhou K., Letters on Materials, 2014, 4, 3, 96-99.
5. Корзникова Е.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2014, 11, 1, 22-25.
6. Vandeparre H., Pineirua M., Brau F. et al., Phys. Rev. Lett., 2011, 106, 224301.
7. Korznikova E.A., Dmitriev S.V., J. Phys. D: Appl. Phys, 2014, 47, 345307.

**ПОСТРОЕНИЕ МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ZR-Nb**

Смирнова Д.Е.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия  
desmimov@gmail.com

Радиационно-стойкие сплавы на основе циркония с небольшим содержанием ниобия, например Э110 (Zr-1% Nb) и Э125 (Zr-2.5 % Nb), широко применяются для производства деталей активной зоны ядерного реактора – таких как оболочки ТВЭЛов.

В рамках представленной работы выполняется построение межатомного потенциала, который описывает межатомное взаимодействие в чистых компонентах – Zr и Nb, а также в бинарных сплавах Zr-Nb. Для того чтобы получить модель, обеспечивающую более точное описание свойств материалов, была применена форма потенциала «зависящего от угла» – Angular-dependent potential (ADP). Концепция ADP-потенциала была предложена в 2005 г. как расширение модели погруженного атома, позволяющее учитывать не центрально-симметричные силы межатомного взаимодействия [1].

Установлено, что потенциал, полученный в настоящей работе, дает возможность для моделирования структуры и свойств ГПУ  $\alpha$ -Zr, ОЦК  $\beta$ -Zr, ОЦК ниобия, а также ОЦК сплавов Zr-Nb (с содержанием ниобия до 50 ат.%).

Представлены результаты тестирования разработанного потенциала путем расчета параметров решетки кристаллических фаз системы Zr-Nb, упругих модулей, температур плавления и сопоставления рассчитанных величин с экспериментальными данными. Также рассматривается применимость построенной модели для исследования свойств  $\omega$ -фазы циркония, существующей в области высоких давлений [2].

Разработка межатомного потенциала позволит применить метод молекулярной динамики для исследования различных явлений, происходящих в сплавах в условиях эксплуатации (в том числе, и фазовых переходов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mishin Y., Mehl M., Papaconstantopoulos D. Acta Materialia, 2005, 53, 4029.
2. Zhang J. et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66, 1213–1219.

**ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И ОРИЕНТАЦИИ НЕИЗОМЕТРИЧНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ ПРИ СЖАТИИ**

Сорокин А.И.<sup>1</sup>, Сычев А.А.<sup>2</sup>, Бардушкин В.В.<sup>1</sup>, Сычев А.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, г. Зеленоград, Россия

<sup>2</sup>Ростовский государственный университет путей сообщения, г. Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

mr40in@gmail.com

Работа посвящена моделированию предельных значений прочностных показателей (при сжатии) стеклопластиков на эпоксидной основе с включениями эллипсоидальной формы, ориентированными в пространстве указанных материалов вдоль трех взаимно перпендикулярных осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  лабораторной системы координат. Исследования опираются на метод прогнозирования предельных прочностных характеристик матричных композитов, разработанный в [1] и основанный на использовании оператора концентрации напряжений [2]. Этот оператор связывает локальные значения тензора напряжений  $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор случайной точки среды, с внешними (средними) по материалу напряжениями  $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$  (

$i, j, k, l = 1, 2, 3$ ):  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^{\sigma}(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ . Зная характер внешнего воздействия  $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$  на композит, можно, опираясь на определение  $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ , судить о виде и величине напряжения  $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ , возникающего внутри элемента неоднородности любого типа.

В рассматриваемых далее композитах фундаментальную роль играет матрица, т.к. она делает материал монолитным, перераспределяя механические напряжения между всеми элементами неоднородности. Разрушение матрицы приводит к потере композитом сплошности. Поэтому в используемом методе считается, что приложенная к композиту нагрузка (например, сжатие в определенном направлении) становится разрушающей, когда внутреннее напряжение в матрице начинает превышать предел ее прочности  $\sigma_m$  [1]. При этом величина внутреннего напряжения, возникающего в матрице при внешнем воздействии на композит, сравнивается со справочным значением  $\sigma_m$ . Значение  $\sigma_m$  должно соответствовать внешней нагрузке (например, сжатию, совершаемому в том же направлении, что и для рассматриваемого композита), приложенной к однородному телу, состоящему только из материала матрицы.

Для проведения корректного анализа локальной концентрации напряжений в композите, позволяющего учитывать взаимодействие элементов неоднородности, состав, структуру материала, форму и концентрацию включений необходимо решать уравнения равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношение для численных расчетов оператора концентрации напряжений  $K^{\sigma}(\mathbf{r})$  не удастся. Поэтому для его вычисления используются различные приближения, одним из которых является обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [2, 3]. В его рамках используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательное выражение для вычисления  $K^{\sigma}(\mathbf{r})$ .

Пусть рассматриваемый далее матричный композит состоит из изотропных компонентов с объемными концентрациями  $v_1, v_2, v_3$  и  $v_4$ , где индексы «1», «2» и «3» относятся к включениям эллипсоидальной формы, ориентированным главной полуосью  $L$  в направлениях  $x, y$  и  $z$  соответственно, а индекс «4» относится к матрице. Тогда соотношение для оператора  $K^{\sigma}(\mathbf{r})$  в компоненте композита  $s$ -го типа ( $s = 1, 2, 3, 4$ ) имеет следующий вид:

$$K_s^{\sigma} = c_s [I - g_s (c_s - c^c)]^{-1} \left\{ \sum_{i=1}^4 v_i c_i [I - g_i (c_i - c^c)]^{-1} \right\}^{-1}.$$

В данной формуле  $C_s$  и  $c^c$  – тензоры модулей упругости  $s$ -го компонента композита и однородного тела сравнения соответственно;  $g_s$  – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия [2, 3]. При этом  $g_1, g_2$  и  $g_3$  соответствуют эллипсоидальным включениям, ориентированным соответственно вдоль координатных осей  $x, y$  и  $z$  (с полуосями  $l_1, l_2, l_3$ ), а  $g_4$  – матрице.



В качестве компонентов 1-го, 2-го и 3-го типа в работе рассматривались включения из БЦС-стекла (БЦС). Модуль Юнга (при сжатии) и коэффициент Пуассона для БЦС равны соответственно 76,2 ГПа и 0,22. В качестве матрицы использовалось эпоксидное связующее марки ЭД-20. Модуль Юнга (при сжатии), коэффициент Пуассона и прочность при сжатии для ЭД-20 равны соответственно 3,8 ГПа, 0,39 и 198 МПа. При моделировании полагалось, что эллипсоидальные включения БЦС имеют одинаковую форму. Причем  $l_1 = L$ ,  $l_2 = l_3 = 1$  для включений, ориентированных в направлении оси  $x$ ;

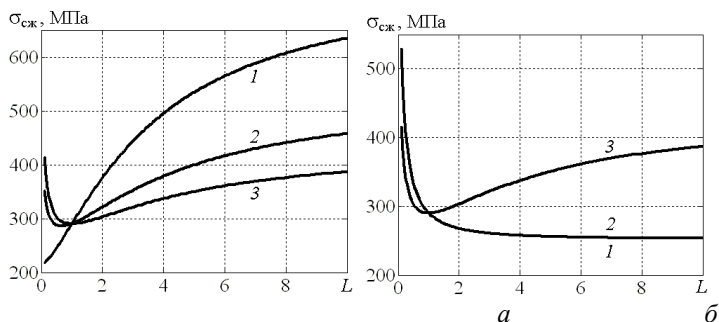


Рис. 1. Результаты численного моделирования предельного разрушающего напряжения для стеклопластиков при сжатии вдоль оси  $x$  (а), вдоль оси  $z$  (б)

$l_2 = L$ ,  $l_1 = l_3 = 1$  для включений, ориентированных в направлении оси  $y$ ;  $l_3 = L$ ,  $l_1 = l_2 = 1$  для включений, ориентированных в направлении оси  $z$ . При вычислении упругих характеристик однородного тела сравнения использовался метод самосогласования [2, 3].

При проведении численного моделирования были установлены зависимости предельных значений прочностных показателей стеклопластиков при сжатии  $\sigma_{сж}$  от изменения длины главной полуоси эллипсоидов  $L$  при фиксированном значении объемного содержания включений, равном 0,3

(рис. 1).

Рассматривались композиты трех видов, а именно, когда эллипсоиды ориентированы главной полуосью: 1) только в направлении оси  $x$ , при этом  $\nu_1 = 0,3$ ,  $\nu_2 = 0$ ,  $\nu_3 = 0$ ; 2) только в направлении осей  $x$  и  $y$ , при этом  $\nu_1 = 0,15$ ,  $\nu_2 = 0,15$ ,  $\nu_3 = 0$ ; 3) в направлении осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ , при этом  $\nu_1 = 0,1$ ,  $\nu_2 = 0,1$ ,  $\nu_3 = 0,1$ . Номер кривой на рис. 1 соответствует виду композита.

Моделировались два случая внешнего сжимающего воздействия на композиты: вдоль оси  $x$ ; вдоль оси  $z$ . В силу структуры рассматриваемых стеклопластиков моделирование сжимающего воздействия в направлении, параллельном оси  $y$ , равносильно одному из этих двух рассматриваемых случаев.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-08-00672-а, 13-08-00732-а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Сычев А.П., Кириллов Д.А., Сорокин А.И. Экологический вестник научных центров ЧЭС, 2014, 1, 45–51.
2. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Сычев А.П., Колесников И.В. Микромеханика поликристаллов и композитов. – Ростов н/Д: изд-во РГУПС, 2012.
3. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977.

### КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ НА МЕЗОУРОВНЕ В НАГРУЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ

Степанова В.Э., Баранов В.П.

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия

valentina\_step@mail.ru, baranov\_1955@mail.ru

На микроуровне в материалах повышенной и высокой прочности, в частности в конструкционных сталях, в результате дислокационных процессов накопление поврежденности происходит за счет образования нераспространяющихся субмикротрещин, что позволяет рассматривать множество дефектов как множество элементов фиксированной формы (сверхдислокации) и размеров (порядка  $10^{-5}$  см). В этом случае критерии перколяции, выраженные в терминах координационного

числа или концентрации дефектного множества, устойчивы к малым случайным возмущениям формы множества. Субмикротрещины образуют кластер, если их упругие поля перекрываются на некотором заданном уровне (шаг перколяции). При достижении порога перколяции на микроуровне – предельной плотности субмикротрещин (порядка  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ) дефектная структура материала достигает состояния самоорганизованной критичности, вследствие чего происходит топологический фазовый переход от дискретного множества дефектов к соединяющему фрактальному кластеру – зигзагообразной ветвящейся микротрещине, представляющей дефекты мезоуровня с линейным размером 0,01 – 0,05 см.

Накопление поврежденности на мезоуровне связано со скачкообразным подрастанием образовавшихся микротрещин преимущественно по границам исходных аустенитных зерен вследствие повышенной упругой энергии границ, возникающей при мартенситном превращении. При этом возможно слияние распространяющихся микротрещин, если расстояние между ними становится соизмеримым с размером пластической зоны дефектов. В результате этого процесса, скорость которого лимитируется скоростью роста микротрещин, образуются макротрещины с зигзагообразным профилем, линейный размер которых составляет порядка десяти размеров основного структурного элемента (зерна).

Для компьютерного моделирования накопления поврежденности на мезоуровне область усреднения выбиралась таким образом, чтобы число дефектов в ней было статистически значимым, а размеры области значительно (не менее, чем на порядок) превышали размеры дефектов, что позволяет не учитывать структурную неоднородность материала.

На основе модели динамической перколяции микротрещин разработан алгоритм, который в зависимости от значений параметров модели, позволяет оценить возможность зарождения макротрещин, дальнейший рост которых подчиняется законам линейной механики разрушения. Приведем основные этапы алгоритма

Инициация алгоритма. Для этого осуществлялся высев непересекающихся микротрещин в локальной области размером  $100 \times 100$  диаметров зерна с равномерным законом распределения. Плотность микротрещин определялась на основе термодинамического расчета с использованием функции Гиббса и экспериментальных кривых релаксации напряжений. В результате формируется начальный список *FractureCollection*, который содержит координаты хвоста и вершины микротрещин.

Задание шага дискретизации по времени  $\Delta t$  для наблюдения за эволюцией дефектной структуры материала.

Компьютерная имитация роста микротрещины за время  $\Delta t$  в соответствии с заданной скоростью  $V_{mtr}$ .

Проверка перколяции микротрещин по заданному шагу перколяции  $\Delta_p$ .

Обновление списка *FractureCollection*.

Проверка наличия в списке *FractureCollection* макротрещины – фрактального кластера с линейным размером, равным 10 диаметров зерна. При его наличии алгоритм останавливается, в противном случае увеличиваем время на  $\Delta t$  и переходим к п. 3.

## ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ФОРМООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНАСТКИ НА НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА МУЛЬТИ-РКУП-КОНФОРМ

Фахретдинова Э.И.<sup>1</sup>, Рааб Г.И.<sup>1,2</sup>, Ганиев М.М.<sup>2</sup>, Рыжиков О.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Казанский Федеральный университет, г. Казань, Россия

<sup>3</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

yelka89@mail.ru

В настоящее время отмечается значительный интерес к развитию промышленных технологий пластического структурообразования металлов, базирующихся на методах интенсивной пластической деформации (ИПД). Объектами применения технологий ИПД являются длинномерные полуфабрикаты (проволока, катанка, прутки), например, из малолегированных и сравнительно дешевых термически упрочняемых алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si в электротехнике [1-3]. Измельчение структуры до ультрамелкозернистого состояния в этих сплавах в сочетании с термической обработкой приводит к одновременному повышению прочности и электропроводности [4,5]. Перспективные методы ИПД, такие как РКУП-

Конформ [6] и РКУП в параллельных каналах (РКУП-ПК) [7], обеспечивают в условиях многоциклового обработки формирование УМЗ структуры в заготовках с высоким коэффициентом использования металла, что важно для промышленного использования. Однако, данные схемы имеют недостатки, связанные с длительностью (многоцикловостью) обработки и, соответственно, повышенные энерго- и трудозатраты при получении продукции. С целью устранения вышеуказанных недостатков разработана новая модификация РКУП-Конформ – Мульти-РКУП-Конформ – процесс, обеспечивающий повышенный - в ~3 раза - уровень накопленной деформации за один цикл прессования [8]. Основной особенностью данного метода является многостадийная последовательная деформация сдвигом заготовки за один проход методом РКУП по схеме конформ. В этой схеме деформирования заготовки заметно увеличиваются путь и поверхность пассивного трения, что увеличивает силовые параметры процесса, неоднородность течения, а также уровень контактных сил взаимодействия пары «материал-инструмент». Поэтому установление допустимых трибологических условий процесса и рациональной геометрической формы используемой оснастки, в частности, величины углов пересечения каналов прессования является актуальной научной задачей, решение которой позволит обоснованно решать вопросы проектирования оснастки и режимов процесса Мульти-РКУП - Конформ.

Анализ влияния углов пересечения каналов при получении заготовок из алюминиевого сплава АД31Е системы Al-Mg-Si на деформированное состояние заготовок проводился после получения результатов моделирования течения металла в процессе Мульти-РКУП-Конформ с использованием виртуального эксперимента методом конечных элементов в программном комплексе Deform-3D.

#### Благодарность

Компьютерное моделирование было выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-01062), выделенного ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет».

Рааб Г.И. выражает благодарность Министерству Образования и науки в рамках государственного задания № 11.729.2014К Минобрнауки России, выделенного ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет».

Ганиев М.М., Рааб Г.И. выражают благодарность финансированию из средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фридляндер И.Н., Систер В.Г., Грушко О.Е., Берстнев В.В., Шевелева Л.М., Иванова Л.А. Алюминиевые сплавы - перспективный материал в автомобилестроении // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2002. № 9. с.3 - 9.
2. Елагин В.И. Конструкционные наноструктурные сплавы на алюминиевой основе // *Технология легких сплавов*. 2008. № 2. с. 6-20.
3. Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. - М.: «Металлургия», 1984. 528 с.
4. M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, V.U. Kazykhanov et al. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al alloy processed via ECAP-PC // *Journal of Materials Science* (2013) 48 pp.4501-4509
5. R.Z. Valiev and T.G. Langdon, Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006), pp. 881-981.
6. Georgy J. Raab, Ruslan Z. Valiev, Terry C. Lowe, Yuntian T. Zhu Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform // *Materials Science and Engineering: A* 382 (2004) pp. 30–34;
7. Raab G.I. Plastic flow at equal channel angular processing in parallel channels // *Mat. Sci. Eng.* 2005. V. A 410–411. P. 230–233.
8. Заявка на изобретение №2013156136 от 17.12.2013 «Способ непрерывного равноканального углового прессования металлических заготовок в виде прутка» авторы: Рааб Г.И., Фахретдинова Э.И., Капитонов В.М., Валиев Р.З.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ЭНЕРГО-СИЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

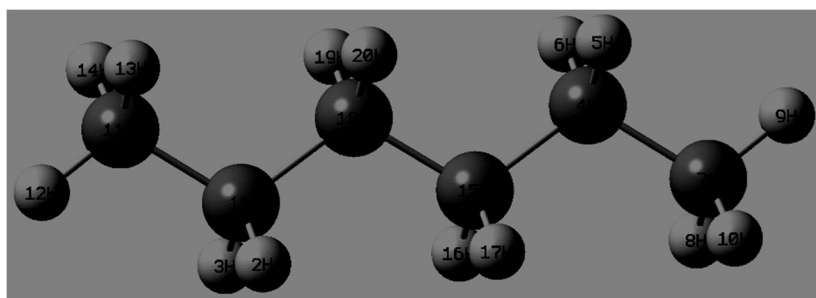
Флягина И.С.<sup>1</sup>, Долин С.П.<sup>1,2</sup>, Малкин А.И.<sup>1</sup>, Савенко В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии РАН, г. Москва, Россия

[irina.flyagina@gmail.com](mailto:irina.flyagina@gmail.com)

В данной работе влияние предварительной механоактивации на энергетические и силовые характеристики полимеров было исследовано методом квантово-химического компьютерного моделирования поведения системы на атомном уровне. В качестве элементарного звена полимера была использована молекула  $C_6H_{14}$  (см. Рис. 1), а его механоактивация отображалась путем первоначального однородного растяжения (деформирования) этой молекулы и закрепления концевых атомов углерода (7C и 11C) в ней на различных заданных расстояниях. В результате в молекуле появлялись фиксированные внутренние напряжения, характеризующие степень механоактивации ее структуры как целого. Было исследовано влияние этих деформаций/напряжений в молекуле на энерго-силовые характеристики процесса разрыва центральной связи  $15C \leftrightarrow 18C$ . В частности обнаружено, что энергия активации разрыва этой связи с увеличением первоначальной деформации линейных связей в молекуле уменьшается. Таким образом, в рамках использованной квантово-механической модели теоретически показано, что механоактивация может существенно понизить прочность элементарного звена полимера, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.



Структура молекулы  $C_6H_{14}$ .

Рис. 1.

Методика расчета. Все вычисления были выполнены с помощью программы Gaussian 09 в методе B3LYP/6-311++G(d,p). Для получения равновесной геометрической структуры молекула гексана  $C_6H_{14}$  была оптимизирована при разных фиксированных расстояниях между атомами 7C и 11C. Эти расстояния последовательно менялись, от равновесного 6,46 Å до 6,96 Å с шагом 0,05 Å (было рассмотрено всего 11 шагов). Расстояние  $7C \leftrightarrow 11C$ , равное 6,46 Å, было получено при полной оптимизации энергетического состояния молекулы.

Для моделирования процесса разрыва длина связи  $15C \leftrightarrow 18C$  увеличивалась с шагом 0,03 Å в течение первых 25 шагов, а затем с шагом 0,1 Å до тех пор, пока расстояние  $15C \leftrightarrow 18C$  не становилось равным около 7Å. На каждом шаге система оптимизировалась при фиксированных концевом  $7C \leftrightarrow 11C$  и центральном  $15C \leftrightarrow 18C$  расстояниях между соответствующими атомами.

Деформация связи  $7C \leftrightarrow 11C$  вычислялась как отношение абсолютного удлинения ( $\Delta R$ ) к начальному расстоянию ( $R_0$ ):  $\epsilon = \Delta R/R_0$ . Энергии активации  $E_a$  разрыва связи  $15C \leftrightarrow 18C$  были вычислены как разности между конечными точками на кривых диссоциации ( $E_{dissoc}$ ) и точками минимума энергии системы ( $E_{eq}$ ):  $E_a = E_{dissoc} - E_{eq}$ . Значения силы ( $F$ ), действующей на молекулу  $C_6H_{14}$  при разрыве связи  $15C \leftrightarrow 18C$ , были вычислены как отношение разности энергий ( $\Delta E$ ) между двумя шагами к соответствующей разности ( $\Delta R$ ) расстояния  $15C \leftrightarrow 18C$ :  $F = -\Delta E/\Delta R$ . Дополнительно были рассчитаны теоретические колебательные спектры молекулы  $C_6H_{14}$  при разных расстояниях  $7C \leftrightarrow 11C$ , а также распределения электронной плотности в ее различных пространственных сечениях.

Результаты. Компьютерные вычисления зависимости полной энергии системы от расстояния  $15C \leftrightarrow 18C$  при разных первоначально фиксированных исходных расстояниях концевых атомов  $7C \leftrightarrow 11C$  показали, что энергия системы увеличивается при растяжении связи между центральными атомами углерода  $15C$  и  $18C$ , приближаясь во всех рассмотренных случаях к одному и тому же значению, а именно, к «диссоциационному» пределу, при котором образуются два нейтральных фрагмента  $C_3H_7$ . Рассчитанные значения энергии активации разрыва центральной межатомной связи как функции первоначальной деформации молекулы показывают, что энергия активации разрыва этой связи, а, следовательно, молекулы как целого монотонно понижается с ростом степени этой деформации (рис. 2).

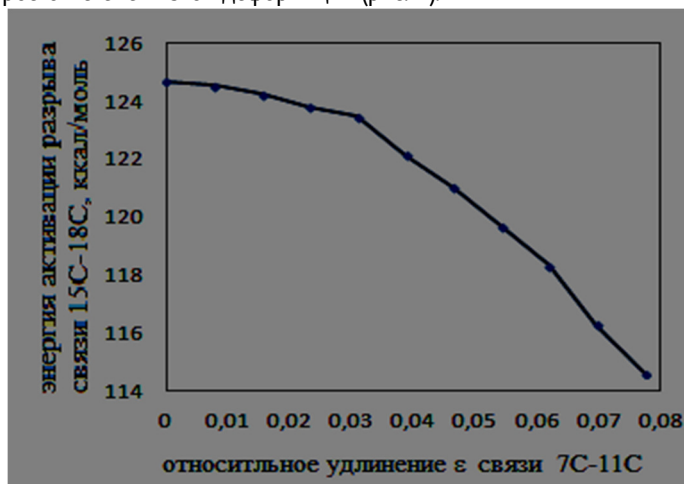


Рис. 2. Зависимость расчетной энергии активации разрыва центральной связи  $C15 \leftrightarrow C18$  от степени растяжения молекулярной системы  $C_6H_{14}$ .

Показано, что при относительном удлинении молекулы как целого примерно на 8% энергия активации также уменьшается на 8%. Эти величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при наблюдениях процессов разрушения реальных полимерных систем.

В данной работе также были рассчитаны колебательные спектры молекулы  $C_6H_{14}$  в начальном состоянии, в критических точках и точках «диссоциационного» предела для всех использованных 11 межатомных расстояний  $7C \leftrightarrow 11C$ ; были также получены колебательные спектры фрагментов  $C_3H_7$ . Спектры  $C_3H_7$  и  $C_6H_{14}$  включают 24 и 54 собственных частоты, соответственно, при этом 7 и 14 из них соответствуют колебаниям валентных связей C-H. Частота колебаний C-H связей отличается высокими значениями волновых чисел - около  $3000 \text{ см}^{-1}$  - и поэтому легко выделяется среди частот других колебаний. Для характеристики процесса механоактивации наибольший интерес представляет эволюция частотных характеристик разрываемой связи  $15C \leftrightarrow 18C$ , которой соответствуют несколько частот из общего колебательного спектра. Зависимости этих частот от относительного удлинения молекулы  $C_6H_{14}$  (т. е. от механического напряжения в ней) являются квазимоноотонно спадающими. Показано, что частоты колебаний связи  $15C \leftrightarrow 16C$  за редким исключением уменьшаются с ростом внутреннего напряжения в молекуле.

Таким образом, рассчитанные в данной работе теоретические колебательные спектры молекулярной системы свидетельствуют об уменьшении частот колебаний атомов, соединенных разрываемой связью, по мере увеличения степени активации элементарного звена полимера, которая характеризуется первоначальной деформацией/напряжением его как целого.

Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"  
Секция 12. Новые технологии в металлургическом процессе.

**СЕКЦИЯ 12. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ.**

## **СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЗОНЕ СОЕДИНЕНИЯ, ВЫПОЛНЕННОГО МЕТОДОМ ТРЕНИЯ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ**

Барахтин Б.К., Барахтина Н.Н., Высоцкая М.А.<sup>1</sup>, Осокин Е.П.

