VIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ
МОЛОДЕЖИ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ФНМ

5 - 9 октября 2020
г. Суздаль

VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи

«Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»

Сборник материалов конференции



5- 9 октября 2020, г. Суздаль

УДК 539.21(063)
ББК 22.36я431+22.37я431+30.37я431
Ф94

Ф94 VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль. 5-9 октября 2020 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, 374 с.

ISBN 978-5-6043996-5-1

В сборнике материалов опубликованы доклады VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах и оценку экономической эффективности использования инновационных разработок. Затронуты вопросы, связанные с разработкой и созданием наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особо чистых, керамических, полимерных и композиционных. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов высших учебных заведений.

Конференция поддержана:

- РФФИ грант 20-03-22019 научные мероприятия
- ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЛЬНЫХ ПРОГРАММ. Группа РОСНАНО

Материалы публикуются в авторской редакции.
Сборник материалов доступен на сайте *http://www.fnm.imetran.ru*

© ИМЕТ РАН 2020

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ГРУППА РОСНАНО

АО «КОМПОЗИТ» (Г. КОРОЛЕВ)

ОБНИНСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ТЕХНОЛОГИЯ» ИМ. А. Г. РОМАШИНА

ООО «ТЕХМА» (г. МОСКВА)
официальный сервис-агент конференции

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

СОВЕТА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИМЕТ РАН

СОВЕТА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ АО «КОМПОЗИТ»

Дорогие коллеги!

От всей души рад приветствовать вас среди участников VIII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества".

Настоящая научная конференция преследует следующие цели:

– обмен научно-технической информацией и анализ состояния разработок функциональных неорганических материалов для ключевых отраслей современной индустрии – ракетно-космической, атомной, электронной, а также для медицины;

– укрепление творческих контактов академических институтов и высших учебных заведений, фундаментальной и прикладной науки;

– формирование связей науки и бизнес-сообщества; развитие сотрудничества российских ученых с учеными ближнего и дальнего зарубежья.

Основным организатором конференции выступает ИМЕТ РАН совместно с АО «Композит». Среди организаторов и партнеров следует отметить Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Российскую академию наук, Отделение химии и наук о материалах, Российский фонд фундаментальных исследований, РФФИ № 20-03-22019 Научные мероприятия, Фонд инфраструктурных и образовательных программ группа РОСНАНО.

Конференция проводится каждые два года и стала одним из крупных и представительных международных научных форумов. Программа конференции посвящена результатам фундаментальных исследований и разработок широкого спектра неорганических наноматериалов функционального назначения – металлических, керамических, полимерных и композиционных, изучению их свойств, технологических основ создания, проблемам их анализа, аттестации, применения и инновационных технологий производства. Значительное внимание уделено размерно-структурному и примесному факторам. Все больше проявляется связь материаловедческих и конструкторских разработок.

На конференции представлены практически все регионы России, Белоруссия, Грузия, Азербайджан, Украина. Заочно участвуют ученые Чехии и Польши.

Состав и программа конференции отражают укрепление научных связей высшей школы, Академии наук, отраслевых научных центров.

В рамках конференции пройдет научная школа для молодежи с целью обмена опытом и информацией о своих достижениях молодых научных

сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, работающих в областях, связанных с функциональными наноматериалами и развитием нанотехнологий, а также ознакомления молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов с новейшими достижениями научных исследований.

Программа научной школы предусматривает молодежные сессии, на которых будут представлены устные и стендовые доклады. Лучшие работы будут отмечены наградами и рекомендованы для публикации научных журналах по тематике конференции.

Желаю всем участникам конференции успешной работы – укрепления прежних и создания новых творческих контактов, генерации ярких идей и новых инновационных решений.

Уважаемые коллеги! Проведение настоящей конференции, как и прежней, стало традицией. Каждые 2 года приблизительно в одно и тоже время мы собираемся, чтобы обменяться результатами, накопленным опытом экспериментальной работы, сформулировать новые задачи, наметить новые планы научного сотрудничества. Выражаю надежду, что и эта очередная конференция принесет каждому из вас пользу для дальнейшей работы, новые мысли и творческое вдохновение. Успеха каждому из вас!

Председатель организационного комитета, академик РАН Солнцев К.А.

Фонд инфраструктурных и образовательных программ – один из крупнейших институтов развития инновационной инфраструктуры в России. Фонд создан на основании закона “О реорганизации Российской корпорации нанотехнологий”. Деятельность Фонда нацелена на поддержку и развитие всех российских предприятий наноиндустрии по таким направлениям, как развитие технологической инфраструктуры и кадрового потенциала, стимулирование спроса на новую высокотехнологичную продукцию, её стандартизация и сертификация, совершенствование законодательства, популяризация высоких технологий.

Фонд поддерживает и развивает сеть нанотехнологических центров. Совместно с партнерами создаются технологические инжиниринговые компании, которые по заказу сторонних компаний разрабатывают и внедряют оригинальные технологии для различных отраслей промышленности. Для расширения сферы применения инноваций Фонд совершенствует систему технических регламентов и стандартов. Одним из магистральных направлений работы Фонда является развитие системы квалификаций в наноиндустрии, дополнительного образования детей и молодежи, новых образовательных технологий, включая электронное образование.

Образовательные программы Фонда – инструменты быстрого реагирования на дефицит компетенций специалистов в компаниях, который проявляется, как правило, на этапе внедрения инноваций, в ходе разработки и вывода на рынок нового продукта. Сократить потери рабочего времени на обучение сотрудников помогают дистанционные образовательные технологии. Стремительное развитие технологий, изменения производственных процессов обозначили необходимость формировать квалификации, отвечающие запросам высокотехнологичных компаний.

Независимая оценка квалификации позволяет выявить, готов специалист к выполнению производственной задачи или нет. Профессиональные экзамены для студентов помогают им определиться с будущей траекторией и адекватно реагировать на потребности рынка труда. Качество обучения в вузах оценивается с помощью профессионально-общественной аккредитации образовательных программ.

Технопредприниматель – перспективная специализация. Получить ее можно, поступив на Межвузовскую магистерскую программу подготовки инженеров в сфере высоких технологий или онлайн-магистратуру «Технологическое предпринимательство», открывшуюся в 2017 году в МФТИ.

Цифровое обучение – авангард системы дополнительного образования и ресурс для обучения на протяжении всей жизни. Доступ к новым знаниям и в первую очередь качественному контенту в сфере передовых технологий в режиме 24/7 обеспечивают образовательные платформы edunano.ru и stemford.org. Они содержат курсы и лекции для слушателей всех возрастов. Самые младшие из них – школьники – перспективный кадровый ресурс. Это будущие ученые, инноваторы, руководители промышленных предприятий, инженеры.

Чтобы привить интерес к высоким технологиям, помочь раскрыть таланты подрастающего поколения и научить его жить в мире техноинноваций, Фонд при участии компаний, научных и образовательных организаций поддерживает развитие естественно-научного образования в школах, проведение олимпиад, конкурсов, научно-просветительских и профориентационных программ. Проекты в сфере дополнительного образования для детей и педагогов нацелены на самую разную аудиторию: они могут заинтересовать учеников любого возраста и уровня подготовки, педагогов и родителей. Их неотъемлемая черта – исследовательский подход, упор на командную работу и междисциплинарность содержания.

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ
И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ: АКАДЕМИК СОЛНЦЕВ К.А.

СОПРЕДСЕДАТЕЛИ: ЧЛ.-КОРР. РАН БУРХАНОВ Г.С.

Д.Т.Н. ТИМОФЕЕВ А.Н. – ПЕРВЫЙ ЗАМ. ГЕН. ДИРЕКТОРА АО "КОМПОЗИТ"

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

АКАДЕМИК ГРИГОРОВИЧ К.В.

АКАДЕМИК ИЕВЛЕВ В.М.

АКАДЕМИК ЧУРБАНОВ М.Ф.

АКАДЕМИК КАРПОВ Ю.А.

ЧЛ.-КОРР. РАН КОМЛЕВ В.С.
ДИРЕКТОР ИМЕТ РАН

ЧЛ.-КОРР. РАН АЛЫМОВ М.И.

ЧЛ.-КОРР. РАН БАРИНОВ С.М.

ЧЛ.-КОРР. РАН КОЛМАКОВ А.Г.

ЧЛ.-КОРР. РАН ГУДИЛИН Е.А.

ЧЛ.-КОРР. РАН ЛУКАШИН А.В.

ЧЛ.-КОРР. РАН ОРЫЩЕНКО А.С.

К.Э.Н. САРАЛИДЗЕ А. М. –
РЕКТОР ВЛГУ

К.Т.Н. ИСАЕВ И.М. –
ПЕРВЫЙ ПРОРЕКТОР НИТУ МИСИС

К.Т.Н. КОМИССАР О. Н., ЗАМ. ГЕН. ДИРЕКТОРА ПО НАУКЕ ГНЦ РФ АО «ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» ИМ. А.Г. РОМАШИНА

ХМЕЛЬНИЦКИЙ А. К. – ЗАМ. ГЕН. ДИРЕКТОРА ПО ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ГНЦ РФ АО «ОНПП «ТЕХНОЛОГИЯ» ИМ. А.Г. РОМАШИНА

Д.Э.Н. АЛПАТОВ А.А. –
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ИМЕТ РАН

Д.Т.Н. БЕРЕСНЕВ А.Г. –
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИРЕКТОР АО «КОМПОЗИТ»

Д.Т.Н. БУТРИМ В.Н.

К.Ф.-М.Н. ДВОРЕЦКИЙ А.Э.

КУТЕПОВ А.В. –
ЗАМ. ГЕН. ДИРЕКТОРА ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ ПАО НПО МАГНЕТОН

Д.Х.Н. КИСЕЛЕВА Н.Н.

Д.Т.Н. ШЕФТЕЛЬ Е.Н.

Д.Т.Н. ЮСУПОВ В.С.

Д.Ф.-М.Н. ЛИЛЕЕВ А.С.

К.Т.Н. СЕВОСТЬЯНОВ М.А.

Д.Т.Н. КОЛЬЧУГИНА Н.Б.–
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ: ЧЛ.-КОРР. РАН БУРХАНОВ Г.С.
СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ: Д.Т.Н. ТИМОФЕЕВ А.Н.

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:

АКАДЕМИК, ГРИГОРОВИЧ К.В. (ИМЕТ РАН)

АКАДЕМИК, СТОРОЖЕНКО П.А. (ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС")

ЧЛ.-КОРР. РАН, БАРИНОВ С.М. (ИМЕТ РАН)

ЧЛ.-КОРР. РАН, ЛУКАШИН А.В. (МГУ)

Д.Т.Н. БЕЛЯЕВ И.В. (ВЛГУ)

Д.Т.Н. ЛОГАЧЁВА А.И, (АО «КОМПОЗИТ»)

Д.Т.Н. ДОБАТКИН С.В. (ИМЕТ РАН)

Д.Т.Н. БАХТЕЕВА Н.Д. (ИМЕТ РАН)

Д.Т.Н. МОРОЗОВ В.В. (ВЛГУ)

Д.Ф.-М.Н., ЛИЛЕЕВ А.С. (НИТУ МИСИС)

Д.Ф.-М.Н. СИМАКОВ С.В. (ИМЕТ РАН)

Д.Т.Н. ШЕФТЕЛЬ Е.Н. (ИМЕТ РАН)

Д.Т.Н. ЮСУПОВ В.С. (ИМЕТ РАН)

К.Т.Н. АНОХИН А.С. (ИМЕТ РАН)

К.Т.Н. БАННЫХ И.О. (ИМЕТ РАН)

К.Ф.-М.Н. ПОЛИТОВА Г.А. (ИМЕТ РАН)

К.Т.Н. ПРОСВИРНИН Д.В. (ИМЕТ РАН)

К.Ф.-М.Н. САВЧЕНКО А.Г. (НИТУ МИСИС)

К.Т.Н. ФАРМАКОВСКИЙ Б.В. (ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ»)

К.Т.Н. ЧЕРНЯВСКИЙ А.С. (ИМЕТ РАН)

ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

К.Т.Н. ПРОСВИРНИН Д.В.
ДОРМИДОНТОВ Н.А.
РОДИОНОВ В.В.
БАКУЛИНА А.С.
ЛАЙШЕВА Н.В.
ЛАЗАРЕНКО Г.Ю.
ЛАРИОНОВ М.Д.

ОСНОВНЫЕ ТЕМАТИКИ КОНФЕРЕНЦИИ

Секция 1 **МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ**

Секция 2 **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ**

Секция 3 **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ВЫСОКОЧИСТЫЕ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ**

Секция 4 **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ: МОЛОДЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ НАУКЕ И ПРОИЗВОДСТВУ**

Вопросы, рассматриваемые в рамках тематик конференции:

- ✓ ***Инновационные технологии порошковой и гранульной металлургии***
- ✓ ***Размерно-структурный и примесный факторы в материаловедческих и технологических разработках***
- ✓ ***Аддитивные (лазерные) технологии***
- ✓ ***Функциональные неорганические материалы на основе тугоплавких, редкоземельных, платиновых металлов и их соединений. Синтез и исследования карбидов и боридов переходных металлов.***
- ✓ ***Магнитомягкиенанокристаллические пленки – фазовый состав, структура, магнитные и механические свойства. Высокоэнергетические и сильно коэрцитивные постоянные магниты для низких и криогенных температур.***
- ✓ ***Инновационные технологии получения, очистки, анализа и обработки неорганических материалов. Сверхпроводимость и магнетизм – аномальные эффекты.***
- ✓ ***Монокристаллы тугоплавких и редких металлов***
- ✓ ***Композиционные материалы в конструкциях ракетно-космической техники. Структура и свойства УККМ***
- ✓ ***Мембранные и каталитические материалы, включая получение высокочистого водорода***
- ✓ ***Функциональная керамика, разработки для медицины***
- ✓ ***Инновационные области применения функциональных неорганических материалов. Новые аналитические методы исследования.***

****

МАТЕРИАЛЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ

****

ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Дворецкий А.Э., Тимофеев А.Н.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

HIGH-EFFICIENCY DEVELOPMENT PROBLEMS OF COMPOSITE MATERIALS FOR THE NEW GENERATION OF AEROSPACE EQUIPMENT

Dvoretskiy A.E., Timofeev A.N.

The results of science work of the JSC «Compozite» in the field of research and development of modern composite materials and technological processes for their manufacture are presented. An approach in which the results of experiments simulating various operating modes are the basis for the development of material with an increased level of application efficiency is proposed.

Представлены результаты материаловедческих работ акционерного общества «Композит» - ведущего предприятия «Госкорпорации Роскосмос» в области исследований и разработки современных композиционных материалов и технологических процессов их изготовления. Заложенные в 1980-х – начале 2000-х годов, эти работы легли в основу новых направлений в области разработки композиционных материалов с армированием различного типа, в том числе рассчитанных на применение в условиях длительного воздействия термохимических и механических нагрузок. Известно, что материалы такого типа востребованы в настоящее время в составе теплонагруженных элементов конструкций перспективной аэрокосмической техники: нового поколения газотурбинных двигательных установок летательных аппаратов, длительно работающих двигателей ориентации-маневрирования космических аппаратов, высокоэффективных системах преобразования энергии межорбитальных транспортно-энергетических модулей («космических буксиров»). Материалы данного класса остро востребованы в конструкциях перспективной многоразовой ракетно-космической техники (РКТ).

Проблема создания высокоэффективных композиционных материалов и, в частности, высокотемпературных КМ для обеспечения работоспособности и функциональности конкретного узла или элемента конструкции, исследовалась и разрабатывалась на основе наработанного к настоящему времени опыта применения верифицированных программных средств и экспериментальных методик, позволяющих смоделировать расчетно-экспериментальным путем ключевые параметры эксплуатационных режимов, - по температурам, нагрузкам, длительностям эксплуатационных воздействий, их цикличности. Тем самым, на протяжении всего эксплуатационного периода удается спрогнозировать работоспособность и динамику изменения уровней свойств материалов: физико-механических, теплофизических, износных, радиотехнических, электрофизических.

Предложен подход, в рамках которого результаты экспериментов, моделирующих различные режимы эксплуатации, положены в основу методики разработки материала с повышенным уровнем эффективности применения, включающей:

- пакет проблемно-ориентированных расчетных алгоритмов моделирования напряженно-деформированного состояния, температурных полей, износа;
- набор критериев разрушения (декомпозиции) свойств материала с учетом возможной динамики изменения свойств, которые работают на каждом шаге временной сетки в процессе проведения расчетов изделия на эксплуатационные нагрузки и воздействия, анализа его работоспособности;
- расчетную методику учета взаимного влияния изменения свойств и геометрии деталей из высокотемпературных КМ друг на друга в составе узла или сборочной единицы.

Этот же подход позволяет осуществлять необходимые корректировки технологических процессов изготовления высокотемпературных КМ и деталей из них в ходе эскизного проектирования различных конструкций перспективных объектов аэрокосмической техники. Актуальность предложенной методики обусловлена значительным ужесточением технических требований к материалам, что диктует необходимость применения более строгих подходов как к выбору существующих композиционных материалов, так и к созданию новых, еще более эффективных. Аналогичные проблемы разработки и выбора материалов в полной мере проявляются и в других областях современной техники, для которых вполне применима предложенная методика: при создании высокоресурсных фрикционных элементов для авиатормозов, тормозов высокоскоростного железнодорожного и автотранспорта, фрикционных устройств буровых вышек, сверхстойких деталей и узлов электротермического оборудования, химического и нефтехимического машиностроения.

****

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРСПЕКТИВАХ В СОЗДАНИИ ПРОДУКЦИИ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Карпов М.И.
Институт физики твердого тела РАН
karpov@issp.ac.ru

В последние годы большое количество публикаций посвящено проблеме создания новых, более тугоплавких по сравнению с никелевыми суперсплавами жаропрочных конструкционных сплавов для применения в авиационной, космической промышленности и атомной энергетике. Более высокие температуры плавления таких сплавов - 2000ºС и выше, делает затруднительным изготовление некоторых деталей из них методом литья из-за отсутствия материалов для изготовления тиглей. Это в первую очередь относится к эвтектическим сплавам на основе ниобия и молибдена. Для жаропрочных сплавов не эвтектического типа с температурами плавления выше 2500ºС, слитки которых изготавливают бестигельными методами электронно-лучевой или вакуумной электродуговой плавки ,проблемой является грубозернистая структура и ,соответственно, их низкая технологическая пластичность. В настоящем докладе представленобзор результатов применения аддитивных технологий для решения этих проблем на примере эвтектического сплава системы Nb-Si и малолегированного сплава системы Mo-Ta.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФТТ РАН.

****

НЕПРЕРЫВНЫЕ КАРБИДНЫЕ И ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИ(ОЛИГО)МЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВЫХ КЕРАМОКОМПОЗИТОВ КОНСТРУКЦИОННОГО И ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Стороженко П.А., Щербакова Г.И.
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия
bigpastor@mail.ru

CARBIDE AND OXIDE FIBERS BASED ON ELEMENT ORGANIC POLY(OLIGO)MERS

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» - единственный в России разработчик и производитель карбидных и оксидных волокон на основе элементоорганических поли(олиго)меров, которые также синтезированы в ГНИИХТЭОС [1,2].

Еще в конце 90-х годов прошлого века в ГНИИХТЭОС была разработана собственная технология получения волокнообразующих поликарбосиланов (ПКС) [3]. Однако изготовление на их основе SiC волокон, из-за отсутствия оборудования, началось только с 2014 г. В настоящее время ГНИИХТЭОС производит волокна SiC - I поколения (рис.1, табл. 1).

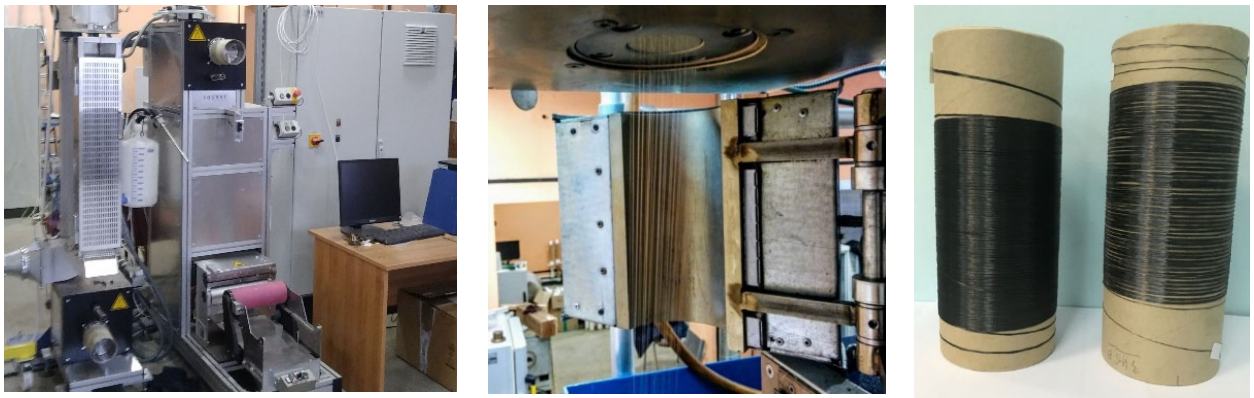


Рисунок 1. ГНИИХТЭОС: волокна SiC - I поколения

Таблица 1. Свойства волокон SiC - I поколения

Год	Средний диаметр, мкм	Максимальная прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости (расчетный), ГПа	Нить, количество филаментов	Текстильная плотность, (расчетная), г/км
2014	20-35	700-1100	90-110	дискретное	-
2017	20	1250	146-160	дискретное	-
2018	17	1800	170-180	нить 48 филаментов	7-9
2019	15	2100	180-200	нить 50 филаментов	5-7
2020	11-14	2800	180-200	нить 100-500 филаментов	10-50

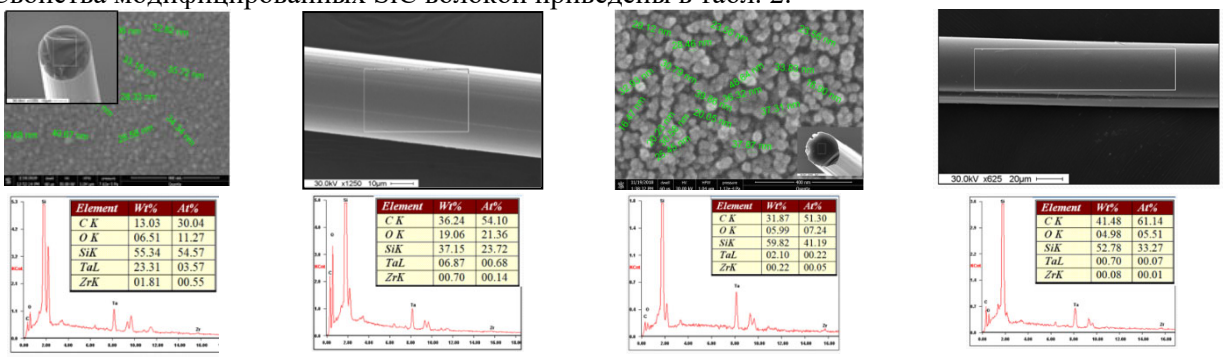
С целью создания модифицированных металлами SiC-волокон необходимых при изготовлении высокотемпературных керамокомпозитов в ГНИИХТЭОС в начале 2000-х годов синтезировали нанометаллокарбосиланы [4,5]. Было показано, что наиболее эффективными модификаторами поликарбосиланов являются алкиламидные соединения тугоплавких металлов: Zr, Hf и Ta, которые не содержат вредных для SiC- керамики примесей кислорода и хлора [1,2,4,5].

Из нанометаллокарбосиланов были получены полимерные волокна, отверждение (в окислительной атмосфере) и пиролиз (1100 °C) аморфных волокон приводил к образованию SiC-волокон, модифицированных соединениями Zr, Hf или Ta. Кроме того, были синтезированы нанометаллокарбосиланы с заданным мольным соотношением атомов металлов Ta:Zr (Ta:Hf) [6].

Установлено, что Ta(Zr)ПКС обладают волокнообразующими свойствами [7]. Ниже представлены морфология поверхности и химический состав SiC-волокон, модифицированных смешанными карбидами Ta_4ZrC_5 после карбидизации при 1250°C (Ar), дальнейшего пиролиза при 1500°C (Ar) (рис.2) и после 1900°C (Ar), а также для сравнения не модифицированных SiC-волокон после пиролиза при 1900 °C (Ar) (рис.3).

Необходимо отметить, что размер кристаллитов модифицированных SiC волокон при повышении температуры пиролиза от 1250°C до 1500°C не увеличивается и составляет 16-40 нм (рис.2).