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», С.-Петербург, Россия

<sup>1</sup>viscrism@yandex.ru

В технологиях соединения сталей и сплавов получает распространение метод сварки трением с перемешиванием (СТП). Достоинством метода является возможность соединения разнородных материалов в толщинах до 70 мм без использования дополнительных технологических веществ. Прочность СТП соединения обусловлена адгезионным физико-химическим взаимодействием при пластической деформации поверхностных слоев. Высокие температуры являются вторым фактором, активирующим диффузионные процессы в зоне трения. Взаимодействие трущихся поверхностей сосредоточено на атомарном уровне в наноквантовых толщинах контактирующих слоев в условиях сложного напряженно-деформированного состояния с чередованием растягивающих и сжимающих нормальных и касательных напряжений в поле повышенных температур. [1]

В методе СТП пластическая деформация велика и определяется силовыми и скоростными параметрами процесса, поэтому оценку ее результата в терминах структурного описания следует рассматривать как инженерный подход, представляющий научный и практический интерес. При рассмотрении структур в зоне СТП соединения видится естественным опираться на современные представления трибологии и физического материаловедения о процессах, свойственных мегапластическим деформациям. [2]

Целью работы является анализ структурных изменений в зонах СТП соединения.

Методами металлографии и зондового анализа по [3] изучалась структура сварного СТП соединения листов толщиной 3 мм из сплава 1565с, представляющего группу магналиев, которые находят применение в сварных конструкциях авиации и флота благодаря коррозионной стойкости и стабильности прочностных свойств при эксплуатации.

На основании полученных результатов сформулированы следующие выводы:

1. В методе сварки трением с перемешиванием (СТП) формирование прочного соединения металлических материалов в условиях повышенных температур и мегапластической деформации реализуется физико-химическим взаимодействием атомов в форме статистических ансамблей дефектов кристаллического строения от 0-мерного (вакансии) до 3-х мерного (каналированные группы зерен и микротрещины) уровня.

2. Сохранение сплошности деформируемой среды обеспечивается непрерывной самоорганизацией структурных перестроек колебательного типа с участием диссипативных структур неравновесного состояния и механизмов динамической релаксации.

3. В разработке практических технологий СТП с постоянной скоростью вращения рекомендуется оптимизация диаметра заплечиков инструмента и скорости его перемещения по траектории соединения.

4. Результаты структурных исследований подтвердили ранее высказанную гипотезу о том, что фрагментированная структура деформируемого металла в состоянии предельного упрочнения является аккомодационной, характеризуется термодинамической неравновесностью и способствует накоплению латентной энергии, достаточной для активации релаксационных процессов в форме структурно-фазовых переходов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кархин В.А. Тепловые процессы при сварке. – СПб.: Изд-во Политехнического Университета, 2013. – 646 с.
2. Поздняков В.А., Глезер А.М. Возможные пути эволюции дефектной структуры в процессе больших пластических деформаций: роль релаксационных механизмов// Известия РАН. Серия физическая, 2004. – т.68, № 10. – с.1449-1455.
3. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: Справочник/ Б.К. Барахтин, А.М.Немец; под ред. Барахтина. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 490 с.

## **ВЫБОР МАТЕРИАЛА И ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ШАРОПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ**

А.А. Бердников<sup>1,2</sup>, Р.Ф. Исхаков<sup>2</sup>, М.А. Гервасьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ЗАО «НПП «Машпром», г. Екатеринбург, Россия

ex111m@list.ru

Развитие промышленности и техники ведет к увеличению объемов выпуска технологического оборудования, автомобилей и других машин, для производства которых в массовом количестве необходимы профильные изделия и заготовки. К ним следует отнести шары (мелющие, подшипниковые и под штамповку). Годовые потребности в них часто составляют сотни тысяч и даже миллионы штук.

Традиционное изготовление таких изделий механической обработкой круглого проката и горячекатаных труб очень трудоемко и дорого и требует больших капитальных затрат и производственных площадей.

Применение процессов штамповки из горячекатаного прутка позволяет сократить затраты. Но при массовом производстве текущие и капитальные затраты остаются достаточно большими, что во многом связано с недостаточно высокой производительностью штамповочного оборудования.

Технология прокатки в винтовых калибрах, зародившаяся как высокопроизводительный процесс получения шаров, позволяет в 2.5 раз повысить производительность формообразования заготовок, что является основой снижения удельных текущих и капитальных затрат при массовом производстве заготовок и изделий.

Прокатка изделий в винтовых калибрах - один из наиболее сложных процессов поперечно-винтовой прокатки, что обусловлено постоянным изменением при формовке металла радиальных и осевых обжатий под воздействием внедряющейся и расширяющейся реборды и связанных с ней изменений размеров винтового калибра. При этом металл течет в трех направлениях - осевом, радиальном и тангенциальном. [1]

Как видно из ранее сказанного: шаропрокатные валки предназначены для производства шаров из чугуна, стали и легированной стали, которые характеризуются высокой износоустойчивостью. Шары должны отвечать высокой ударной нагрузке. Соответственно к шаропрокатным валкам будут применены высокие требования по твердости, износостойкости рабочей поверхности. Вместе с тем: шаропрокатные валки работают в условиях больших термических нагрузок. Заготовка на выходе из печи перед прокаткой имеет температуру примерно 1000 °С. После гидросбива её температура примерно 700-900 °С. При этом валки при прокатке охлаждаются холодной водой. Происходит многократное чередование нагрева и охлаждения, т.е. валок подвергается термоциклической нагрузке.

В ходе работы валка возможны следующие виды износа: сетка разгара (представляет собой мелкие хаотически расположенные трещины, соединяющиеся между собой), навары и выкрашивание (когда под действием высокого локального давления и высокой температуры частицы прокатываемого металла наворачиваются на поверхность валков или внедряются в микротрещины и вырывают частицы валков), большие термические напряжения и местные контактные напряжения в поверхностном слое валков толщиной 3-6 мм могут приводить к образованию поперечных или продольных трещин на поверхности валков и т.п.

Исходя из вышеизложенного: необходимо рассмотреть материалы и термическую обработку шаропрокатных валков, вследствие чего, выбрать подходящие варианты для технологии производства валков.

В России для изготовления кованых рабочих валков и опорных валков, бандажей составных опорных валков используются марки сталей: 9Х, 9Х2МФ, 60Х2СМФ и 75ХСМФ. [2]

Зарубежные производители последнее время активно начали использовать для изготовления валков стали с 5% содержанием хрома: 4Х5МФ1С, 4Х4ВМФС.

Выбор легирования определяется требованиями, предъявляемыми к валкам горячей прокатки.

Ванадий в количестве необходимом для образования специальных карбидов способствует измельчению зерна, уменьшает опасность перегрева, способствует измельчению и сфероидизации карбидной фазы, устраняет строчечность карбидов, что определяет повышенную прочность и износостойкость стали в закаленном и низко отпущенном состоянии.



Несмотря на то, что молибден является сильным карбидообразующим элементом, в перлитных сталях большая его часть находится в твёрдом растворе. При содержании в стали в пределах 0,20-0,30 % молибден повышает прокаливаемость стали и подавляет отпускную хрупкость II рода.

Сопротивление валковой стали контактным напряжениям можно значительно повысить за счёт снижения содержания вредных примесей, неметаллических включений и газов. Эффективными методами дегазации и рафинирования стали являются: вакуумная обработка и электрошлаковый переплав. [2]

В работе сравнивались применяемые стали с 2 % содержанием хрома с современными 5 %-хромистыми сталями. Изучена структура и свойства сталей после различных режимов закалки и отжига. Механические свойства сталей с 5 % содержанием хрома существенно выше сталей с 2 % содержанием хрома. Особенно это касается прочностных характеристик. Показано, что высокохромистые стали обеспечивают повышенную прокаливаемость, глубину закалённого слоя и возможность более длительного использования валков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Приходько В.П., Иващенко П. А. Прокатные валки: нормы, парк, потребность, надёжность. Укр. НИИ металлов – Харьков: Прапор, 1990 . 141 с.
2. Гервасьев М.А. Влияние температуры закалки на фазовый состав и износостойкость валковых сталей с 5 % хрома / Гервасьев М.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2010 г. - №10. – С. 16 - 20.

### **ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАННОСТИ ТВЁРДОГО РАСТВОРА НА МИКРОЗЁРННУЮ СТРУКТУРУ И ПОКАЗАТЕЛИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Борисов А.А. , Михайловская А.В., Котов А.Д., Левченко В.С., Портной В.К.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
antonbmisis@yandex.ru

Высокопрочные сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu всё интенсивнее используются в различных отраслях транспортного машиностроения. Данная группа сплавов имеет удовлетворительную деформируемость, в связи с этим получение полых изделий сложной геометрии затруднено и предполагает использование дорогого оборудования. Сверхпластическая формовка обеспечивает возможность изготовления сложных по форме деталей с чрезвычайно большими степенями общей и местной деформации за одну технологическую операцию. Самые высокопрочные алюминиевые сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu проявляют сверхпластичность при малых скоростях – порядка  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, требуют при производстве листов дополнительных отжигов, значительных степеней холодной деформации, высокоскоростных нагревов в селитре и противодавления при формовке.

Из литературы известно, что для протекания сверхпластической деформации необходим малый размер зерна <10 мкм, наличие относительно крупных (1-2 мкм) и дисперсных (<0,1 мкм) частиц. Дисперсные частицы выделяются из пересыщенного твёрдого раствора при термической обработке и сдерживают рост зерна как при нагреве до температуры СПД, так и во время сверхпластической деформации. В работе исследованы сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu с добавками Ni и Zr. Никель при кристаллизации сплава образует эвтектические частицы фазы Al<sub>3</sub>Ni, которые являются местами предпочтительного зарождения новых зерен при рекристаллизационном отжиге, а также в процессе сверхпластической деформации. Добавка циркония обеспечивает образование дисперсных частиц фазы Al<sub>3</sub>Zr.

Структура после отжига холонокатаного листа при температуре СПД в течение 20 мин и после 100% сверхпластической деформации при температуре 0,97Тпл с постоянной скоростью деформации  $1 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> показана на рис. 1. Видно, что перед началом сверхпластической деформации рекристаллизация проходит не во всем объеме, а образование микроструктуры происходит в процессе сверхпластической (средний размер зерна после 100% СПД составил 2 мкм).

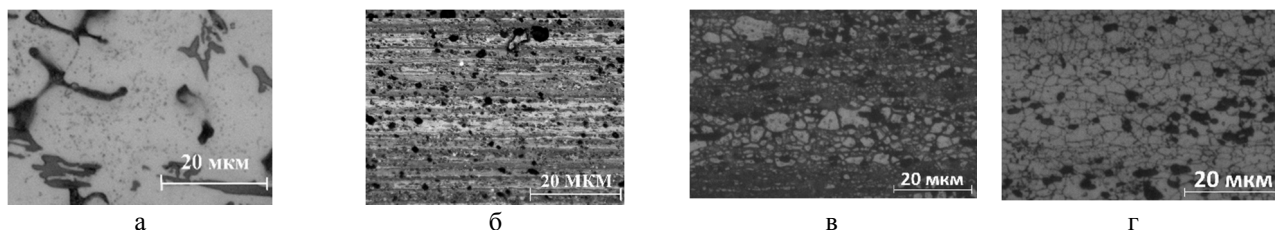


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Al-4Zn-4Mg-3Ni-0.8Cu-0.3Zr в литом состоянии (а), после гомогенизационного отжига, горячей и холодной прокатки (б), после отжига 20 минут при температуре СПД (в), после 100% СПД при 440 °С ( $0.97T_{пл}$ ) с постоянной скоростью  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (г)

Исследование влияния содержания таких компонентов, как магний и цинк, растворимых в твердом растворе на основе алюминия, с целью определения оптимального состава для получения микрозеренной структуры и высоких показателей сверхпластичности является также важной задачей, что и было сделано в данной работе. Были проведены испытания на растяжение с постоянной скоростью деформации  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  листов сплавов с разной концентрацией цинка и магния при одинаковой гомологической температуре  $0,97T_{пл}$ . Микроструктура листов сплавов в холоднокатаном состоянии представляет собой алюминиевый твердый раствор с равномерно распределенными эвтектическими частицами фазы Al<sub>3</sub>Ni (рис. 16).

Для получения закономерности влияния степени легированности твердого раствора на микроструктуру и показатели сверхпластичности проводили испытания на растяжение листов сплавов с разным содержанием Zn и Mg при  $0,97T_{пл}$  с постоянной скоростью деформации  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Показано, что с увеличением концентрации цинка от 0 до 4% при постоянном содержании Mg 4% происходит уменьшение среднего размера зерна в рекристаллизованном объеме с  $16,2 \pm 1,5 \text{ мкм}$  до  $3,4 \pm 0,2 \text{ мкм}$ . При увеличении концентрации Mg с 0 до 4% и постоянном содержании Zn наблюдается аналогичная зависимость: средний размер зерна уменьшается с  $10,8 \pm 0,8 \text{ мкм}$  до  $3,4 \pm 0,2 \text{ мкм}$ . В сплаве Al-3Ni-0,3Zr структура остается полностью нерекристаллизованной. При этом размер вытянутых волокон значительно больше в сравнении со сплавами, легированными Zn и Mg. Из анализа кривых сверхпластической деформации следует, что увеличение концентрации цинка и магния в твердом растворе ведёт к увеличению относительного удлинения (рисунок 2).