Свойства модифицированных SiC волокон приведены в табл. 2.



a *b*

Рисунок 2. Морфология поверхности и химический состав образцов керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta_4ZrC_5: a – 1250°C; b – 1500°C

Таблица 2. Свойства SiC модифицированных волокон

Год	Средний диаметр, мкм	Максимальная прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости (расчетный), ГПа	Нить, кол-во филаментов	Текстильная плотность, текс	Модификатор
2017	25-40	700-1000	-	дискретное	-	Zr, Hf, Ta
2018	20-25	1500-1700	90-110	дискретное	-	Ta-Zr
2019	15-20	1600-1700	130-140	дискретное	-	Al-Y-Zr

Установлено, что пиролиз карбидизованных при 1250°C (Ar) SiC-волокон (модифицированных и не модифицированных) при 1900°C (Ar) приводит к образованию бескислородных SiC-волокон. Однако не модифицированные SiC-волокна слипаются, на боковой поверхности волокна наблюдается рост кристаллитов от 1,5 мкм до 12,1 мкм, в то время как модифицированные SiC-волокна не слипаются, размер кристаллитов на боковой поверхности волокна от 116 нм до 550 нм.

В ГНИИХТЭОС также синтезированы AlY(Zr)ПКС [8]. Показано, что введение всего 0,5 мас.% иттрийоксаналюмоксана приводит к получению волокнообразующего AlYПКС.

Кроме того, в ГНИИХТЭОС разработаны эффективные методы синтеза волокнообразующих элементоксаналюмоксановых олигомеров – предшественников керамических алюмооксидных волокон, модифицированных оксидами иттрия, магния, хрома, а также керамических волокон шпинельного кордиеритового, гранатового составов.

Изготовлены образцы алюмооксидных волокон: корундового состава (α-Al_2O_3 – 99,6 масс%), модифицированных шпинелью ($MgAl_2O_4$–0,2 масс%) и гранатом ($Y_3Al_5O_{12}$–0,2 масс%) и корундового состава (α-Al_2O_3≈98 масс%), модифицированных хромсодержащим гранатом ($Y_3[Cr_xAl_{5-x}]O_{12}$ – 0,2масс%); шпинельного состава ($MgAl_2O_4$=100 масс%); а также образцы оксидных магний алюмоиттриевых волокон ($MgAl_2O_4$ ≈77 масс% и $Y_3Al_5O_{12}$ ≈23 масс%); образцы оксидных хромсодержащих алюмоиттриевых волокон ($Y_3[Cr_xAl_{5-x}]O_{12}$ = 100 масс%) [1, 9-12].

Работа проведена при поддержке РФФИ проекты 13-03-12014 офи_м и 17-03-00331 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов Г.А. и др.* // Ж. Успехи химии. 2018. № 5. С. 430-439.
2. *Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. //* Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 133-137.
3. Патент РФ 2108348 (1998).
4. *Tsirlin A.M., Shcherbakova G.I. et al. //* J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2577–2585.
5. Патент РФ 2258715 (2005).
6. Патент РФ 2679145 (2019).
7. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A.*, *et al. //* FNM2018. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1134 (2018) 012054.
8. Патент РФ 2712240 (2020).
9. Патент РФ 2551431 (2015).
10. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., et al. //* Polyhedron. 2017. V. 135. P. 144–152.
11. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., et al.* // XV International Russian-Chinese Symposium “Advanced Materials and Processes” 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1347. (2019) 012049.
12. *Щербакова Г.И., Стороженко П.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 69. С. 875–884.

****

****

СЕКЦИЯ 1
МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМЫ

****

THE KONDO EFFECT AND MESOSCOPIC QUANTUM COHERENCE IN A 2D ELECTRON GAS OF MAGNETICALLY UNDOPED AlGaN/AlN/GaN HETEROSTRUCTURES

Chumakov N.K.[1], Davydov A.B.[2], Maiboroda I.O.[1], Morgun L.A.[2], Shabanov S.Yu.[1], Smirnov D.[3] and Valeyev V.G[1].

[1] National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

[2]P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[3]National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, FL 32310, USA

Chumakov_NK@nrcki.ru

Wurtzite AlGaN/GaN high electron mobility transistor (HEMT) heterostructures are being systematically studied for a couple of the last decades in the interest of the next generation high-power, high-temperature and microwave electronics. This activity is motivated by their capacity to achieve current density, operating temperatures, breakdown voltage and cut-off frequencies, much higher compared to the existing GaAs, Si and Ge systems. However, recent remarkable progress in the development of III-nitride functional systems is not synonymous to the satisfactory knowledge of the physical properties of this family of semiconductor materials.

Here we report an unusual observation of the Kondo effect in two-dimensional electron gas (2DEG) of magnetically undoped AlGaN/GaN HEMT heterostructures. The temperature-dependent zero-field resistivity data exhibit a pronounced upturn below 120 K, while the standard low-temperature weak-localization (WL) behaviour is revealed below 50 K, crossing over to a clear weak antilocalization (WAL) picture at T < 3 K. Magnetotransport characterization was carried out in the magnetic fields B up to 140 kOe, applied perpendicular to the 2DEG plane, in the temperature range 100 mK ÷ 300 K. The temperature and magnetic field dependencies were measured in both the usual Hall and van der Pauw geometries. Negative low-temperature magnetoresistance with a magnitude of order of 1 % was detected in the WL temperature region. Transition from WL to WAL takes place at B ≈ 0.2 kOe.

The data set is interpreted in terms of the multichannel Kondo model [1] for d_0-magnetic materials [2] with the spin-orbit interaction taken into account [3]. The source of magnetic degrees of freedom in the system is attributed with vacancy complexes of two positively charged N vacancies (V_N) and one doubly negative Ga vacancy and/or singly charged Ga vacancies (V_{Ga}^{--}), each inducing a net magnetic moment of 1μB, located around its negative Ga center in the 2DEG localization region, [4].

The best fit of the experimental data for the quantum correction to the magnetoconductivity with the well-known Hikami, Larkin and Nagaoka result corresponds to ~ T^{-1} temperature dependence of the electron dephasing time, which is characteristic of electron-electron collisions, and also indicates that the WAL behavior of the system is due to spin-orbit interaction with temperature-independent spin relaxation time $\tau_{so} = 6.3ps$.

The work was partially performed with the equipment of the resource center for electrophysical methods and by means of computing resources of the federal collective usage center "Complex for Simulation and Data Processing for Mega-science Facilities", both affiliated with the National Research Center "Kurchatov Institute". Low-temperature measurements were carried out at the Shared Facility Centre for Studies of HTS and other Strongly Correlated Materials of P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Measurements in a strong magnetic field were performed at the National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, FL 32310, USA.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under Grants No. 07-07-01090 and 20-07-00813.

REFERENCES

1. *Hanl M., Weichselbaum A., Costi T.A. et al.* // Phys. Rev. 2013. V. B 88. P. 075146 DOI 10.1103/PhysRevB.88.075146; *Costi T.A., Bergqvist L., Weichselbaumet A. al.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 056802 DOI 10.1103/PhysRevLett.102.056802.

2. *Kapilashrami M., Jun Xu, Rao K.V. et al.* // J. Phys.: Cond. Matt. 2010. V. 22. P. 345004 DOI 10.1088/0953-8984/22/34/345004; *Zhang Z., Schwingenschloegl U., Roqan I.S.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. P. 183905 DOI 10.1063/1.4901458.Φ

3. *Hikami S., Larkin A., Nagaoka J.* // Progr. Theor. Exp. Phys. 1980. V. 63. P. 707; *Wittmann H.–P., Schmid A.* // J. Low Temp. Phys. 1987. V. 69. P. 131.

4. *Wang X., Zhao M., He T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 062411 DOI 10.1063/1.4792528; *Tang Zh., Zhang D.Y., Tanget L.M. al.* // Eur. Phys. J. 2013. V. B 86. P. 284. DOI : 10.1140/epjb/e2013-30474-0.

****

MAGNETOINDUCED MARTENSITIC TRANSITION OF Ni-Mn-Ga HEUSLER ALLOYS IN HIGH MAGNETIC FIELD AND ITS ACTION ON THE MAGNETOCALORIC EFFECT

Dilmieva E.T.[1], Koshkid'ko Yu.S. [1,2], Koledov V.V.[1], Khovaylo V.V.[3,4], Cwik J.[2], Shavrov V.G.[1], Sampath V.[5]

[1]Kotelnikov Institute of radio-engineering and electronics of Russian academy of science, Moscow, Russia

[2]Institute of low temperature and structure research of Polish academy of science, Wroclaw, Poland

[3]National university of science and technology "MISiS", Moscow, Russia

[4]National research south ural state university, Chelyabinsk, Russia

[5]Indian institute of technology, Madras, Chennai, India

dilmieva@cplire.ru

In recent years, a large number of works have been devoted to the study of the magnetocaloric effect (MCE). MCEs are studied for a wide range of materials, by direct and indirect methods, at average and high magnetic fields, etc [1,2,3]. It is known that the giant MCE values are observed near magnetostructural phase transitions. In the magnetostructural phase transition region the MCE has two main contributions [2]. These are contributions from the magnetic and structural subsystems, which can have both positive and negative contributions to the MCE and, accordingly, they can compete with each other depending on cycling in a magnetic field [3]. It is assumed that the MCE sharply depends from cycling in a magnetic field due to the irreversibility of structural transformation under the influence of high magnetic fields yet [2,3]. In turn, the irreversibility of the structural transformation is associated with the presence of 1-st order phase transition characteristic hysteresis. In [4], special attention is paid to the fact that nucleation is the decisive contribution to the characteristic hysteresis of the 1-st order phase transition. The nucleation topic and its effect on the MCE for Heusler alloys is rarely discussed in modern works. It is due to the fact that advanced standard techniques such as x-ray, neutron diffractions effective for studying the crystal structure, however, they have difficulties in high magnetic fields. Therefore, the authors of this article suggest studying the structural martensitic transition for Heusler alloys by specially developed optical microscope in high magnetic fields [5]. The results of in-situ studies of the magnetostructural transition occurring in single crystals of an $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ Heusler alloy are presented in this paper. The formation of martensitic twins on exposure to high magnetic fields of up to 10 T magnitude in the magnetostuctural transition regime was observed using an indigenously-developed optical microscope. Experiments on magnetization were performed on single crystals of $Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga$ in high magnetic fields, a phase diagram between magnetic field and temperature was constructed, and the isothermal entropy change was estimated. Based on the experimental data and the results from optical microscopic examination, the influence of magnetic field and thermal cycling on martensitic twins and, in turn, on magnetocaloric effect, is discussed [6].

The work was supported partially by the RFBR (grant 20-58-54006) and by the President of the Russian Federation Grant for young Russian scientists (MK-355.2020.2). One of the authors (VKh) greatly acknowledges partial support by Act 211 Government of the Russian Federation, contract No. 02.A03.21.0011.

REFERENCES

1. *Li L. et.al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 823.153810.
2. *Gottschall T. et.al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. 184431.
3. *Gamzatov A.G. et.al.* // Appl. Phys. Lett. 2018, V.113. N.17. 172406.
4. *Schwabe S. et.al.* // Energy Techn. 2018. V. 6. N.8. P. 1453-1462.
5. *Dilmieva E.T. et.al.* // Bulletin Russ. Acad. Sci.: Phys. 2017. V. 81. N.11. P. 1283-1288.
6. *E.T. Dilmieva, et.al. //* J. Appl. Phys. 2020. V. 127. 173903.

****

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ИЗМЕРЕННЫЙ С ПОМОЩЬЮ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОГО ДАТЧИКА ТЕМПЕРАТУРЫ В ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Каманцев А.П.[1], Коледов В.В[1], Шавров В.Г.[1], Бутвина Л.Н.[2]

[1]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия*

[2]*Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, Россия*

kaman4@gmail.com

MAGNETOCALORIC EFFECT IN PROSPECTIVE MATERIALS MEASURED WITH THE HELP OF FIBER OPTICAL TEMPERATURE PROBE IN PULSE MAGNETIC FIELDS

We present a new technique for experimental study of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields by using the infrared optical fiber and fast response (10^{-6} s) temperature sensor based on pyrometric principal. Magnetocaloric effects were measured on materials prospective for magnetic cooling at room temperatures: Gd, MnAs, FeRh.

В настоящей работе предложен уникальный подход к решению проблемы экспериментального изучения высокоскоростных процессов при фазовых переходах (ФП) на основе инфракрасного волоконно-оптического датчика температуры (ВОДТ). Отличаясь точностью, помехоустойчивостью и быстродействием на уровне 10^{-6} сек, новый датчик превосходит известные в мировой литературе датчики, основанные на миниатюрных термопарах или пленочных терморезисторах.

Принцип работы измерительной системы заключается в следующем. Измерительная головка представляет собой торец световода, изготовленного из кристаллов галогенидов серебра $AgCl_xBr_{1-x}$ ($0<x<1$) методом экструзии под давлением [1]. Этот материал позволяет осуществить передачу теплового излучения в диапазоне длин волн 5-15 мкм от образца (который расположен в рабочей области импульсного магнита) к измерительному блоку, включающему фотоприёмник, охлаждаемый жидким азотом. В качестве фотоприёмника используется узкозонный полупроводниковый фоторезистор из Cd-Hg-Te, обеспечивающий прием и регистрацию среднего ИК излучения от световода с временным разрешением 10^{-6} сек. Изменение температуры образа материала с магнитокалорическим эффектом (МКЭ) в магнитном поле пропорционально изменению сопротивления фотоприемника.

С помощью ВОДТ были проведены прямые измерения МКЭ в импульсных магнитных полях длительностью 13 мс на образцах Gd, $Fe_{48}Rh_{52}$ [2] и композитном образце MnAs, с одновременным измерением намагниченности образцов. Вблизи точки Кюри в Gd максимальный МКЭ составил: $\Delta T = 21.3$ К при $T_0 = 298$ К в магнитном поле $H = 127$ кЭ. Вблизи магнитоструктурного ФП 1-го рода в композитном (18 % объёмная доля скрепляющего полимера) образце MnAs максимальный МКЭ составил: $\Delta T = 9.4$ К при $T_0 = 314.5$ К в магнитном поле $H = 40$ кЭ. Вблизи метамагнитного-изоструктурного ФП 1-го рода в сплаве $Fe_{48}Rh_{52}$ максимальный МКЭ составил: $\Delta T = -9.7$ К при $T_0 = 295$ К в магнитном поле $H = 110$ кЭ, причём, при дальнейшем повышении поля образец начинал нагреваться, что свидетельствует о полном ФП.

Измерение намагниченности материалов в импульсном магнитном поле показало, что в Gd работа магнитного поля за цикл намагничивания/размагничивания стремиться к 0, а в сплавах с ФП 1-го рода не превышает значения $\delta A = 50$ Дж/кг, насыщаясь при этом в поле $H = 40$ кЭ. Также проведённые эксперименты показывают, что композитные образцы MnAs обладают достаточной механической стабильностью и величиной МКЭ (по сравнению с чистыми [3]), поэтому применимы для технологии магнитного охлаждения при комнатной температуры.

Прямое сравнение результатов, полученных с помощью ВОДТ, и результатов, полученных с помощью микротермопар или терморезисторов, показывает, что при контактном методе измеряемая величина МКЭ будет на 5-10% ниже, а полевая зависимость $\Delta T(H)$ получит задержку порядка времени тепловой релаксации датчика (~10 мс) и соответствующее уширение.

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-355.2020.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Butvina L.N. et al.* // Optics letters. 2007. V. 32. P. 334-336.
2. *Kamantsev A.P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 440. P. 70-73.
3. *Koshkid'ko Yu.S. et al.* // J. Alloy. Compd. 2019. V. 798. P. 810-819.

****

ON THE INTERACTION OF A MAGNETIC VORTEX WITH MAGNETIC ANISOTROPY INHOMOGENEITY

Orlov V.A.[1,2], Patrin G.S.[1,2], Orlova I.N.[3]

[1] *Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

[2] *L.V. Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC Siberian Branch RAS, Krasnoyarsk, Russia*

[3] *Krasnoyarsk State Pedagogical University named after V.P. Astafyev, Krasnoyarsk, Russia*

vaorlov@sfu-kras.ru

The keen interest in vortex-type magnets is due to the prospects of their application in various spintronic devices. In this work, we carry out a theoretical analysis of the effect on the behavior of a magnetic vortex of a defect in the form of an embedded crystallite with magnetic anisotropy different from the main matrix. Let us consider a model of a thin film in which there is interspersed in the form of a crystallite of small volume V. The parameters of the crystalline magnetic anisotropy are characterized by the constant K and the unit vector of the local anisotropy axis **l**. The position of the center of the vortex (core) is determined by the length of the radius vector ρ and the azimuthal angle φ. The evolution of magnetization is reduced to solving the equation for the quasiparticle [1]:

$$\mathbf{G}\times\mathbf{v}+\hat{D}\mathbf{v}+\nabla W=0.$$

Here $\mathbf{G}$ is the gyrovector, **v** is the core velocity, $W=\left(\kappa\rho^2/2\right)-KV\left(\mathbf{ml}\right)^2$ is the potential energy of the magnetic vortex, $\hat{D}$ is the tensor of effective friction force coefficients.

The following are some special cases. First of all, we considered the case when the axis of the anisotropy of the defect is oriented perpendicular to the surface of the magnet. The characteristic dependences of $\rho(t)$ and $\varphi(t)$ are shown in the figure 1. The vortex is "captured" by the defect field, and the driving mode changes dramatically.

For unidirectional anisotropy, the trajectory of the nucleus is shown in the figure 2. The core can be captured at some distance from the crystallite (fig.2) or be reflected. For the case when the anisotropy axis lies in the plane of the film, the potential is not centrally symmetric and depends on the azimuthal angle φ. Despite the absence of axial symmetry with D=0 in the field created by the defect, the motion of the core occurs along the radius vector in the effective defect potential $W_{eff}\sim 1/\rho^2$. In the presence of attenuation, the trajectories of the motion of the vortex core are shown in the figure 3. This resuts can be extremely important in the design of control devices for the motion of magnetic vortices and skyrmions.

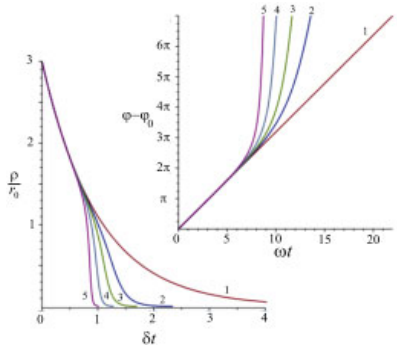


Fig.1. The dependences of $\rho(t)$ and $\varphi(t)$. The curve numbers correspond to different values of the parameter $\Lambda=4KV/(\kappa r_0^2)$: Λ_1=0, Λ_2=5, Λ_3=10, Λ_4=20, Λ_5=40.

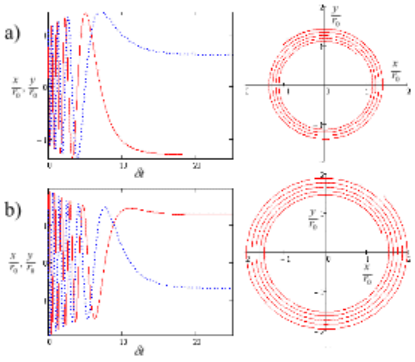


Fig.2. The trajectory of the nucleus. The solid line is the dependence $x(t)$, the dotted line is $y(t)$.

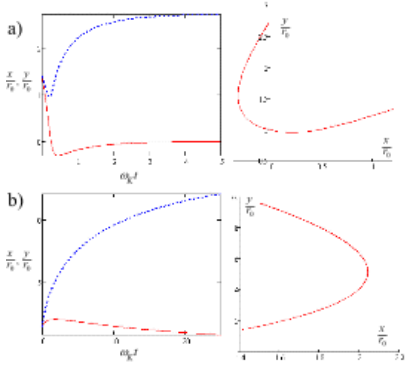


Fig.3.The trajectories of the motion of the vortex core with attenuation. Figure a) is built for G<0, figure b) is for G>0.

REFERENCE

1. *Thiele A.* // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. 230.

****

РОЛЬ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ АНИЗОТРОПИИ ТРЕХСЛОЙНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСКОВ

Орлов В. А.[1,2], Прокопенко В. С.[3], Руденко Р. Ю.[1], Орлова И. Н.[3]

[1]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

[2]Институт физики им. Л. В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

[3]Красноярский государственный педагогический университет им. В. П. Астафьева, Красноярск, Россия

vaorlov@sfu-kras.ru

THE ROLE OF MECHANICAL STRESSES IN THE FORMATION OF THE LOCAL FIELD OF ANISOTROPY OF THREE-LAYER NANO-SIZED DISKS

В работе исследуется вклад магнитоупругих эффектов в эффективную магнитную анизотропию трехслойного (парамагнетик/ферромагнетик/парамагнетик) пленочного нанодиска, как кандидата на роль “наноскальпеля” для клеточной хирургии. Для эффективности наноскальпеля замыкание магнитного потока внутри частицы (как это реализуется в вихревом состоянии) не является оптимальным. Предпочтительной является квазидипольная структура с относительно большим средним магнитным моментом. Противодействовать возникновению вихревого распределения намагниченности можно с помощью магнитоупругих эффектов [1-3]. Различие коэффициентов теплового расширения магнитного материала и парамагнитной оболочки приводит к возникновению механических напряжений, которые потенциально способны внести существенные поправки в поле анизотропии.

Рассмотрен трехслойный диск, диаметр которого много больше толщины всей слоистой системы. Для результирующего значения механического напряжения на боковой поверхности нанодиска получено выражение:

$$\sigma = \frac{E_n E_m (\alpha_n - \alpha_m)\Delta t}{E_n(1-\mu_m) + E_m\left((R_n^2 + r_n^2)/(R_n^2 - r_n^2) + \mu_n\right)} - \frac{\varepsilon_n}{R_n} + \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m}{r_{eq}}. \qquad (1)$$

Здесь введены обозначения: E_n, E_m, μ_n, μ_m. α_n, α_m, ε_n, ε_m - модули Юнга, коэффициенты Пуассона, коэффициенты теплового расширения, удельные поверхностные энергии немагнитной и магнитной фаз соответственно. R_n - внешний радиус парамагнитной оболочки, r_{eq} - радиус границы раздела слоев, Δt - изменение температуры.

Вклад в напряжение из-за разности теплового расширения магнитной и немагнитной фаз существенен, но не является определяющим для дисков с золотом в отличие от дисков с алюминием. Естественно, это связано с большим коэффициентом теплового расширения алюминия по сравнению с золотом (отличаются почти в два раза). Важно заметить, что вклады в результирующее напряжение фактора теплового расширения σ_b и фактора, связанного с поверхностной энергией σ_s имеют принципиально разную характерную зависимость от внешнего радиуса оболочки. Эти зависимости показаны на рис. 1.

Механизм, обусловленный поверхностной энергией, преобладает в случае золотой оболочки при любых толщинах диска. В результате это приводит к монотонному убыванию величины σ с ростом толщины нанодиска, несмотря на рост напряжения σ_b. Эти выводы не относится к диску с оболочкой из алюминия. Как видно из рисунка 1, влияние разности теплового расширения алюминия и никеля столь значительно, что может играть основную роль в создании напряжений. Это приводит к немонотонной зависимости результирующего механического напряжения от толщины оболочки.

С помощью выражения (1) вычислены поправки для константы анизотропии дисков с толщиной ферромагнитного слоя 10 нм, такой же толщиной немагнитного слоя и при перепаде температуры 200 К. Результат для дисков с золотым и алюминиевым покрытиями составил $K_{st_{Au}} \approx 1.6\times10^4$ Дж/м^3 и $K_{st_{Al}} \approx 2.3\times10^4$ Дж/м^3 соответственно. Разумно сравнить эти значения с постоянными анизотропии формы и поверхностной анизотропии. Поправка из-за напряжений составляет порядка 16% от константы анизотропии формы и порядка 45% от кристаллографической константы в случае оболочки из алюминия и 11% и 33% соответственно для оболочки из золота.

Предварительные эксперименты по наблюдению магнитной структуры никелевых нанодисков с двухсторонним золотым покрытием, изготовленных по технологии, описанной в [4,5], подтверждают

формирование в них предсказываемой теоретическими оценками плоской квазидипольной магнитной структуры (см. рис. 2). О квазидипольной магнитной структуре объектов исследования свидетельствует асимметрия их магнитносиловых изображений.