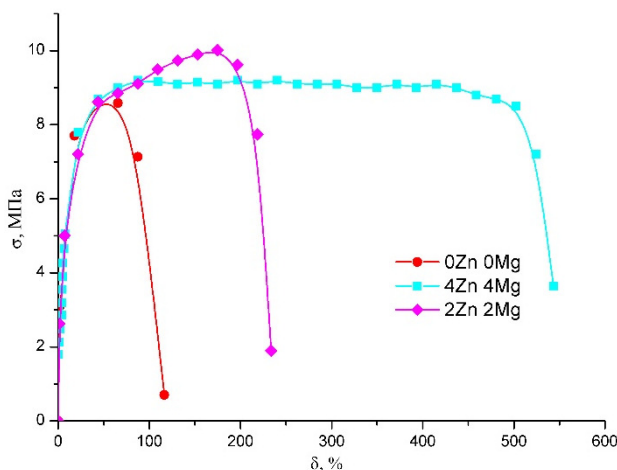


Рисунок 2 - Кривые растяжения сплавов с разным содержанием Zn и Mg при  $0,97T_{пл}$  с постоянной скоростью деформации  $1 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, наличие в структуре одновременно крупных и дисперсных частиц, т.е. бимодального их распределения, без сильнолегированного твердого раствора, не обеспечивает проявления эффекта сверхпластичности, так как не выполняется основное условие для проявления сверхпластичности – формирование микрозеренной структуры перед началом или во время сверхпластической деформации. Очевидно, что помимо гетерогенной структуры, для получения высоких показателей сверхпластичности, необходим сильнолегированный твердый раствор.

## **КИСЛОТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА И КОАГУЛЯНТОВ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ВЫСОКОРЕМНИСТОГО СЫРЬЯ**

Валеев Д.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
dmvaleev@yandex.ru

Одной из первоочередных задач дальнейшего развития алюминиевой промышленности в нашей стране является увеличение сырьевых ресурсов для производства глинозема. До последнего времени промышленность ориентировалась на переработку бокситов с высоким кремниевым модулем ( $\mu_{Si} > 7$ ), которые находятся в Австралии, Южной Америке и Африке. Однако, в нашей стране существуют достаточно крупные месторождения низкосортных бокситов ( $\mu_{Si} < 7$ ), каолинов и глин, которые до настоящего времени не перерабатывались. В основном это было связано с отсутствием технически рациональной и экономически выгодной технологии.

На основе анализа преимуществ и недостатков предложенных ранее способов для переработки алюминийсодержащего сырья на глинозем сделан вывод о целесообразности ориентации на солянокислотный способ. Этот способ является наиболее совершенным из числа ранее предложенных и экономически наиболее оправданным.

Автоклавный процесс вскрытия алюминийсодержащего сырья позволяет отказаться от предварительного обжига руды (сложного по технологии и аппаратурному оформлению) при сохранении высокого извлечения алюминия в раствор и получить в одну стадию высокоэффективные смешанные коагулянты на основе гидроксохлоридов алюминия и железа.

В данной работе в качестве исходного сырья были выбраны бокситы Североонежского месторождения, относящиеся к бемит-каолиновому типу с кремниевым модулем 2,5. По данным рентгенофазового анализа основными минералами боксита являются бемит, каолинит, гиббсит, гематит, гетит, анатаз. Химический состав, %:  $Al_2O_3 - 50,0$ ;  $SiO_2 - 20,0$ ;  $Fe_2O_3 - 7,94$ ;  $TiO_2 - 2,94$ ;  $Cr_2O_3 - 0,86$ .

Для повышения степени извлечения алюминия в раствор был применен автоклавный способ. Исследование автоклавного разложения проводили в интервале температур 150 – 200 °С с продолжительностью 1 – 3 часа. Рассчитаны константы скорости и кажущаяся энергия активации процесса. Предложен механизм растворения боксита в соляной кислоте. Показано, что скорость процесса лимитируется растворением каолинита, как самого упорного минерала. Процесс протекает ступенчато в 3 стадии: при температурах 150 – 160 °С в кинетической области ( $E_a = 70,22$  кДж/моль,  $n = 0,52 - 0,61$ ), при 160 – 170 °С – в промежуточной области ( $E_a = 40,88$  кДж/моль), при 170 – 200 °С – в диффузионной области ( $E_a = 22,66$  кДж/моль,  $n = 0,92 - 1,09$ ).

Проведены испытания коагулирующей способности полученного коагулянта по основным показателям: цветность, мутность, остаточное содержание железа и алюминия. Определена оптимальная дозировка (9 мг/л) и проведено сравнение с существующим коагулянтом (сульфат алюминия). Показана высокая эффективность при меньшем расходе реагента.

Применительно к получению глинозема исследован процесс селективного высаливания гексагидрата хлорида алюминия из растворов после автоклавного выщелачивания газообразным HCl. Изучено влияние температуры процесса на растворимость примесей (Fe, Cr) и их переход в осадок. Исследован процесс термогидролиза гексагидрата хлорида алюминия. Определены фазовые переходы в диапазоне температур 600 – 1250 °С. Исследовано влияние температуры термогидролиза на средний размер частиц, удельную поверхность, пористость, соотношение  $\gamma/\alpha-Al_2O_3$ .

## **ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕСВАРОЧНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЛЮМИНЕВОГО СПЛАВА 6061**

Высоцкий И.В., Малофеев С.С.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Россия  
visotsky@bsu.edu.ru

Алюминиевый сплав 6061 принадлежит к системе Al-Mg-Si. Сплавы данной системы обладают сравнительно высокими прочностными характеристиками, технологичностью, хорошей свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью, и в целом находят своё применение в таких важных областях машиностроения как судостроение и авиационное строение как один из

основных конструкционных материалов. Сплав 6061 в частности применяется при производстве сварных топливных баков самолётов, сварных конструкций корпусов ракет, для создания лопастей вертолётов, труб и профилей различного сечения. Данный сплав является термоупрочняемым алюминиевым сплавом (основная упрочняющая фаза  $Mg_2Si$ ). Для него обычно проводится термообработка Т6, заключающаяся в закалке и последующим искусственным старении.

В данной работе проводилось исследование влияния термической обработки на прочностные свойства сварных соединений сплава 6061, полученных методом сварки трением с перемешиванием. Целью исследования являлось получение равнопрочного сварного соединения, то есть такого сварного шва, прочность которого равна, или не значительно снижена относительно основного материала. Работа проводилась в два этапа. На первом этапе пластины из сплава 6061 сваривали при частоте вращения инструмента  $400 \text{ мин}^{-1}$  со скоростью подачи 150 мм/мин. На втором этапе проводилась термическая обработка полученного сварного соединения, заключающаяся в закалке с температуры 530 °С (выдержка в течение двух часов) и последующим старением при температуре 170 °С в течении 12 часов. Образцы для испытаний на растяжение вырезали поперёк сварного шва и включали все зоны сварного соединения и основной материал.

В состоянии Т6 алюминиевый сплав 6061 показал значения предела прочности и текучести равные 320 и 355 МПа соответственно. Пластичность составила около 13 %. После сварки значения прочностных свойств снизились на 40% для предела текучести и на 17% для предела прочности. Пластичность сварного соединения также снизилась на 15 %. После сварочной термической обработки позволила значительно повысить уровень прочностных свойств сварного соединения. После закалки и последующего старения предел текучести сварного соединения возрос до 275 МПа, предел прочности до 335 МПа, а пластичность практически не изменилась. Таким образом, в результате послесварочной термической обработки коэффициент прочности сварного соединения составил 0,94 при сохранении пластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Российской Федерации, государственный контракт №14.578.21.0097 (Уникальный идентификатор RFMEFI57814X0097)

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД СЕРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫМ, СОРБЦИОННЫМ И ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ.**

Гаврилов А.С., Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Зеленин Е.А., Харин Е.И.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Российской академии наук Институт металлургии Уральского отделения Российской Академии Наук, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.  
e-mail: Vatolin@imet, bd-chalezov@yandex.ru

В настоящее время основным способом получения никеля является плавка на штейн сульфидных и окисленных никелевых руд. Однако бурное развитие промышленности привело к снижению запасов месторождений сульфидных и богатых окисленных никелевых руд (ОНР).

На Урале 84 месторождения с ресурсами 6,9 млн.т никеля. Производство никеля на Урале 30-35 тыс. т.

Стоимость производства никеля на Урале в последние годы за счет модернизации технологии резко снижена. Следует добавить, что перерабатываются не только богатые руды, но и содержащие ~ 1% никеля. Сырьевая база никелевых руд увеличится минимум в два раза при переработке более бедных руд с содержанием никеля до 0,5 масс. %.

Из сказанного следует, что существующий пирометаллургический способ переработки ОНР Уральского региона сульфатизирующая шахтная плавка экологически порочна и экономически малоэффективна. Извлечение никеля не превышает 85%, в газовую фазу выделяется  $SO_2$ . [1,2]

Альтернативой существующему в России пирометаллургическому способу переработки являются гидрометаллургический способ, например кучное выщелачивание [3].

В ИМЕТ УрО РАН в лабораторных условиях проводятся исследования по выщелачиванию ОНР, переработке растворов и извлечению металлов из раствора.

Объектом исследования являлись ОНР Серовского месторождения. Данные руды имеют сложный химический состав, характеризуются сравнительно большим содержанием магния и отсутствием рудных вкраплений никеля и кобальта, которые замещают магний и железо в кристаллической решетке антигорита, клинохлора и асболлана [4]

В процессе исследования методом перколяционного выщелачивания нами были получены растворы следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: 1-2 Ni, 0,05-0,1 Co, 1,5-2,5Al, 2-2,5 Mn, 10-15 Mg, 0,002-0,003 Fe.

Были исследованы экстракционный, сорбционный и гидролитический способы переработки растворов.

Переработкой гидролитическим способом было достигнуто полное извлечение ценных компонентов из раствора. Получены коллективные осадки с содержанием, масс. %: 30 Ni, 1 Co, 15 Al, 8 Mn и 16 Mg. Выщелачиванием никеля и кобальта из коллективного осадка раствором аммиака были получены чистые Ni-Co растворы с содержанием 1,2 г/дм<sup>3</sup> Ni и 0,6 г/дм<sup>3</sup> Co, а все примеси перешли в осадок. Растворы подлежат сорбции или экстракции.

Экстракционный способ также позволяет получить практически полное извлечение никеля и кобальта с разделением их от других компонентов (магния, марганца и алюминия). Исходные растворы очищали NaOH от примесей Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> при pH=5. После экстракции и реэкстракции получены чистые растворы Ni и Co.

Выполнена сорбция никеля из раствора, свидетельствующая о достаточно эффективном способе концентрирования никеля из раствора серноокислотного выщелачивания ОНР. Из результатов 10-кратной сорбции и 3-кратной десорбции никеля происходит увеличение концентрации до 16 г/дм<sup>3</sup> никеля и 0,5 г/дм<sup>3</sup> кобальта.

Однако данные растворы частично загрязнены примесями Fe, Mn и Mg. Следовательно, требуется дальнейшая перечистка растворов.

Таким образом, испытано три метода переработки растворов от кучного выщелачивания ОНР. Все три метода имеют право на существование и практическое применение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ХАЛЕЗОВ Б.Д., ЧУВШОВ П.Ю., ВАТОЛИН Н.А., ПЕТРОВА С.А., ЗАХАРОВ Р.Г. ИССЛЕДОВАНИЯ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД СЕРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. // МАТЕРИАЛЫ XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ, ЕКАТЕРИНБУРГ, 2011, С.53-58.
2. Резник И.Д. Никель: В 3т. Т 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд./ Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. – М: ООО «Наука и технологии», 2004 – 468 с.
3. Гаврилов А.С., Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Зеленин Е.А. Исследование гидролитического способа извлечения металлов из никельсодержащих растворов. // VIII Всероссийская молодежная научно-практическая конференция по проблемам недропользования, Екатеринбург 2014, с. 170-174.
4. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Чувашов П.Ю. Поисковые исследования перколяционного выщелачивания окисленных никелевых руд. // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГУ, 2011, №12, с.139-142.

#### **ВЛИЯНИЕ ЗАХОЛАЖИВАНИЯ ГОЛОВНОЙ ЧАСТИ НА ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЛИТОМ МЕТАЛЛЕ СЛИТКА СТАЛИ 38ХНЗМФА**

Галкин А.Н., Зюбан Н.А., Руцкий Д.В., Гаманюк С.Б., Пузиков А.Я.