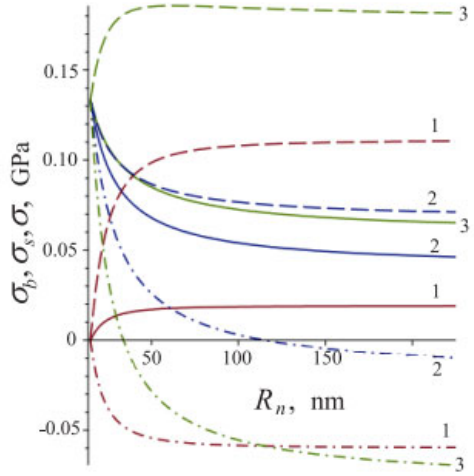


Рис. 1. Зависимости $\sigma_b(R_n)$ - кривые 1, $\sigma_s(R_n)$ - кривые 2, $\sigma = \sigma_b + \sigma_s$ - кривые 3. Сплошными линиями показаны графики для дисков с оболочкой из золота, штрихпунктирной -- для диска с алюминием, пунктирной -- для диска с платиной. Кривые построены для величин r_{eq}=15 нм, Δt =200 K.

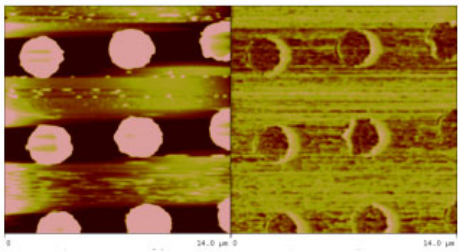


Рис. 2. Атомно-силовое (слева) и магнитно-силовое (справа) изображения трехслойных (золото/никель/золото) пленочных дисков иаметром 3 мкм. Толщина никелквого слоя 60 нм, золотых слоев -- 5 нм каждый.

В работе показано, что преодолеть тенденцию вихреобразования для трехслойного пленочного нанодиска можно, используя эффекты магнитострикции, варьируя температуру толщину слоев. Механические напряжения, возникающие вблизи края нанодиска, способны изменить параметры анизотропии по крайней мере локально. Этот вклад может составлять немалую величину по сравнению с анизотропией формы и поверхностной анизотропией, не говоря о кристаллографической. Причем, эффект тем сильнее, чем тоньше немагнитная оболочка. Но с точки зрения безопасности использования магнитных нанодисков в медицине, уменьшать толщину защитного слоя (золотого или платинового) до минимума не следует из-за возможности его разрыва и, как следствие, контакта токсичного ферромагнитного металла с тканями организма. Таким образом, большие значения магнитоупругих поправок способны привести к тому, что метастабильным окажется даже состояние с выходом магнитного потока из боковой поверхности диска.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00161 (в части теоретических расчетов и численных оценок) и проекта № 20-02-00696 (в части изготовления и исследования образцов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C., Kitakami O., Okamoto S., Shimada Y.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 2161.
2. *Lu Li.* // Retrospective Theses and Dissertations. 2004. 1179.
3. *Suzuki T., Baba H., Matsumoto E.* // International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics. 2001/2002. V. 13. 307.
4. *Zamay G. S., Kolovskaya O. S., Zamay T. N., Glazyrin Y. E., Krat A. V., Zubkova O., Spivak E., Wehbe M., Gargaun A., Muharemagic D., Komarova M., Grigorieva V., Savchenko A., Modestov A. A., Berezovski M. V., Zamay A. S.* // Molecular Therapy. DOI 10.1038/mt.2015.108.
5. *Замай С. С., Прокопенко В. С., Принц В. Я., Селезнев В. А., Замай Т. Н., Замай Г. С., Замай А. С., Ким П. Д.* // Нанодиски для разрушения опухолевых клеток . Патент на полезную модель RU 167739 U1, 10.01.2017. Заявка № 2015151687 от 02.12.2015.

****

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ ЛАВЕСА (Tb,Dy,Nd)Fe_2

Политова Г.А., Ганин М.А., Михайлова А.Б., Бурханов Г.С.

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

gpolitova@gmail.com

MAGNETIC AND MAGNETOSTRICTION PROPERTIES of the SUBSTITUTED LAVES PHASES (Tb,Dy,Nd) Fe_2

The aim of this work was to study the magnetic and magnetostrictive properties of $Tb_xDy_{1-x}Nd_{0.1}Fe_{2-z}Co_z$ compounds (x = 0.2, 0.3; z = 0, 1.3) and investigation of partial substitution effect in the $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ alloy on the spin reorientation temperature.

Известно, что кубические соединения со структурой фаз Лавеса RFe_2 (R - редкоземельные (РЗ) элементы) демонстрируют гигантскую анизотропную магнитострикцию при комнатной температуре. Наиболее известный из них, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ (терфенол-D), широко используется в качестве источников ультразвука, датчиков перемещений, датчиков уровня раздела сред и т.п. Однако тяжелые редкоземельные элементы Tb и Dy являются дорогостоящими, и частичное их замещение менее дорогими легкими РЗ металлами, например Pr и Nd экономически выгодно. Кроме того, согласно одноионной модели [2], $NdFe_2$ теоретически должен обладать большой магнитострикцией (около 2000 ppm при 0 K). Поскольку константа магнитокристаллической анизотропии (МКА) K_1 как $NdFe_2$, так и $DyFe_2$ положительна (ось легкого намагничивания лежит вдоль оси 100), а K_1 для $TbFe_2$ отрицательна (ОЛН вдоль 111), в системе (Tb,Dy,Nd)Fe_2 должна наблюдаться компенсация МКА, при которой значения магнитострикции даже в небольших полях достигают высоких значений. Так было показано [3], что в системе $Tb_xDy_{0.9-x}Nd_{0.1}Fe_{1.93}$ компенсация анизотропии наблюдается при x = 0.25. Частичное замещение Fe на Co также приводит к улучшению магнитных и магнитострикционных свойств псевдобинарных (R,R)Fe_2 сплавов, так, например, увеличивает температуру спин-переориентации (СПП) терфенола-D [4].

Целью данной работы явилось исследование магнитных и магнитострикционных свойств соединений $Tb_xDy_{1-x}Nd_{0.1}Fe_{2-z}Co_z$ (x = 0.2, 0.3; z = 0, 1.3) и изучение влияния частичных замещений в сплаве $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ на температуру спиновой переориентации.

Соединения были синтезированы с использованием высокочистых РЗ металлов с контролируемым содержанием металлических и газообразующих примесей. Образцы сплавов получали в дуговой электропечи в атмосфере аргона при избыточном давлении, с последующим гомогенезирующим отжигом. Проведенный рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что содержание основной фазы $MgCu_2$ в сплавах составляет 93-97 %, определены параметры элементарной ячейки.

Намагниченность образцов измерялась с помощью индукционного магнетометра (вставка к установке MagEq MMS 901, ООО ”ПМТиК“, г.Троицк (Москва)). Данная установка позволяет получать петли гистерезиса в магнитных полях до 1.8 Т в температурном интервале от 80 до 350 K. Магнитострикция изучалась тензометрическим методом в том же диапазоне температур 80−350 K в магнитных полях до 1.2 Т. Измерения деформации проводились вдоль направления магнитного поля (продольная магнитострикция) и перпендикулярно ему (поперечная магнитострикция).

Показано, что частичное замещение (0.1 ат.дол.) Tb на Nd в сплаве $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$ приводит к увеличению температуры СПП, сдвигая ее в область комнатной температуры. Величина анизотропной магнитострикции при этом снижается в 1.5 раза (в магнитном поле 1.2 Т). Частичное замещение Fe на Co (1.3 ат.дол.) также увеличивает температуру СПП, при этом происходит смена знака магнитострикции в этих составах при низких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00798-а. Работа Бурханова Г.С. выполнена в рамках Гос.задания 075-00746-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koon N.C., Williams C.M., Das B.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V. 100. 173.

2. *Clark A.E.* // in: E.P. Wohlfarth (Ed.) Ferromagnetic Materials. V. 1, North-Holland, Amsterdam. 1980. P. 531.

3. *Jammalamadaka S.N., Markandeyulu G., Balasubramaniam K.* //Appl. Phys. Lett. 2010. 97242502.

4. *Wang N.J., Liu Y., Zhang H.W., Chen X., Li Y.X.* // China Foundry. 2016. V. 13. P. 75–84.

****

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОВ Sm-Co-Fe-Cu-Zr С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

Василенко Д.Ю.[1], Шитов А.В.[1], Братушев Д.Ю.[1], Говорков М.Ю., Головня О.А.[2], Попов А.Г.[2]

[1]Уральский электромеханический завод, Екатеринбург, Россия

[2]Институт физики металлов им. М.Н. Михеева, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

shitov@uemz.ru

MAGNETIC PROPERTIES OF Sm-Co-Fe-Cu-Zr MAGNETS WITH LOW OXYGEN CONTENT

Vasilenko D.Yu., Shitov A.V., Bratushev D.Yu., Govorkov M.Yu., Golovnya O.A., Popov A.G.

Для формирования фазы $Sm(Co,Cu)_5$ (1:5) в ячеистой нанокристаллической структуре, которая обеспечивает высококоэрцитивное состояние спеченных магнитов Sm-Co-Fe-Cu-Zr, количество самария в исходных сплавах должно превышать концентрацию Sm (23.1 вес %), соответствующую стехиометрии $Sm_2(Co,Fe,Cu,Zr)_{17}$. В высокоэнергетических постоянных магнитах (ВЭПМ) $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_{7.5}$ это превышение составляет $\Delta Sm = 2.3$ вес %, а в высокотемпературных постоянных магнитах (ВТПМ) $Sm(Co,Fe,Cu,Zr)_7$ – 3.6 вес %. При этом приходится дополнительно увеличивать концентрацию самария в сплавах, учитывая его потерю на окисление, происходящее в процессе изготовления спеченных магнитов методом порошковой металлургии. Кислород при спекании порошков связывает самарий в тугоплавкие окислы Sm_2O_3. На каждую 0.1 вес % кислорода в спеченных магнитах содержание эффективно действующего самария убывает на 0.63 вес %. Связанный в окислы самарий в дальнейшем не участвует ни в формировании высокотемпературного твердого раствора при гомогенизации, ни в формировании фазы 1:5 в процессе последующего изотермического отжига. Кроме того, оксиды ухудшают спекаемость прессовок, вызывая необходимость повышения температуры спекания, а также препятствуют росту зерен. В магнитах, изготавливаемых по традиционной технологии (ТТ) содержание кислорода составляет 0.3 – 0.5 вес %, т.е. непродуктивная потеря самария может достигать до 3 вес %. С целью повышения свойств магнитов и производственной экономии редкоземельного металла в настоящей работе применена низкокислородная технология (НКТ). Сравниваются свойства магнитов, изготовленных по ТТ и НКТ.

Сплавы выплавляли в индукционной печи. Химический состав сплавов представлен в таблице 1. В рамках традиционной технологии порошки измельчали в вибрационной мельнице, используя в качестве защитной среды толуол. Тонкие порошки сушили в потоке азота. Применяя НКТ, порошки измельчали в струйной мельнице в атмосфере азота. Последующие операции по ТТ и НКТ проводили совместно. Порошки засыпали в эластичные матрицы, текстурировали в импульсном магнитном поле и затем прессовали в гидростате. Спекание прессовок проводили в атмосфере аргона в течение 1-2 ч при 1200-1250°С, спеченные заготовки гомогенизировали при температуре 1170°С, 16 ч. Последующая термообработка включала изотермический отжиг при 840°С, 17 ч и низкотемпературный отжиг (НТО) с медленным охлаждением от 800 до 400°С.

Таблица 1. Химический состав исходных слитков (вес %).

№ сплава	Sm	Co	Fe	Cu	Zr	O,
1	25.2	48.3	19.3	4.6	2.5	200
2	25.8	48.0	19.2	4.6	2.3	160
3	25.2	47.1	20.4	4.7	2.6	120

Микроструктура спеченных образцов показана на рис. 1, а свойства магнитов после полного цикла термообработки представлены в таблице 2. Средний размер зерен $D_з$ в магнитах, изготовленных по НКТ, примерно в 1.5 раза больше, а содержание кислорода 1.5 -3 раза ниже, чем в ТТ-магнитах. Из сравнения микроснимков видно, что в ТТ-магните значительно больше количество светлых включений оксидов Sm_2O_3, которые, как правило, располагаются по границам зерен. Применяя НКТ, использовали размер частиц исходного порошка $D_п$ в интервале 6.2 – 7.4 мкм. Несмотря на столь крупнозернистые порошки, они легко спекались до высокой плотности □, что не удавалось сделать с такими же порошками в ТТ. При одинаковых температурах спекания увеличение $D_з$ по отношению к $D_п$ составляло примерно 7 и 9 раз для магнитов, изготовленных по ТТ и НКТ, соответственно. Как известно в области границ зерен и локализации включений ячеистая структура магнитов Sm-Co-Fe-Cu-Zr сильно огрубляется, поэтому увеличение размера зерна способствует повышению прямоугольности кривых размагничивания [1].

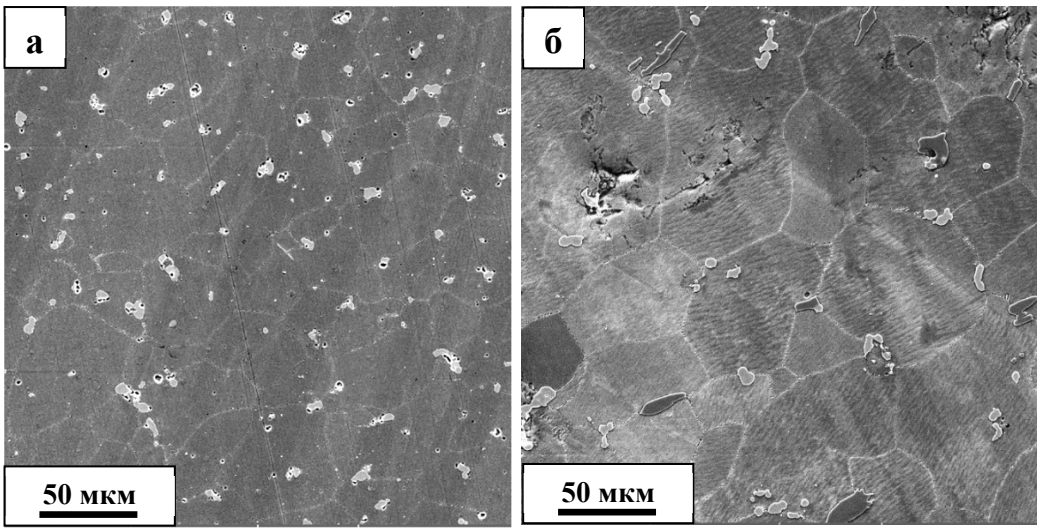


Рис. 1. Микроструктура спеченных магнитов из сплава №1, изготовленных по ТТ (а) и НКТ (б).

Магнитные гистерезисных свойства магнитов Sm-Co-Fe-Cu-Zr очень чувствительны к количеству избыточного самария ΔSm и содержанию меди. В магните, изготовленном по ТТ из сплава №1, значительное окисление самария привело к малой объемной доле фазы 1:5 и недоразвитой ячеистой структуре. В результате коэрцитивная сила H_c этого магнита оказалась низкой. Из сплава №2 с более высоким содержанием Sm были изготовлены магниты по ТТ с хорошими свойствами. Напротив, НКТ-магниты из-за более высокой объемной доли фазы 1:5 и недостаточного количества в ней меди имели низкую H_c. Было установлено, что для увеличения H_c магнитов с малой объемной долей фазы 1:5 предпочтительна длительная термообработка с медленной скоростью охлаждения в интервале температур 800 – 600°С. Если объемная доля фазы 1:5 увеличивается, то необходимо удлинять НТО в в интервале температур 600 – 400°С.

Таблица 2. Свойства магнитов, изготовленных по ТТ и НКТ.

№ сплава	Техно-логия	$D_п$, мкм	$D_з$ мкм	□, г/см^3	Содержание О, вес %	B_r, кГс	H_{cB}, кЭ	H_{cJ}, кЭ	$(BH)_{max}$, МГсЭ
1	ТТ	5.2	37.8	8.39	0.31	11.60	3.9	4.0	23.8
	НКТ	7.4	55.1	8.34	0.11	11.59	7.4	10.9	26.5
2	ТТ	4.5	34.2	8.34	0.275	11.59	8.9	17.0	29.7
	НКТ	7.0	63.7	8.35	0.17	11.60	5.7	7.5	26.0
3	НКТ	6.2	-	8.34	-	11.65	8.9	17.2	30.6

Как известно, повышение концентрации железа в магнитах Sm-Co-Fe-Cu-Zr приводит к уменьшению объемной доли фазы 1:5 в ячеистой структуре [2], поэтому, с целью сохранения высокого уровня остаточной индукции B_r и одновременного увеличения содержания меди в фазе 1:5, в сплаве №3 содержание Fe и Cu было повышено до 20.4 и 4.7 вес % соответственно. В результате значение H_{cJ} магнита, изготовленного по НКТ из сплава №3, было увеличено до 17.2 кЭ, при этом максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$ достигло 30.6 МГсЭ.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ-БРИКС № 17-52-80072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Machida H., Fujiwara T., Kamada R., Morimoto Y., Takezawa M.* // AIP Advances **7**. 2017. 056223.
2. *Popov A.G., Golovnia O.A., Gaviko V.S., Vasilenko D.Yu., Bratushev D.Yu., Nithin Balaji V. I., Kovács A., Pradeep K.G., Gopalan R.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. 153103.

****

СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА $CdCr_2Se_4$ ТЕРМИЧЕСКИМ ОТЖИГОМ

Виноградова Г.И.[1], Анзина Л.В.[1], Менщикова Т.К.[2], Федоров В.А.[2], Мыслицкий О.Е.[2]

[1]Институт общей физики им. АМ. Прохорова Российской академии наук, 117991, Москва, Россия

[2]Институт общей и неорганической химии им. П.С. Курнакова Российской академии наук, 117924, Москва, Россия

givin39@mail.ru, fedorov@igic.ras.ru

Характер и температуру магнитного упорядочения вхромовыххалькогенидных шпинелях определяют сверхобменные взаимодействия, поэтому внесение примесных ионов может приводить к изменению магнитных характеристик кристалла вследствие локального искажения кристаллической решетки и изменения характера распределения электронной плотности. Известно, чтоМК ферромагнитного полупроводника$CdCr_2Se_4$ (T_C, = 130 K), легированного галлием Ga, с n-типом проводимостихарактеризуются рядом специфических особенностейв отличие от образцов с p-типом проводимости. Это указывает на сильное взаимодействие носителей тока с магнитоупорядоченными спинами ионов хрома Cr^{3+}. Наличие и концентрация электронов, определяется дефицитом селена, получаемого в процесс отжига МК.В теоретической работе Э.Нагаева была определена роль косвенного обмена через электроны вблизи дефекта, а также его влияние на магнитное упорядочение кристалла, приводящее к увеличению T_C. [1].

Нами в МК $CdCr_2Se_4$ был обнаружен эффект фотоиндуцированной намагниченности в окрестности фазового перехода, что соответствует сдвигу температуры Кюри на ~ 1Кв сторону роста температуры [2]. Этот эффект наблюдается только в МК, содержащих малые добавки *Ga*.Но получить рост Tc МК $CdCr_2Se_4$ легированных галлием при наличии высокой концентрации равновесных носителей не удавалось

Применение термического отжига, как способа легирования позволилонам существенно повысить Tc МК $CdCr_2Se_4$ от 130 до 175K. Отжиг проводился по специальноразработанной методике в присутствии отжиговой смеси сложного состава (Ga_2Se_3 + Ga). Установлено, что увеличение температуры Кюри сопровождается резким ростом электронной проводимости на 4–6 порядков. Последнее позволяет нам сделать вывод, что наблюдаемый рост T_C обусловлен усилением ферромагнитного обмена через электроны проводимости.

Цель дальнейшей работы это проведение многочисленных отжигов: в галлии Ga, индии In, алюминии Al, а также в их селенидах– Ga_2Se_3, In_2Se_3,Al_2Se_3и Se как независимо**,** так и в различных комбинациях и изучениероли компонентов сложных отжиговых смесей в процессе легирования, Отжиг проводили в горизонтальной печи, с последующим быстрым охлаждением на воздухе. Температура и длительность процесса обеспечивали достаточную скорость диффузии примесей в монокристалле (МК), необходимое давление паров компонентов легирующей шихты и отсутствие признаков термического разложения основного материала.

Отжиг оказался единственно возможным способом реализовать в магнитном полупроводнике $CdCr_2Se_4$косвенный обмен, который осуществляется вблизи дефектов в спиновой подрешетке через равновесные электроны проводимости, что и приводит к усилению ферромагнитного обмена и, как следствие, к росту T_C.Было установлено, что максимальный рост T_C вплоть до 172K наблюдается при отжиге МК $CdCr_2Se_4$лишь в присутствии отжиговых смесях следующих комбинированных составов – ($Ga + Ga_2Se_3$), ($Al + Ga_2Se_3$), ($In + Ga_2Se_3$),($Cd+ Ga_2Se_3$).Результаты измерений магнитных и электрических свойств кристаллов позволили сделать вывод, что при отжиге с Ga_2Se_3ионыGa^{3+}замещают ионы Cr^{3+} и являются дефектами в спиновой подрешетке, а при отжигес Ga, Al, In, Cd образуются равновесные носители тока, ответственные за усиление ферромагнитного обмена, приводящему к росту T_c

Этот метод обладает рядом преимуществ: позволяет работать с малым количеством образцов, а также дает возможность проведения последовательных отжигов одного и того же кристалла в разных условиях с целью выяснения причин изменения свойств данного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагаев Э.Л., Подельщиков А.И.* Фотоиндуцированные фазовые переходы в магнетиках. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 4. С. 1360–1372.

2. *Минаков А.А., Виноградова и др.* Влияние легирования на обменные взаимодействия в магнитном полупроводнике CdCr2Se4 // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2075–2077.

****

МАГНИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ $[(Co_{1-x}Fe_x)/Cu]_n$ С ОЧЕНЬ ВЫСОКИМ МИКРОВОЛНОВЫМ ГИГАНТСКИМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ СВЧ

Ринкевич А.Б.[1], Кузнецов Е.А.[1,2], Перов Д.В.[1], Миляев М.А.[1]

[1]Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

[2]Российский государственный профессионально-педагогический университет, Екатеринбург, Россия

kuzeag@mail.ru

MAGNETIC NANOSTRUCTURES $[Co_{1-x}Fe_x/Cu]_n$ WITH VERY HIGH MICROWAVE GIANT MAGNETORESISTANCE FOR MICROWAVE NANOELECTRONICS

A.B. Rinkevich[1], E.A. Kuznetsov[1,2], D.V. Perov[1], M.A. Milyaev[1]

Microwave properties of $[Co_{88}Fe_{12}/Cu]_n$ nanostructures have been studied in the frequency range from 26 to 38 GHz. Variations of the transmission coefficient are very high (up to 80%). It is determined, that the μGMR effect influences on modulus of the microwave complex refraction coefficient, in particular - on the magnitude of refractive index.

Проведено изучение микроволнового гигантского магниторезистивного эффекта (μГМРЭ) в наноструктурах $[(Co_{1-x}Fe_x)/Cu]_n$ на волнах миллиметрового диапазона. В работе исследовались две сверхрешетки $[(Co_{0.88}Fe_{0.12})/Cu]_n$: образец №1 Ta(5)/PyCr(5)/$[Co_{0.88}Fe_{0.12}(1.5)/Cu(0.95)]_{24}$/Ta(5) и образец №2 Ta(5)/PyCr(5)/$[Co_{0.88}Fe_{0.12}(1.3)/Cu(2.05)]_8$/$Co_{0.88}Fe_{0.12}(1.3)$/PyCr(3). Сокращение Py обозначает пермаллой, а PyCr - сплав $(Ni_{80}Fe_{20})_{60}Cr_{40}$. Формулы образцов объясняются следующим образом: цифры в круглых скобках – это толщина данного слоя в нм. Индекс *n* около квадратных скобок показывает число пар слоев магнитного и немагнитного металлов в сверхрешетке. Наноструктуры $[Co_{88}Fe_{12}/Cu]_n$ приготовлены методом магнетронного напыления на установке MPS-4000-C6 (Ulvac). Подложкой послужило стекло Corning толщиной 0.2 мм. Рентгенофазовые исследования проведены методом малоугловой дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-3М. Съемка выполнена в излучении CoK_α. Результаты свидетельствуют о том, что оба образца имеют совершенную структуру слоев с ГЦК решеткой. Для них характерна аксиальная текстура типа ⟨111⟩ с осью, расположенной нормально к плоскости слоев.

У первого образца толщина спейсера Cu t_s = 0.95 нм соответствует первому максимуму магнитосопротивления, а t_s = 2.05 нм второго - второму максимуму.