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», г.Волгоград Россия

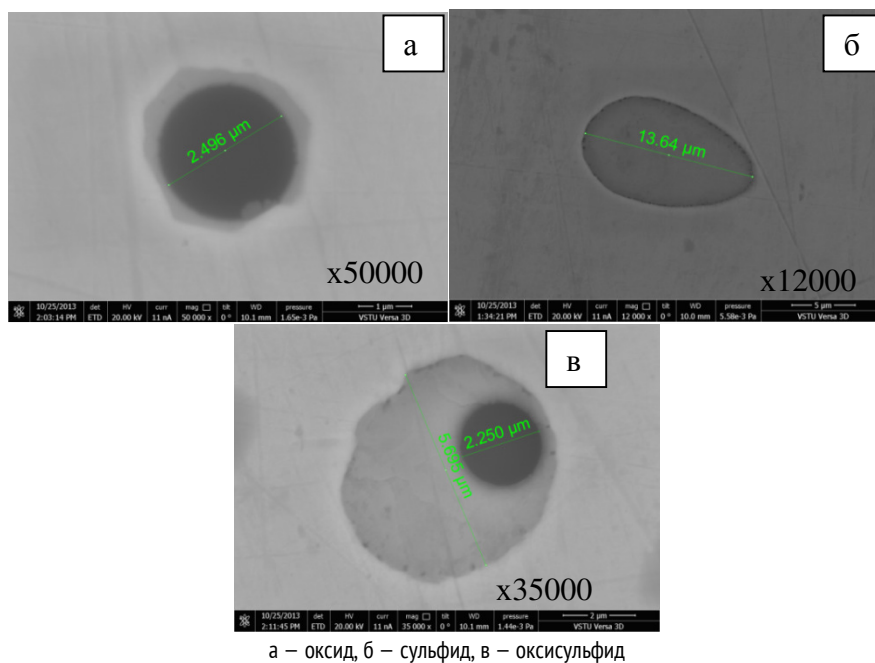
e-mail: tecmat@vsturu

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ соглашение № НК 15-08-08098\15. Затвердевание крупных кузнечных слитков, может составлять сотни часов, что приводит к значительному развитию явлений ликвации и усадки и как следствие значительной химической и физической неоднородностей литого металла.

Уменьшить физическую и химическую неоднородность вибрационным воздействием [1], инокулированием [2, 3], и др., однако главным условием получения слитка с минимальным развитием дефектов, являются геометрические параметры изложницы и прибыльной надставки [5, 6] в этом случае можно получить более благоприятную макроструктуру, снизить химическую и физическую неоднородность.

Одним из методов, позволяющих совместить эти два условия, является отливка слитков с применением захолаживания прибыли, предназначенная для производства полых поковок [7].

После отливки и затвердевания опытного слитка массой 1,53 т на образцах металла, отобранных с трех горизонтов слитка проводили идентификацию и оценивали распределение неметаллических включений. Идентификация и загрязненность неметаллическими включениями проводилась с помощью методов оптической и электронной микроскопии. Загрязненность неметаллическими включениями показана на рисунке 2, их внешний вид – на рисунке 1.



а – оксид, б – сульфид, в – оксисульфид

Рисунок 1 – Неметаллические включения в слитке с заоложенной головной частью

Определение химического состава неметаллических включений на сканирующем микроскопе FEI Versa 3D показало, что оксиды представлены исключительно оксидами  $\text{SiO}_2$ , сульфиды  $\text{MnS}$  и тугоплавкой эвтектикой  $\text{MnS}\cdot\text{FeS}$ . Оксисульфиды представляют собой оксиды кремния (в качестве подложки) и сульфиды марганца (окружение).

Распределение неметаллических включений (см. рисунок 2) в слитке с заоложенной прибылью характеризуется пониженным содержанием сульфидов в головной части, и увеличением их содержания в средних горизонтах, особенно в области осевой зоны. Это обусловлено особенностями расположения теплового центра в средней части слитка, и соответственно, лучшими условиями для формирования сульфидных включений, удаляемых при ковке в отходы вместе с осевой зоной.

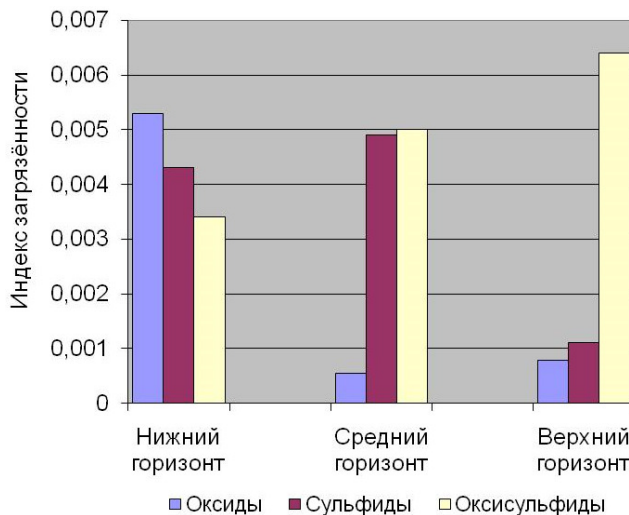


Рисунок 1 – Загрязнённость неметаллическими включениями слитка стали 38ХН3МФА массой 1,53 т с заоложенной головной частью.

Нижняя часть слитка наиболее загрязнена оксидными неметаллическими включениями, содержание которых обусловлено интенсивными затвердеванием донной части слитка, вследствие охлаждающего воздействия поддона, и захватом неметаллических включений, продвигающимся фронтом затвердевания, а также осаждением дендритов центрами кристаллизации которых являются тугоплавкие неметаллические включения.

Выводы:

Исследование количества и распределения неметаллических включений в слитке стали 38ХНЗМФА массой 1,53 т, отлитом с применением прибыли-холодильника выявило:

- уменьшение (в 4 раза) количества сульфидных включений в подприбыльных горизонтах слитка по сравнению со средней его частью, вследствие интенсивного охлаждающего воздействия массивной прибыльной надставки.

- повышенное содержание сульфидов в средней части слитка по сравнению с его верхней и нижними частями, что свидетельствует о расположении теплового центра в этой зоне слитка.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Затвердевание металлического расплава при внешних воздействиях / А.Н. Смирнов, [и др.]. - Донецк: Издательство «ВИК», 2008. – 250 с.
2. Жульев С.И., Зюбан Н.А. Производство и проблемы качества кузнечного слитка: Монография / ВолгГТУ. – РПК «Политехник», 2003. – 168 с.
3. Патент на полезную модель №42454, РФ В 22 D 27/15 / Устройство для отливки слитков в вакууме с инокуляторами. / Жульев С.И., Зюбан Н.А. – Оpubл. 16.06.04 Бюл. №34.
4. V.S. Dub, A.N. Romashkin, A.N. Mal'ginov, I.A. Ivanov, D.S. Tolstykh. : *Metallurgist*, 2014, Vol 57, pp. 987 – 995.
5. V. S. Dub, A. N. Romashkin, I. A. Ivanov, D. S. Tolstykh, and A. N. Mal'ginov : *Metallurgist*, 2014, Vol 57, pp. 1088 – 1094.
6. Влияние геометрических параметров на процессы кристаллизации и образование дефектных зон в слитках с различной конфигурацией донной части / Н.А. Зюбан, Д.В. Руцкий, С.Б. Гаманюк, А.Н. Галкин, А.С. Воробьева, Д.Г. Шулешко // *Технология металлов*. - 2013. - № 4. - С. 26-35.
- 7 Effect of chilling of the top part of a steel ingot on the conditions of its crystallization and the quality of forgings obtained from it / Галкин А.Н., Зюбан Н.А., Руцкий Д.В., Гаманюк С.Б., Пузиков А.Я., Фирсенко В.В. // *Metallurgist*. - 2013. - Vol. 57, No. 3-4. - С. 199-206.

### ОСОБЕННОСТИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ FE-СПЛАВОВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ D-МЕТАЛЛОВ И КРИОЛИТА

Зыкова А.П.<sup>1,2</sup>, Курзина И.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

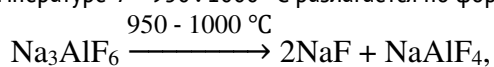
<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

zykovaap@mail.ru

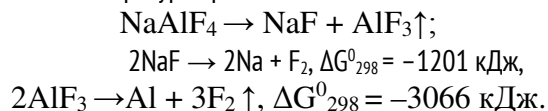
Среди современных методов внепечной обработки Fe-сплавов особое место занимает модифицирование чугунов и сталей ультра- и нанодисперсными материалами, которое позволяет в широких пределах регулировать процесс структурообразования при охлаждении отливки и получать высококачественные изделия с высокими эксплуатационными свойствами [1–4]. Вопросу модифицирования Fe-сплавов ультра- и нанодисперсными порошками (карбиды, нитриды, карбонитриды и т.д.) посвящено множество работ, приведены значительные экспериментальные данные, показывающие измельчение структурных составляющих в 2 и более раз, повышение прочностных характеристик и пластичности в среднем на 30 % [1–4]. При этом установлено, что эффективность ультра- и нанодисперсных модификаторов существенно зависит от их морфологических параметров, химической активности и условий модифицирования расплава. Главным преимуществом таких модификаторов является большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что в значительной степени определяет эффективность измельчения кристаллической структуры материала и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств отливок. Однако основными причинами, препятствующими применению модификаторов в литейном производстве промышленных предприятий, являются: дополнительные устройства и предварительная подготовка модификаторов перед введением их в расплав; нестабильность результатов, связанная с процессами коагуляции, растворения и распределения частиц модификатора в объеме расплава при выплавке массивных отливок; использование модификатора только для определенной номенклатуры чугуна или стали и др.

В настоящей работе в качестве модифицирующей смеси (МС) для Fe-сплавов использовали ультрадисперсные порошки TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (с содержанием примесей Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo не более ~5 масс. %) и криолит (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Влияние МС на структуру и механические свойства отливок проводили на чугунах с различной структурой (ИЧХ28Н2, СЧ25, ВЧ60) и стали (110Г13Л). В работах [5–7] показано, что при модифицировании Fe-сплавов (чугун, сталь) ультрадисперсными порошками TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> и криолита для всех отливок наблюдается уменьшение структурных составляющих в 1,5–3 раза, сохранение фазового состава (без образования новых фаз, включая МС), увеличение прочностных характеристик в среднем на 10–20 % и уменьшение количества литейного брака на 20 %.

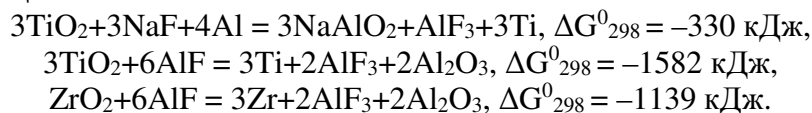
Особенностью внепечной обработки Fe-сплавов ультрадисперсными порошками  $\alpha$ -металлов и криолита является образование многокомпонентной системы в расплаве в процессе кристаллизации. Криолит, входящий в состав МС, является легкоплавкой составляющей и при температуре  $T = 950 \div 1000$  °C разлагается по формуле



где NaF и NaAlF<sub>4</sub> – поверхностно-активные вещества. Возможны и сопутствующие реакции диссоциации, распада, восстановления-окисления при высоких температурах расплава.



Образование фторидных соединений термодинамически возможно и подтверждено экспериментально. При проведении промышленных экспериментальных плавов было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения МС в расплав Fe-сплавов. Таким образом, в расплаве Fe-сплавов присутствует комплекс фторидных солей в жидком состоянии, газообразных фтора и плавиковой кислоты. Такая смесь является сильным восстановителем. Так как железо является менее активным металлом (согласно электрохимическому ряду напряжений), чем металлы тугоплавких оксидов МС, протекание реакций восстановления оксидов до металлов железом невозможно. Присутствие же фторидных соединений способствует протеканию следующих реакций:



Оксиды тугоплавких металлов хорошо смачиваются жидкими солями, поэтому можно предположить образование на их поверхности оболочки из расплава фторидных солей порошковой смеси и вторичных продуктов распада. Оболочка на поверхности частиц, содержащая криолит и фторидные соли, снижает поверхностное натяжение на границе «частица–расплав», что способствует облегченному процессу кристаллизации. Локальная близость частиц оксидов и восстановителей приводит к протеканию реакций восстановления Ti и Zr из оксидов алюминием и фторидными солями. Образование газов в результате распада криолита и взаимодействия с расплавом приводит к захвату вредных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы оксидов титана и циркония, так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать и равномерно распространяться по всему объему расплава чугуна за счет газообразных продуктов. В результате вышеуказанных эффектов в расплаве чугунов повышается концентрация центров кристаллизации, которая согласно расчету для частиц МС размером 0,3–2,2 мкм (наибольшая концентрация частиц МС) составляет  $N \approx 10^{12} \div 10^9$  шт/см<sup>3</sup>. Кроме того, входящие в состав МС тугоплавкие частицы оксидов титана и циркония с примесями Nb, Hf, Cr, Sr, Mo, имеющие температуру плавления  $T = 1521 \div 2758$  °C, могут играть роль «микрорасширителей», усиливая скорость охлаждения расплава и изменяя условия кристаллизации.