Микроволновые измерения зависимостей коэффициентов прохождения и отражения от магнитного поля проводились в диапазоне 26…38 ГГц. Полученные значения относительного изменения коэффициента прохождения достигают 80% (Рис.1) [1].

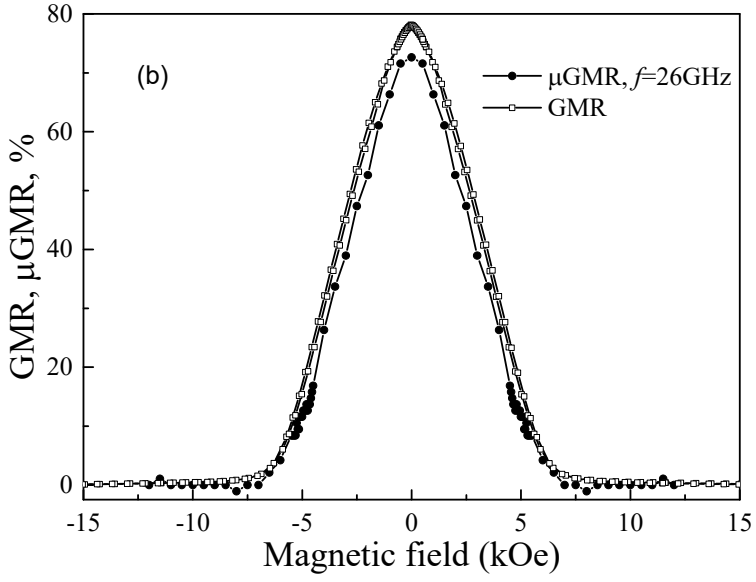


Рис.1. Зависимости относительного изменения модуля коэффициента прохождения в магнитном поле микроволн на частоте f = 26 ГГц и относительного магнитосопротивления у образца №1

Образец сверхрешетки помещался в поперечное сечение прямоугольного волновода. Измерялись относительное изменение модуля коэффициента прохождения $d_m = [|D(H)|-|D(0)|]/|D(0)|$, где $|D(H)|$ – модуль коэффициента прохождения в поле H, а также модуль коэффициента отражения $|R(H)|$ и его относительное изменение в магнитном поле $r_m = [|R(H)|-|R(0)|]/|R(0)|$. Максимальное относительное изменение модуля коэффициента прохождения в магнитном поле близко к максимальному изменению магнитосопротивления. Формы этих полевых зависимостей и значения полей насыщения практически одинаковы.

Расчетные зависимости действительной и мнимой частей комплексного коэффициента рефракции n_{ef} для образца №2 на частоте 38 ГГц приведены на Рис.2 [2]. Действительная часть n'- это показатель преломления. Мнимая часть n'' - коэффициент поглощения. Резонансный характер этих зависимостей обусловлен изменением эффективной магнитной проницаемости при ферромагнитном резонансе (ФМР). В магнитном поле ниже поля ФМР эффективная магнитная проницаемость отрицательна. Поэтому действительная часть коэффициента рефракции также становится отрицательной. А мнимая из-за поглощения волн при ФМР достигает максимума.

Расчет действительной и мнимой частей комплексного коэффициента рефракции n_{ef} был выполнен для проводимости, зависящей от магнитного поля $\sigma = \sigma(H)$ (с учетом μГМРЭ). Для исключения влияния эффекта μГМРЭ он был повторен для $\sigma = \sigma(H{=}0) = \text{const}$ и проведено сопоставление с предыдущим результатом (Рис.2). Установлено, что характер зависимости $|n_{ef}|$ от магнитного поля определяется ФМР, а отличия обусловлены влиянием μГМРЭ.

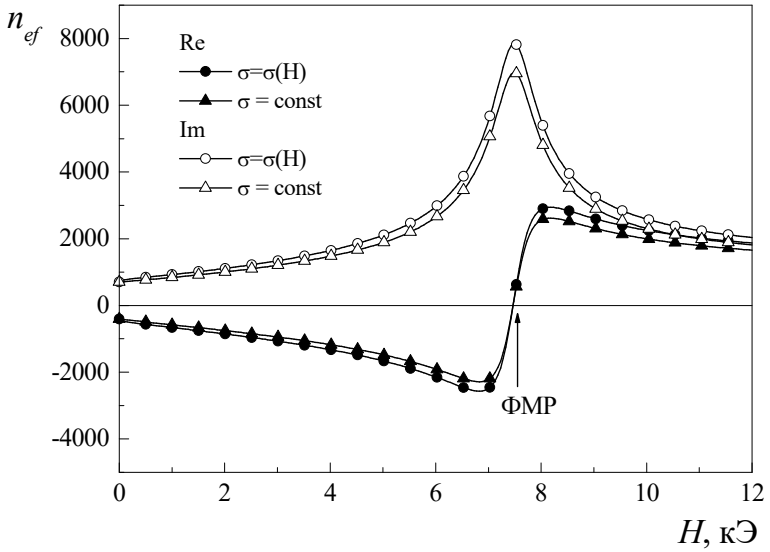


Рис.2. Теоретические полевые зависимости действительной и мнимой частей коэффициента рефракции образца № 2 на частоте $f = 38$ ГГц

Исследованные в данной работе металлические сверхрешетки $[Co_{88}Fe_{12}/Cu]_n$ обладают: 1) высоким гигантским магниторезистивным эффектом (ГМРЭ) при комнатной температуре; 2) большой величиной микроволнового гигантского магниторезистивного эффекта (μГМРЭ); 3) значительными изменениями комплексного коэффициента рефракции под действием магнитного поля, вызванными совместным действием ФМР и μГМРЭ; 4) отрицательной величиной показателя преломления в полях, меньших поля ФМР. Данные свойства делают их весьма перспективными для применения в таких управляемых магнитным полем устройствах твердотельной наноэлектроники миллиметрового диапазона, как аттенюаторы и фазовращатели. Эти наноструктуры могут найти применение при создании и других устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 17-12-01002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Rinkevich A.B., Pakhomov Ya.A., Kuznetsov E.A., Klepikova A.S., Milyaev M.A., Naumova L.I., Ustinov V.V.* // Technical physics letters. 2019. V. 45. P. 225-227.

2. *Rinkevich A.B., Perov D.V., Kuznetsov E.A., Milyaev M.A.* // Doklady physics. 2019. V. 64. P. 316-318.

****

ОТСУТСТВИЕ ИДЕАЛЬНОГО ДИАМАГНЕТИЗМА У СВЕРХПРОВОДНИКА Dy $Rh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$

Бурханов Г.С.[1], Лаченков С.А.[1], Хлыбов Е.П.[2], Кириллова В.М.[1], Дементьев В.А.[1], Сдобырев В.В.[1]

[1]Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

[2]Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, Россия

lachenck@imet.ac.ru

ABSENCE OF IDEAL DIOMAGNETISM IN THE SUPERCONDUCTOR $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$

Burkhanov G. S., Lachenkov S. A., Khlybov E. P., Kirillova V. M., Dementiev V. A., Sdobyrev V. B.

The occurrence of a positive magnetic moment was found in the study of complex rhodium boride $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ in the fields ~ 20 e (below the first critical). The presence of its own magnetic subsystem distinguishes the studied single-phase rhodium boride from other superconductors of the 2nd type. It is shown that the paramagnetic Meissen effect is related to the features of the magnetic subsystem of the superconductor.

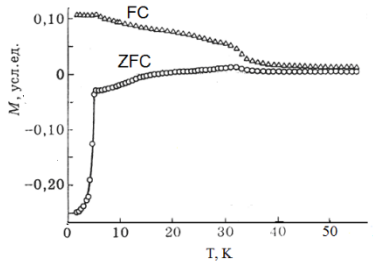
Хорошо известно [1], что сверхпроводящее состояние материала характеризуется нулевым электросопротивление и идеальным диамагнетизмом (эффект Мейснера). Возникновение эффекта Мейснера следует из теории БКШ [2]. Впервые отсутствие идеального диамагнетизма у сверхпроводников (парамагнитный эффект Мейснера) было установлено при исследовании ВТСП [3, 4].

В настоящей работе нами был синтезирован и изучен однофазный магнитный сверхпроводник – $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ со структурой типа $LuRu_4B_4$, который относится к тройным боридам родия с общей формулой $RERh_4B_4$ (где RE - атомы редкоземельного металла). Характерной особенностью исследуемого сверхпроводника является наличие собственной магнитной подсистемы.

Возникновение сверхпроводимости на фоне собственной магнитной подсистемы, как правило, приводит к отклонению ряда сверхпроводящих характеристик от стандартных значений. Ряд таких аномалий был установлен в [5] при исследовании $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$: отклонение зависимости ($Вк_2(T)$) верхнего критического поля от классического температурного хода; отношение $2\Delta(0)/к_BT_к$ составляет 4,00 против 3,52 , которое следует из теории БКШ для синглетных сверхпроводников ($\Delta(0)$ – величина энергетической щели, $к_B$ - постоянная Больцмана, $T_к$ – критическая температура). Теперь наряду с выше перечисленными сверхпроводящими аномалиями у $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ установлена еще одна: парамагнитный эффект Мейснера.

Из анализа зависимости обратной магнитной восприимчивости $(\chi)^{-1}$ соединения $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ следует, что при температуре 45 К происходит переход в ферримагнитное состояние, тогда как при более высоких температурах выполняется закон Кюри. Таким образом в данном соединении сверхпроводящее состояние возникает на фоне ферримагнетизма. Это очень важно, так как с особенностями магнитной подсистемы соединения $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ связано объяснение парамагнитного эффекта Мейснера.

На рисунке представлены графики зависимости магнитного момента (M(T)) образца $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ полученные при измерении в магнитном поле ~ 20 Э (ниже первого критического). Измерения были выполнены по двум режимам: FC – охлаждение во внешнем магнитном поле; ZFC – охлаждение при выключенном магнитном поле с последующим нагревом при включенном магнитном поле.



Из анализа результатов, представленных на рисунке следует, что при охлаждении магнитного сверхпроводника $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ до 45 К кривые M(T) для режимов FC и ZFC совпадают, а при дальнейшем понижении температуры (после перехода образца в ферримагнитное состояние) они начинают расходиться.

Известно [1], что сверхпроводящее состояние образца (в полях ниже первого критического) однозначно определяется величиной температуры и внешнего поля и не зависит от « пути » по которому образец «пришел» в это состояние.

Из рисунка следует, что при температуре T<45 K существуют две величины магнитного момента M_{FC} и M_{ZFC} , причем M_{FC} - M_{ZFC} = $\Delta M \neq 0$, т.е. величина магнитного момента образца не определяется однозначно внешним полем и температурой. Таким образом переход образца в сверхпроводящие состояние происходит на фоне ферримагнетизма из двух неэквивалентных магнитных состояний: M_{FC} и $M_{ZFC.}$

Отметим, что в случае немагнитных сверхпроводников, переход в сверхпроводящее состояние происходит, как правило, из парамагнитного состояния. При таких условиях M (B, T) - магнитный момент образца имеет незначительную положительную величину, а кривые M_{FC} и M_{ZFC} совпадают.

В нашем случае переход $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в сверхпроводящее состояние при режиме FC происходит на фоне значительного положительного магнитного момента M_{FC}. По-видимому, он перекрывает вклад от диамагнитного эффекта Мейснера, который при определенных условиях может себя проявить. В случае ZFC- режима магнитное поле, приложенное к системе уже перешедшей в сверхпроводящее состояние, вызывает реакцию в виде отрицательного магнитного момента M_{ZFC}, который наряду с квантовой природой традиционного диамагнитного эффекта Мейснера может быть результатом возникновения по закону Фарадея - Ленца экранирующих токов.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Буккель В.* Сверхпроводимость. М: Мир, 1975. 366 с.
2. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО. 2000. 402 с.
3. *Svedlindh P., Niskanen K., Norling P., Nordblad P., Lundgren L., Lonnberg B., Lundstrom T.* Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO-system // Physica C: Supercond. 1989. V. 162–164. Part 2. P. 1365-1366.
4. *Rykov A. I. and Tajima S.* High-field paramagnetic effect in large crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Physical Rev. B. 1997. V. 55. N. 13. P. 8557-8563.
5. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Анализ взаимосвязи магнитной и сверхпроводящей подсистем соединений $RE(Rh_{1-x}Ru_x)_4B_4$ на примере $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ // ДАН. 2015. Т. 460. №4. С. 398-402.