Таким образом, особенностью внепечной обработки Fe-сплавов ультрадисперсными порошками  $\alpha$ -металлов и криолита является: 1) распад криолита, образование фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов; 2) образование многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы)/жидкость (расплав, фторидные соли)/газ (фтор, плавиковая кислота)»; 3) формирование поверхностного слоя жидкими фторидными солями на границе раздела «твердая частица–расплав», способствующего снижению поверхностного натяжения на границе «твердое тело–расплав»; 4) облегченная диффузия частиц по объему расплава в присутствии газообразных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-02-98034.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миннеханов Г.Н. Омский научный вестник, 2009, 77(1), 22-25.
2. Hou Y. J. of rare earths, 2012, 30(3), 283-288.
3. Калинин В.Т. Металлург. и горн. пром., 2004, (6), 38-42.
4. Сабуров В.П. Лит. пром., 1991, (4), 14-16.
5. Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др. Изв. вузов. Физ., 2013, 12/2, 110-115.



6. Зыкова А.П., Лычагин Д.В., Курзина И.А. и др. Изв. вузов. Черн. металл., 2014, 11, 38-43.

7. Zyкова A.P., Kurzina I.A., Lychagin D.V. Adv. Mat. Res., 2015, 1085, 260-265.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Медянкина И.С., Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Сабирзянов Н.А., Яценко С.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия  
lysira90@mail.ru

Проблема утилизации все увеличивающихся объемов шламовых отходов глиноземного производства в крупном масштабе не решена, несмотря на многочисленные разработки ученых всего мира. На Урале оба алюминиевых завода ОАО «УАЗ» и «БАЗ» ежегодно пополняют шламохранилища более 1 млн. тонн красного шлама (КШ) каждый [1]. Шлам на полях под подсохшей сверху коркой в нижних слоях имеет высокую влажность (50-60%), и для его последующей переработки с транспортировкой необходимо «сухое» складирование. При фильтрации пульпы шлама на фильтр-прессах с использованием давления 3,5 атм. влажность может быть снижена до  $\leq 20\%$ . Такой кек представляет собой плиточный материал, который по транспортной ленте из шламового отделения может передаваться, например, для брикетирования [2]. Предложены другие варианты комплексной переработки КШ со снижением остаточного содержания щелочи менее 1 %, влажности до 12-15 %, извлечением скандия и др. редких металлов и последующим пирометаллургическим получением чугуна и/или ферросилиция, алюмокальциевого шлака, металлоотсева и цементита [3]. Известны попытки использования КШ в качестве глиноземистой корректирующей добавки цементной сырьевой смеси. Например, в РХТУ им. Д.И. Менделеева рекомендовано из КШ получать расширяющиеся и напрягающиеся спеццементы на основе синтезированных сульфосодержащих клинкеров и портландцемента. Показана возможность использования КШ в строительстве при замене части песка при цементных и бетонных работах [4].

Красный шлак обладает постоянным химическим составом, мас. %: 14,1  $Al_2O_3$ ; 43,1  $Fe_2O_3$ ; 15,5 CaO; 9,6  $SiO_2$ ; 4,1  $TiO_2$ ; 1,1 MgO (средние данные за 2014 г. ОАО «БАЗ»), тонкой дисперсностью и высоким содержанием полупрозрачных оксидов. В ИХТТ УрО РАН разработана принципиальная схема переработки шлама на компоненты цементного клинкера. Согласно технологии шлак с транспортной ленты (влажность 30%) обрабатывается в мешалках с небольшой добавкой CaO и после фильтр-пресса поступает во вращающуюся печь для обжига, затем спек подвергается размолу с последующей передачей полупродукта цементному заводу. Отходящие газы охлаждаются в теплообменнике и подвергаются тщательной очистке (циклоны, дополнительная очистка, скруббер). Эта ведущая схема может быть дополнена разрабатываемыми блоками извлечения из КШ глинозема, редких элементов, наноразмерного кремнезема. Глинозем может быть извлечен до 70% от его содержания в КШ, т.е. из 10 т шлама можно получить до 1 т  $Al_2O_3$ . Процесс осуществляется в автоклаве или в трубчатых вращающихся печах при повышенной высокой щелочности пульпы и с небольшой добавкой извести [5].

Редкие элементы (скандий, титан, цирконий) извлекаются из содовой шламовой пульпы при интенсивном барботаже отходящими газами печей спекания глиноземного цеха [6]. В раствор переходят комплексующиеся с карбонат-ионом элементы. Многократная обработка одним и тем же содовым раствором новых порций КШ позволяет достичь 30-50 г Sc/ $m^3$ , что на два порядка больше, чем в растворах сернокислотного выщелачивания урана, используемых для сорбционного извлечения скандия. Специфика содовых растворов и высокая концентрация в них скандия позволяют по упрощенной технологии получать первичный концентрат скандия и одновременно циркония и титана. Разработанная технология является абсолютно новым решением в отношении КШ и нашла свое внедрение в опытно-промышленном масштабе на ОАО «БАЗ-СУАЛ» с привлечением заинтересованных инвесторов. Очистка до получения технической соли скандия (98-99%  $Sc_2O_3$ ), основанная на приемах осаждения-растворения, не требует дорогостоящего оборудования и специфических реагентов.

В Институте в настоящее время проводится изучение реакций фторидной обработки КШ действием дополнительных реагентов при умеренных температурах (до 500°C) с образованием фторида алюминия, глинозема и получением

аморфного кремнезема. Промежуточные фазы и конечные продукты изучаются комплексом аналитических методов (рентгенофазовый, электронно-микроскопический, химический). В результате взаимодействия исходных соединений из состава КШ образуются простые фториды. Из полученного спека NaF и KF удаляются обработкой водным раствором, фториды кальция, железа и магния – путем кипячения или под воздействием кислот. Нелетучий остаток указанных фторидов так же может использоваться как компонент криолитовых солей при электролизе алюминия. Фторид алюминия ( $AlF_3$ ) при удалении других компонентов растворением в водных растворах может быть превращен в глинозем путем пирогидролиза под действием перегретого водяного пара с последующей сушкой и кальцинацией при температуре  $\sim 1200^\circ C$ .

Летучий гексафторсиликат аммония  $((NH_4)_2SiF_6)$  необходимо улавливать водой и далее получать аморфный кремнезем взаимодействия с аммиачным водным раствором до обарзования суспензии при pH 8-9. Полученный высушенный продукт представляет собой микродисперсный порошок оксид кремния. Кремневые материалы создают перспективные направления повышения эффективности литий-ионных химических источников тока и фотоэлектрических элементов. Он составляет основу современных полупроводниковых устройств. Кремний также может использоваться в качестве компонентов сплавов, легирующих добавок, раскислителя чугуна. Таким образом, шламы глиноземного производства могут быть рассмотрены в качестве дополнительного источника кремневых материалов по данному варианту переработки.

Разные подходы при разработке технологий утилизации КШ основываются в первую очередь на специфике конечных продуктов, которые будут иметь перспективные направления их использования. В том числе, изложенная выше блочная переработка, предполагающая запуск первоначально тех участков, которые позволят получить прибыль и оправдать вложенные инвестиции. Другим определяющим моментом в переработке КШ является установление связей с конкретными потребителями продукции из шламов, как в России, так и за рубежом. Кроме того, при реализации проектов необходимо предусмотреть целый ряд правовых и финансовых вопросов с собственником шламовых полей. Несмотря на различные трудности, утилизация КШ явится существенным вкладом в решение одной из глобальных проблем современности, связанной с защитой окружающей среды.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сабирзянов Н.А. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. УрО РАН, 2006. 386 с.
2. Яковлев М.Г. Цв. металлы. 2012. № 9. 49-51.
3. Леонтьев Л.Н. Металлы Евразии. 2013. № 4. 34-38.
4. Пягай И.Н. Ж. прикл. химии. 2012. Т. 10. № 4. 231-237.
5. Вайлерт А.В. Цв. металлы. 2014. № 3. 31-35.
6. Яценко С.П. Хим. технология. 2009. Т. 10. № 4. 231-237.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ Al-Sc ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ С ДОБАВКОЙ $Sc_2O_3$

Николаев А.Ю.<sup>1</sup>, Суздальцев А.В.<sup>1</sup>, Зайков Ю.П.<sup>1,2</sup>, Ткачева О.Ю.<sup>1</sup>, Батухтин В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

suzdaltsev\_av@mail.ru

Большая часть производимого алюминия используется в электротехнике, однако в последнее время появился спрос на его сплавы, поскольку уже незначительная добавка некоторых элементов и соединений в алюминий улучшает его технологические свойства. В частности, 0,2 мас. % скандия в алюминий приводит к улучшению прочности, свариваемости, устойчивости к рекристаллизации и коррозионной стойкости [1].

В настоящее время получение сплавов Al-Sc осуществляется замешиванием скандия в перегретый жидкий алюминий с последующей кристаллизацией плава [1]. Существенными недостатками такого способа являются высокая стоимость чистого скандия, его потери в ходе приготовления сплава, а также необходимость подбора и тщательного контроля параметров процесса охлаждения для равномерного распределения скандия в полученном сплаве. Чистый скандий может быть

заменен на менее дорогой солевой флюс, содержащий фторид скандия [2], однако для такого способа потребуется другой реактор при сохранении остальных недостатков.

Альтернативным способом получения сплавов Al-Sc может выступать осаждение скандия непосредственно при электролитическом получении алюминия [3, 4], при этом в качестве скандий-содержащего сырья может использоваться обогащенный по Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрат из красного шлама [5].

В настоящей работе проведены первичные электролизные испытания по получению сплавов Al-Sc электролизом расплавов KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавкой 1 мас. % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур 750–980 °С.

Электролизные испытания проводили в корундовом тигле, на воздухе в интервале температур 750–980 °С. Катодом служил жидкий алюминий на дне тигля, подвод тока к которому осуществляли при помощи графитового стержня. В качестве анодов использовали плотный графит на нихромовом токоподводе. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при катодных плотностях тока до 0.25 А/см<sup>2</sup>. Содержание скандия в полученных сплавах Al-Sc определяли при помощи спектрально эмиссионного и рентгенофазового анализа.

В результате электролизных испытаний были получены сплавы Al-Sc с содержанием скандия от 0.1 до 0.5 мас. %, причем наибольшее содержание скандия в алюминии было достигнуто в расплаве KF-AlF<sub>3</sub>-(1 мас. %)Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 750 °С.

Полученные данные могут быть использованы при подборе оптимальных параметров электролитического получения лигатур и сплавов Al-Sc в промышленном электролизере.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Roysset J., Ryum N. International Materials Reviews. 2005 V. 50. p.19-44.
2. Яценко С.П., Яценко А.С., Овсянников Б.В., Варченя П.А, Патент РФ 2421537 С2, приоритет от 02.02.2009.
3. Schwelling P. Int. patent WO 2006/079353 A1, priority date 25.01.2005.
4. Liu Q., Xue J., Zhu J., Guan Ch. Light metals. 2012. p.685-689.
5. Пягай И.Н., Яценко С.П., Пасечник Л.А., Сабирзянов Н.А. Труды 4-го Межд. Конгресса «Цветные металлы Сибири-2012», 5-7.09.2012, Красноярск, Россия. с.176.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение №14.607.21.0042 от 21.08.2014).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ KF-ALF<sub>3</sub> МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Першин. П.С.<sup>1</sup>, А.В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург,

E-mail: paffka19@yandex.ru

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург,

#### Введение

Стратегии развития алюминиевой промышленности до 2020 года в России связаны с ростом объемов производства, потребления и экспорта металлопродукции, повышением ее качества и сортамента, а так же ресурсосбережением и снижением негативного влияния на экологию. Успешное решение этих задач не представляется возможным без инновационных решений в ходе тесного взаимодействия науки и производства, и в основе совершенствования технологий лежат всесторонние научные исследования физико-химических свойств электролитов, механизма электродных процессов, а также влияние на них примесей.

Большая часть получаемого алюминия используется в электротехнике, однако в последнее время со стороны аэрокосмической, автомобильной и других отраслей возрос спрос на сплавы алюминия с кремнием, бором, титаном, скандием, цирконием и другими модифицирующими элементами. Интерес этот обусловлен тем, что уже незначительная добавка перечисленных элементов в алюминий улучшает его технологические и эксплуатационные свойства. Существующие способы

получения сплавов алюминия (механическое смешение, металлотермический способ) обладают общими недостатками: неравномерность распределения легирующего компонента в алюминии, сложность в управлении свойствами получаемых сплавов, необходимость использования дополнительных реакторов. От этих недостатков можно избавиться, используя прямой одностадийный электрохимический синтез непосредственно при электролизе криолит-глиноземного расплава, либо расплава на основе  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

В данной работе методом вольтамперометрии изучены электрохимические особенности процесса получения алюминия и сплава Al-Si при электролизе расплава на основе  $\text{KF-AlF}_3$ .

#### Эксперимент

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной графитовой ячейке на воздухе при 720 °С. Графитовый тигель, в который помещали расплав массой 200 г служил противозлектродом. В качестве рабочего электрода использовали спектрально-чистый графит (СЧУ), экранированный корундовой трубкой. Электрод сравнения – углеродный в равновесной смеси  $\text{CO}+\text{CO}_2$  [1]. Перед измерениями расплав подвергали предварительному потенциостатическому электролизу для удаления остаточных электроположительных по отношению к алюминию примесей.

#### Результаты и обсуждение

Расплавы  $\text{KF-AlF}_3$  и  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для установления механизма осаждения кремния сначала были получены вольтамперограммы в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  (Рис. 1). После очистного электролиза остаточная плотность тока при развертке потенциала до -1.10 В (до выделения алюминия) достигает 0,07  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Она может быть связана с образованием раствора  $\text{Al}^+$  в расплаве [2], образованием карбида алюминия, либо разрядом недоочищенных в ходе предэлектролиза примесей. Разряд алюминия (Al) происходит при потенциале около -1.25 В и пиковой плотности тока 0.28  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Это значение близко к термодинамическому. Наличие двух-трех пиков ( $\text{Al}'$ ,  $\text{Al}''$ ) на анодной ветви в при потенциалах около -0.80, -0.55, и -0.30 В может быть связано с окислением разных форм алюминия ( $\text{Al}$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ). При потенциале от -1.43 В ( $\text{K}+\text{Al}$ ) предположительно начинается выделение калия (положительнее термодинамического значения за счет возможной интеркаляции в графит). Анодная ветвь F характеризует разряд ионов фтора до  $\text{CF}_4$ .

Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3$  приводит к смещению потенциала совместного выделения алюминия и калия ( $\text{K}+\text{Al}$ ), сглаживанию пика Al и увеличению катодной плотности тока в области потенциалов от -0.6 до -1.2 В. Эти факты указывают на усложнение структуры электроактивных частиц, возникновение затруднений по их доставке к электроду и разряду. На обратной ветви вольтамперограммы можно отметить появление пика O при потенциале около 0 В, связанное с разрядом электроактивных частиц до CO и  $\text{CO}_2$ .

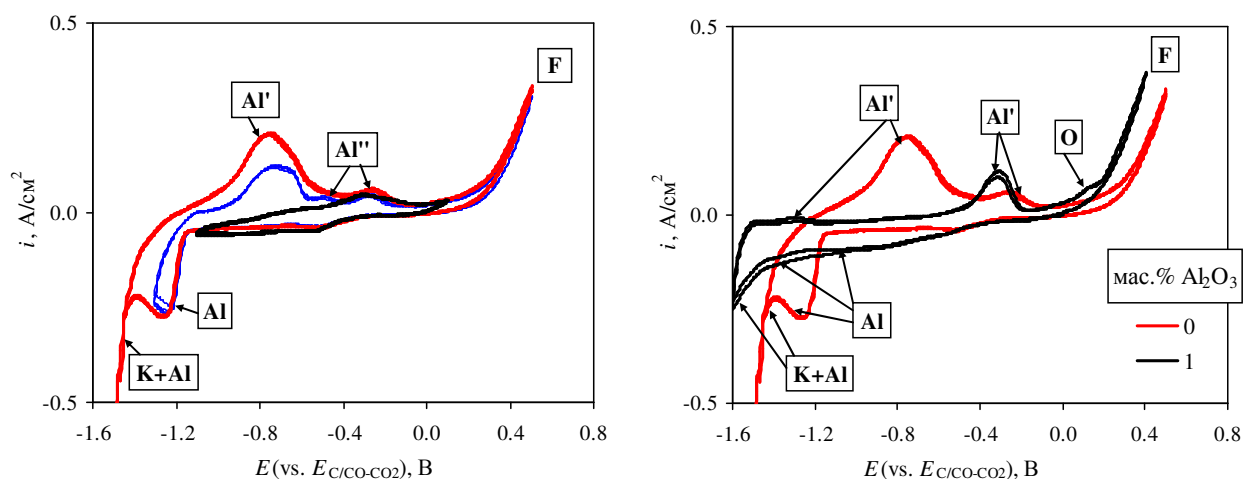


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на СЧУ в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$  (слева) и  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (справа) при скорости развертки потенциала 0.1 В/с и 720 °С

**Расплав KF-AlF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.** Добавка 1 мас.% SiO<sub>2</sub> в расплав KF-AlF<sub>3</sub> приводит к появлению пика выделения CO и CO<sub>2</sub> (O), а также пика выделения кремния (Si) при потенциале около -0.85 В. На обратном ходе развертки потенциала величина плотности тока пика растворения алюминия и кремния (Al+Si) меняется незначительно.

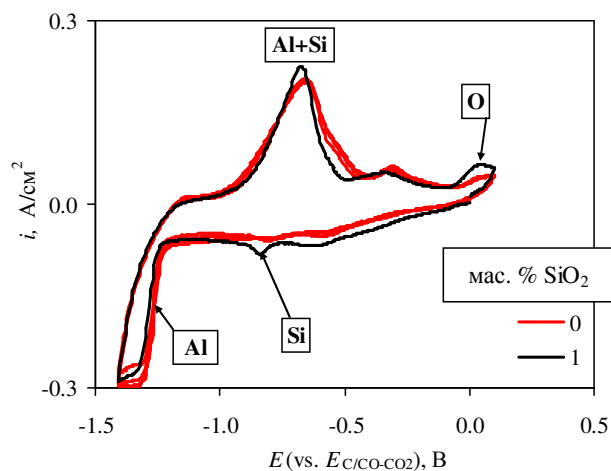


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на СЧУ в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> без добавок и с добавкой 0.5 мас.% SiO<sub>2</sub> (справа) при скорости развертки потенциала 0.1 В/с и 720 °С

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации СП-1613.2015.1 (Тема: Разработка новых подходов получения сплавов на основе алюминия методом электрохимического синтеза).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков, Электрохимия, 2012, 48, 1251-1263.
2. А.Н. Барабощкин, Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей, М: Наука, 1976, 93-98.

### ПЕРЕРАБОТКА КРАСНОГО ШЛАМА С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛОПРОДУКТА И АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Потапкин П.А., Лайнер Ю.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия  
ksandr19@gmail.com

При производстве глинозема из бокситов щелочным способом Байера образуются отход производства – красный шлам (КШ). Он представляют собой тонкодисперсный продукт, содержащий (%): 40 – 55 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12 – 20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – 15 CaO, 2 – 5 Na<sub>2</sub>O, 2 – 5 TiO<sub>2</sub> с незначительным количеством других компонентов. На тонну полученного оксида алюминия в среднем приходится 1,1-1,2 т шлама. Из-за отсутствия эффективных технологий переработки красный шлам практически не используется и складывается в специальных шламохранилищах, что оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду. В настоящее время на предприятиях России ежегодно складывается более 10 млн. т/год (в мире более 120 млн. т/год) красных шламов. Главную опасность представляет выраженная щелочная среда красного шлама.

Изыскание эффективных методов утилизации красного шлама является исключительно актуальной задачей.

Существующие известные технологии переработки красных шламов носят локальный характер в отношении коммерческой составляющей и не могут быть воспроизведены в полной мере при масштабировании – производство мелких партий концентратов для строительства, производства удобрений и т.д. В настоящее время развиваются два основных подхода в методах решения проблемы переработки красного шлама: пирометаллургический и гидрометаллургический [1].

В данной работе предлагается разработать способ утилизации красного шлама, который состоит из пиро-гидрометаллургических переделов. Это позволит с одной стороны решить вопрос получения металлопродукта в значительных объемах для черной металлургии, а с другой стороны, образующийся анортитовый или геленитовый шлаки подвергнуть

разложению кислотами или щелочами с дальнейшим получением глинозема, коагулянтов, редкоземельных элементов и шлама для производства стройматериалов.

Исследования проводились на пробе красного шлама Румынского завода «Алюм», %:  $Fe_2O_3$  - 43,39;  $Al_2O_3$  - 21,51;  $SiO_2$  - 9,04;  $Na_2O$  - 7,09;  $CaO$  - 4,63;  $TiO_2$  - 2,92; п.п.п. - 11,38. В качестве восстановителя был использован кокс с зольностью 14%. Установлено, что представленная проба красного шлама состоит из следующих фаз: гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ ; маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$ ; канкринита  $(Na,Ca,K)_{3-4}(Al,Si)_6O_{12}(CO_3) \cdot 2H_2O$ ; гидрограната  $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_6$ ; гидроалюмосиликата натрия  $Na_2Al_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$ ; гидроалюмосиликата  $CaAl_2Si_{10}O_{24} \cdot 7H_2O$  и перовскита  $CaTiO_3$ .

Перед проведением восстановительного обжига пробу красного шлама сушили при температуре около  $100^\circ C$ , а затем готовили шихту с коксом. Расход кокса составил от 7 до 9 % от веса образца. Образец (таблетку) помещали в алундовый тигель и закрывали дополнительной графитовой крышкой для изоляции от воздуха. Процесс проводили в вертикальной трубчатой печи в области температур  $1000-1450^\circ C$  без дополнительной выдержки в течение 6 мин. После охлаждения продукт разделили на металлическую и шлаковую части. По содержанию железа в шлаке определили степень извлечения железа в металлическую фазу.

Согласно фазовому составу, в шлаке  $Na_2O$  связан в основном с  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в соединение  $NaAlSiO_4$  со структурой нефелина. Помимо нефелина  $Al_2O_3$  в шлаке входит в состав алюмосиликата кальция, в частности со структурой геленита -  $Ca_3Al_2Si_2O_{10}$ . На дифрактограммах отмечается наличие слабых линий фазы со структурой диопсида -  $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ . Содержание  $TiO_2$  в шлаках находится на уровне около 10%. Он входит в состав перовскита ( $CaTiO_3$ ), который на дифрактограммах дает достаточно интенсивные рефлексы. По данным оптического анализа перовскит равномерно распределен в шлаке в виде мелких кристалликов скелетообразной формы.

Показано, что при быстром высокотемпературном обжиге красного шлама в области  $1350-1400^\circ C$  в течение нескольких минут происходит металлизация оксида железа и его коагуляция. Благодаря относительно низкой температуре и быстрому протеканию самого процесса наблюдается практически полное отсутствие возгонки щелочей и эффективное разделение металлопродукта и алюминийсодержащего шлака. Степень извлечения оксида железа в металлический продукт составила около 90 %. Образующийся алюминийсодержащий шлак при обжиге красного шлама представляет достаточно качественное сырье для производства глинозема по способу спекания. Разработанный процесс переработки красного шлама одностадийным обжигом является гибким, безотходным и экологически чистым.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема, 2-е изд. - М.: Металлургия, 1978. - 344 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ХРОМА В ХОДЕ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВОГО СПЛАВА FE-26CR-16CO**

Устюхин А.С.<sup>1</sup>, Алымов М.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. АА Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия  
fcbneo@yandex.ru.

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co относятся к деформируемым сплавам, обладают высокой пластичностью, коррозионной стойкостью и при этом хорошими магнитными свойствами [1]. Порошковая металлургия является одним из наиболее эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение изделий с заданными свойствами и формой, при минимальных отходах и малой трудоёмкости. Однако, в отличие от других классов магнитотвердых материалов (для некоторых классов порошковая металлургия является единственным способом промышленного производства постоянных магнитов) методы порошковой металлургии для сплавов системы Fe-Cr-Co были применены относительно недавно. Ограниченное использование методов порошковой металлургии для производства этих сплавов во многом связано с тем, что в процессе получения, как правило, используются высокие температуры спекания (около  $1400 - 1420^\circ C$  [2,3]), что приводит к повышению энергоёмкости получения материала и более быстрому износу технологического оборудования. Если же понижать температуру спекания, то, как правило, это приводит к ухудшению магнитных свойств из-за более высо-

кой остаточной пористости. Однако в предыдущей работе было показано, что в частности для сплавов Fe-26Cr-16Co, легированных 2% молибдена и вольфрама, хорошие магнитные гистерезисные свойства ( $B_r = 1,1 - 1,16$  Тл,  $H_c = 56 - 60$  кА/м,  $(BH)_{\max} = 29 - 33$  кДж/м<sup>3</sup>) получаются и в более низком диапазоне температур спекания - 1250 - 1330°C [4]. Стоит отметить, что при повышении температуры спекания до 1350 - 1420°C наблюдалось снижение магнитных характеристик этих сплавов на 5-10%, несмотря на рост плотности. Как выяснилось, это связано с частичным испарением хрома в ходе спекания, которое значительно увеличивается с повышением температуры.

Методом МРСА проведен экспериментальный анализ изменения содержания компонентов в сплаве Fe-26Cr-16Co при его спекании в вакуумной печи. Для анализа использовали образцы, спеченные при температуре 1330°C и 1420°C и времени выдержки 150 мин. Кроме того, образцы для анализа после спекания закаляли на однофазный твердый раствор. При температуре 1420°C и диаметре цилиндрического образца после спекания ~ 12,5 мм толщина обедненного хромом слоя от поверхности вглубь составляла ~ 0,5 - 0,6 мм. Схожее поведение наблюдается и при температуре спекания 1330°C, но разница в концентрациях хрома на поверхности и в объеме значительно меньше, и толщина обедненного слоя ~ 0,3 мм. В остальном объеме образцов состав практически соответствует исходному.

Была составлена математическая модель диффузионного переноса, в которой испарение хрома в ходе спекания лимитируется двумя последовательными стадиями: подвод хрома к поверхности путем диффузии, и его испарение с поверхности. Коэффициент диффузии хрома в рассматриваемой системе экспоненциально зависит от температуры:  $D = D_0 \exp(-E/RT)$ , здесь  $E$  - энергия активации процесса,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - температура,  $D_0$  - предэкспоненциальный фактор. Скорость испарения металла с поверхности многокомпонентного сплава для случая испарения металла с поверхности образца, помещенного в вакуумную печь, когда испарившиеся частицы не возвращаются к поверхности испарения в результате столкновения с другими частицами, главным образом зависит от парциального давления насыщенных паров и описывается законом Ленгмюра. В свою очередь давление насыщенного пара сильно зависит от температуры. При составлении математической модели не учитывались скорости испарения и диффузия остальных компонентов сплава, поскольку эти показатели в данном температурном интервале ниже аналогичных у хрома в разы и даже на порядки. Для оценки коэффициента диффузии и скорости испарения хрома в температурном интервале 1330°C - 1420°C воспользовались известными литературными данными [5-7], а на их основе построили пространственное распределение концентрации хрома от поверхности вглубь образца с помощью численного анализа. Полученные результаты математического моделирования качественно совпали с экспериментальными результатами МРСА анализа.

Благодаря разработанной модели можно будет оценить совместный отрицательный вклад остаточной пористости и испарения хрома на магнитные свойства Fe-Cr-Co сплавов и на основе подбирать оптимальные температурно-временные режимы спекания для заготовок различных размеров и формы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Либман М.А. Материаловедение, 2010, 9, 58-64.
2. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Физика и химия обработки материалов, 2011, 3, 34-38.
3. Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев А.И. Изв. вузов "Порошковая металлургия и функциональные покрытия", 2011, 4, 54.
4. Устюхин А.С., Алымов М.И., Миляев И.М. Письма о материалах, 2014, 4-1, 59-61.
5. Schiller S., Heisig U. Panzer S. Electron Beam Technology, Wiley & Sons, 1982, 508.
6. Мирзаев Д.А., Мирзоев А.А., Окишев К.Ю., Созыкина А.С. Вестник ЮУрГУ, 2009, 14, 49-52.
7. Alberry P.J., Haworth C.W. Metal Science, 1974, 8, 407-412.

## ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ В ХОДЕ ДЕСТРУКТИВНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Чуканов А.Н.<sup>1</sup>, Яковенко А.А.<sup>2</sup>, Леонтьев И.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тульский государственный университет, Тула, Россия,

<sup>2</sup>ООО «МеталлургТуламаш», Тула, Россия

johnveendegoe@rambler.ru

Введение. Различные деструктивные воздействия вызывают в металлических сплавах (сталях) перераспределение примесей внедрения (углерода, азота, водорода). Оно сказывается на изменении суб- и микроструктуры сталей, и зачастую приводит к деградации эксплуатационных свойств. К процессам перераспределения примесей внедрения в сталях относят старение (деформационное и термическое). Авторами [1] была разработана методика описания сплавов системы Fe-C, после деструктивных воздействий, имитирующих эксплуатацию в условиях агрессивной среды. Методика опиралась на изменение температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ) в ходе усиления деструктивного воздействия. Изменения субструктуры оценивали, анализируя параметры ряда неупругих эффектов (максимумов ТЗВТ): Канелли-Вердини, Снука, Кёстера, а также зафиксированного авторами «деструкционного» эффекта, характеризующего изменение дислокационной динамики в локальных зонах концентрации напряжений (ЛЗКН). Концентрацию азота и углерода в феррите фиксировали по изменению высоты максимума Снука, характеризующего диффузию под напряжением атомов внедрения (азота и углерода).

Цель работы: Уточнить достоверность оценки перераспределения примесей внедрения, основанных на использовании метода внутреннего трения (обработки максимума Снука).

Объекты исследования: стали марок 18ГС, Ст5, Ст3, 20. Исходная структура упрочненных (ВТМО) сталей – бейнит или феррит-перлит. Деструктивное воздействие осуществляли статическим деформированием и электролитическим насыщением под нагрузкой.

Методики. Анализировали ТЗВТ, полученные при низко- ( $f \sim 1\text{c}^{-1}$ ) и среднечастотных ( $f \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ ) измерениях, в диапазоне от  $-190$  до  $500^\circ\text{C}$ . На ТЗВТ идентифицировали следующие неупругие эффекты: водородную релаксацию Канелли-Вердини; релаксацию Снука (С,N); дислокационно-примесную релаксацию Снука-Кёстера и деструкционный эффект в ЛЗКН.

Результаты эксперимента. Анализ ТЗВТ предварительно деформированных и наводороженных образцов позволил получить зависимости высоты максимума Снука от степени предварительной деформации и длительности электролитического наводороживания. С использованием их выявили снижение концентрации углерода и азота в феррите. Считали это результатом локализованного обезуглероживания [2] (рис.1). В исходной бейнитной /перлитной структуре упрочнённых конструкционных сталей в процессе электролитического контакта с водородсодержащими средами формируются ферритные участки, прилегающие к концентраторам напряжений (формирующиеся микротрещины и поры).

Анализ изменения высоты максимума Снука позволил выявить немонотонную зависимость концентрации примесей внедрения от интенсивности деструктивного воздействия. Её связывали с влиянием локальных полей развивающихся концентраторов напряжений (микротрещин). Они могли дополнительно стимулировать диффузионные «перескоки» атомов внедрения в энергетически выгодные позиции решётки феррита, что затрудняло объективную оценку концентрации углерода в феррите по данным эффекта Снука.



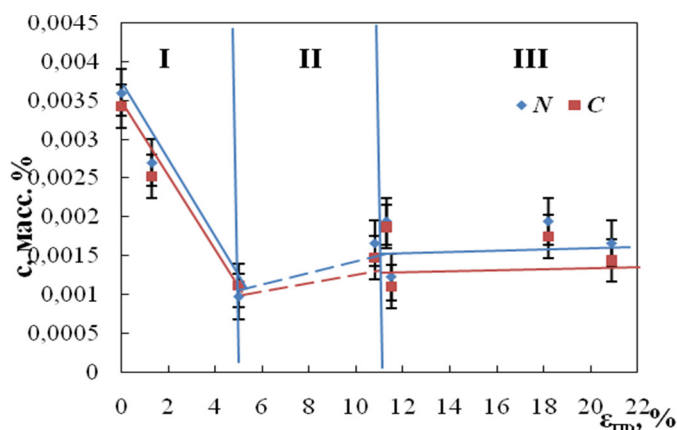


Рисунок 1. Зависимости концентраций азота (N) и углерода (C) в феррите от степени предварительной деформации (сплав Fe-0,09 % C)

Для уточнения процессов, связанных с диффузией атомов внедрения под напряжениями в деформированной стали 20, провели дополнительный анализ ТЗВТ. На всех ТЗВТ измерили площадь под кривыми, ограничивающими максимум Снука, для сравнения с результатами определения концентрации углерода по высоте пика Снука. Полученная зависимость (рис. 2) была немонотонной с максимумом при 4% деформации. За участком снижения площади после деформации 2 % наблюдается её рост до 4%. Далее следует снижение до 6 % и заключительный рост площади после деформации 8 %.

Анализ результатов. Анализ полученных зависимостей позволил высказать следующую гипотезу. При определении концентрации примесей внедрения (C, N) на основании измерения высоты максимума Снука из рассмотрения возможно исключение некоторого количества атомов внедрения. Они ещё до проведения измерений ТЗВТ подвергаются воздействию локальных полей напряжений перенапряжённых микрообъёмов и диффундируют под их напряжениями.

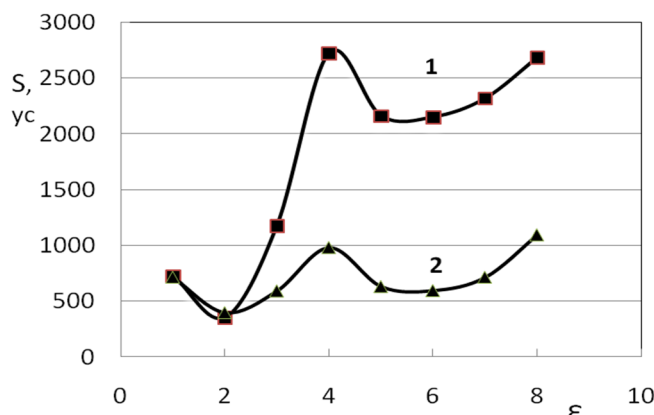


Рисунок 2. Зависимость площади максимума Снука от степени предварительной деформации (сталь 20): 1- (ППП Origin, за вычетом линейного фона); 2 - (вычет параболического фона с помощью программы [4])

С увеличением степени предварительной деформации и длительности насыщения количество концентраторов напряжений растёт. Вместе с этим увеличивается и количество атомов углерода и азота, находящихся в их областях. Для них реализуются диффузия под напряжением. В итоге, общее количество атомов внедрения обуславливающих релаксацию по механизму Снука снижается.

Таким образом, для объективного определения количества атомов внедрения (углерода) в феррите, по измерениям высоты максимума Снука, необходимо учитывать уровень поврежденности анализируемого материала, по состоянию и динамике ансамбля концентраторов напряжений, их влияние на диффузионное перераспределение атомов. Сопоставление полученных результатов с данными работы [3] подтверждает высказанную гипотезу. С ростом степени деструктивного

воздействия на образец стали, в его объёме растёт количество и жёсткость концентраторов напряжений (рис.3). Количество атомов внедрения, исключаемых из «общего» эффекта Снука при измерениях ТЗВТ увеличивается.

Выводы. Подтверждена гипотеза о получении неоднократной возможности для атомов внедрения реализации механизма релаксации Снука в ходе их перераспределения в локализованных областях концентраторов напряжений. Необходимо разработать алгоритм учёта влияния ансамбля концентраторов напряжений на диффузионное перераспределение примесей внедрения.

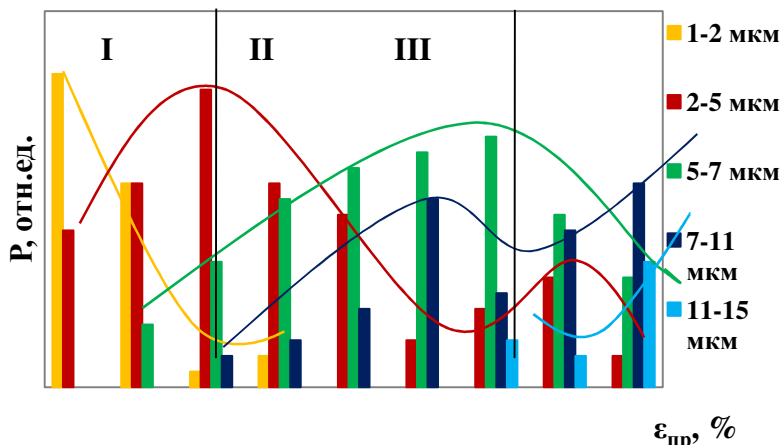


Рисунок 3. Влияние предварительной деформации на вероятность распределения микротрещин по размерам (сталь 20) [3]

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтьев И.М., Чуканов А.Н., Сергеев Н.Н., Яковенко А.А. Обезуглероживание, водородная хрупкость и старение высокопрочных сталей в условиях электролитического наводороживания // XXI Петербургские Чтения по проблемам прочности. Матер. межд. конф. (15–17.04. 2014 г., Санкт-Петербург, Россия, С. 194-197.
2. Чуканов А.Н., Левин Д.М., Яковенко А.А. Использование и перспективы метода внутреннего трения в оценке деградации и деструкции железо - углеродистых сплавов // Известия РАН. Серия Физическая.-2011.- Т.75- № 10, С.1423-1427.
3. Яковенко А.А. Механизмы и закономерности формирования деформационной и водородной повреждаемости железоуглеродистых сплавов. Диссерт на соиск. уч. степ. канд. техн. наук.- Курск, Юго-Западный государственный университет, 2012.-240 с.
4. Семин В.А., Головин С.А. Компьютерная программа «Аппроксимации температурной зависимости внутреннего трения» (Свид. регистр. программы для ЭВМ №2005611582).

**Научное издание**

**Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием  
"ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

Принято к печати

Федеральным государственным бюджетным учреждением науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

Компьютерная верстка: А.И. Огарков

Подписано в печать 18.05.2015. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.  
Гарнитура PT Sans Narrow. Печать цифровая. Усл. печ. л. 49,64.  
Тираж 45 экз. Заказ № Z2286.

Издательство ООО "Ваш полиграфический партнер"  
127238, г. Москва, Ильменский пр, д. 1, стр. 6

Типография ООО "МОН"  
105082, г. Москва, пл. Спартаковская, д. 14, стр. 3, ком. 3