****

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЗАМЕЩЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ НА МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА RNi (R = Gd, Dy)

Чжан В.Б.[1], Терешина И.С. [1], Карпенков А.Ю. [1], Овченкова И.А.[1], Терешина-Хитрова Е.А.[2,3], Андреев А.В.[2], Курганская А.А.[1], Лушников С.А.[1], Вербецкий В.Н.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Институт физики ФЗУ, Чешская академия наук, Прага, Чешская Республика
[3]Факультет математики и физики, Карлов университет, Прага, Чешская Республика
lemuriform@gmail.com

THE EFFECT OF SUBSTITUTIONAL AND INTERSTITIAL ATOMS ON MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF RNi (R = Gd, Dy) COMPOUNDS

Alloys RNi-type are promising for use in low-temperature refrigerators for storing liquefied natural gases. The maximum MCE was observed for the composition with substitutional and interstitial atoms: $(Gd_{0.9}Dy_{0.1})NiH_3$ and Gd $(Ni_{0.98}Si_{0.02})H_3$.

В настоящее время актуальным становится такое направление исследований, как поиск новых магнитокалорических материалов и применение магнитокалорического эффекта (МКЭ) для хранения и транспортировки сжиженных газов, например, азота, водорода, кислорода, гелия и др. [1]. Магнитные свойства соединений типа *R*Ni, где *R* - редкоземельный металл (РЗМ), и их гидриды представляют значительный интерес, так как эти материалы демонстрируют высокое значение МКЭ при требуемых температурах. Различные замещения в подрешетках редкоземельного металла и никеля, а также наличие легких элементов внедрения в кристаллической решетке значительно влияют на температуру Кюри, намагниченность насыщения и магнитную анизотропию материала. В данной работе мы изучаем влияние атомов замещения и внедрения на магнитные и магнитокалорические свойства

соединений типа RNi. Системы соединений $R(Ni_xSi_{1-x})H_y$ (R = Gd, Dy), $Gd_xDy_{1-x}NiH_y$ были синтезированы в дуговой электропечи с дальнейшей гидрогенизацией полученных соединений на установке типа Сивертса. Кривые намагниченности M(H) измерялись в магнитных полях до 7 Тл в интервале температур 4–120 K. Оценка МКЭ осуществлялась косвенным методом с использованием уравнения Максвелла.

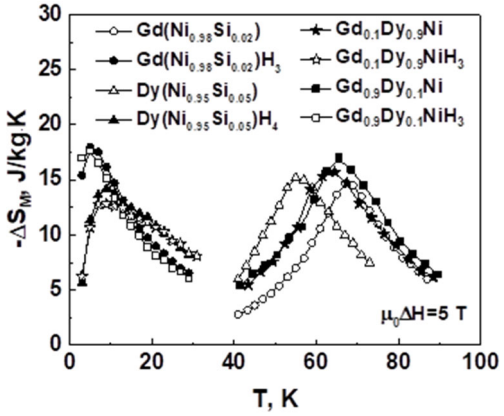


Рисунок 1. Температурная зависимость МКЭ для соединений $R(Ni_xSi_{1-x})H_y$ ($\mu_0\Delta H$=5 Тл).

В результате проведенных исследований установлено, что во всех исследованных соединениях частичное замещение в редкоземельной подрешетке и подрешетке никеля не влияет на температуру Кюри, а величина МКЭ при этом изменяется в пределах 14-18 Дж/(кг·К) при $\mu_0\Delta H$ = 5 Тл (см. рис. 1). Влияние водорода на магнитные свойства изученных интерметаллических соединений типа R(Ni,Si) и (Gd,Dy)Ni в основном заключается в ослаблении обменных взаимодействий за счет увеличения межатомных расстояний и снижении температуры Кюри. Максимальный МКЭ $(-\Delta S_M)_{max}$~18 Дж/(кг·К)) наблюдался для образцов $Gd(Ni_{0.98}Si_{0.02})H_3$ и $(Gd_{0.9}Dy_{0.1})NiH_3$, модифицированных как атомами замещения, так и внедренной примесью водорода, что свидетельствует об эффективности комбинированного подхода к изменению состава материала. Важно, что максимум $-\Delta S_M(T)$ достигается в температурном интервале 3-75 K, а значит, такие сплавы перспективны для применения в низкотемпературных рефрижераторах для хранения сжиженных природных газов.

Работа поддержана Российским научным фондом, проект №. 18-13-00135.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K., Tsokol A.O.* // Rep. Prog. 2005. N. 68. P. 1479-1539.

****

МАГНИТНО-БИСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ α-Fe/PrDy-FeCo-B МИКРОПРОВОДОВ

Коплак О. В., Колмаков А. О., Дворецкая Е. В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
ao.kolmakov@gmail.com

α-Fe/PrDy-FeCo-B MICROWIRES WITH MAGNETIC-BISTABILITY

Двухфазные микропровода нового типа с ферромагнитным ядром α-Fe и ферримагнитной оболочкой PrDy-FeCo-B, полученные методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), могут быть использованы в качестве прототипов магнитных пинцетов [1]. При высокой скорости охлаждения расплава (PrDy)(FeCo)B образуется двухфазная система «кристаллическое ядро- аморфная оболочка». Среди преимуществ α-Fe/PrDy-FeCo-B микропроводов: микронный диаметр (10 – 80 μm); гладкая поверхность с низким параметром шероховатости; возможность вариации фазового состава и доли аморфности за счет вклада разных подрешеток RE-TM металлов [2-5].

Петля магнитного гистерезиса одиночного микропровода α-Fe/PrDy-FeCo-B, диаметром 50 μm и длинной 20 mm с коэрцитивной силой 105 Oe имеет прямоугольную форму при ориентации внешнего магнитного поля, направленного вдоль оси микропровода (рис.1, кривая *1*). Параметр «прямоугольности» Q, оцененный по намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_R составлял $Q = 1 - M_R/M_S = 0.93$. В перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля

относительно оси микропровода петля гистерезиса теряла свою прямоугольность (рис.1, кривая *2*). Главная ось намагниченности лежит вдоль оси микропровода. Поле анизотропии, определённое как точке пересечения кривых 1 и 2 рис.1 было равно H_A =20 kOe. Магнитно-бистабильное состояние в микропроводе α-Fe/PrDy-FeCo-B обусловлено наличием однодоменного ядра α-Fe в центральной части микропровода, намагниченность которого переключается скачкообразно в пороговом магнитном поле, и высокой скорость движения доменных стенок при перемагничивании микропровода.

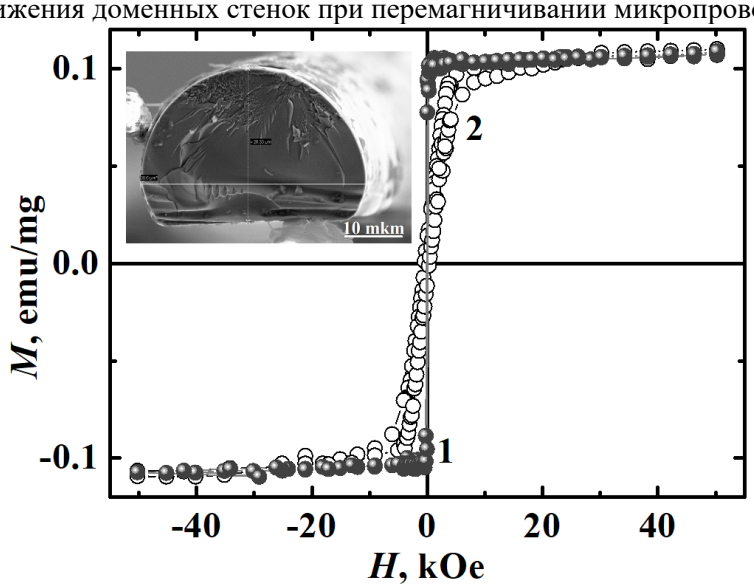


Рис.1. Петли магнитного гистерезиса одиночного микропровода при T = 300 K ориентированного вдоль внешнего магнитного поля (1) и перпендикулярно полю (2). На вставке показано поперечное сечение микропровода α-Fe/PrDy-FeCo-B.

Магнитная бистабильность возможна в случае, когда длина микропровода L оказывается выше удвоенной длины области замыкающих доменов $2L_{cd}$. С целью определения критической длинны микропровода $2L_{cd}$, при которой соблюдается условие бистабильности, микропровод постепенно укорачивали, при этом каждый раз измеряя петли магнитного гистерезиса (рис.2 a-d). Сокращение длины микропровода сопровождалось уменьшением коэрцитивной силы от 100 до 20 Oe и снижением параметра «прямоугольности» Q петли гистерезиса от 0.93 до 0.18 (рис.3). Кроме того, петли гистерезиса становились ассиметричными (рис.2 *c*).

Оценено поле размагничивания отдельного микропровода и вклад поля рассеяния, который приводит к образованию замыкающих доменов на концах микропровода.

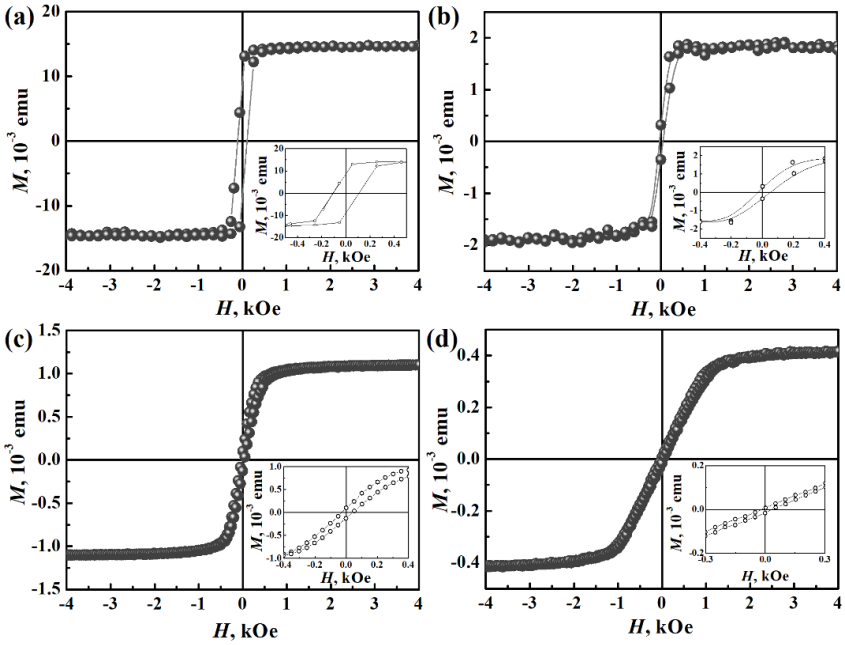


Рис.2. Петли магнитного гистерезиса одного и того же микропровода, последовательно укорачиваемого от 0.8 mm (*a*) до 0.6 mm (*b*), 0.3 mm (*c*), 0.2 mm (*d*).

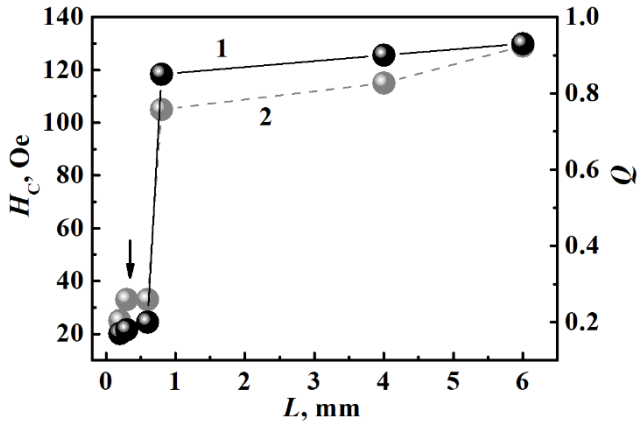


Рис.3. Зависимость поля переключения намагниченности H_C (1) и параметр «прямоугольности» Q петли гистерезиса (2) от длинны микропровода L. Стрелкой показано расчетное значение критической длины микропровода.

Коэрцитивная сила микропровода скачкообразно уменьшилась в 5 раз при достижении длины 0.6 mm (рис.3), которую можно воспринимать, как экспериментально определенную величину удвоенного размера области концевых замыкающих доменов $2L_{cd}$, связанную с существованием магнитно-бистабильного состояния. Наличие магнитной бистабильности варьируется условиями создания микропроводов при различной скорости охлаждения расплава (PrDy)(FeCo)B.

Работа была поддержана грантом РФФИ «Стабильность» 20-32-70025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morgunov R. и др.* // Materials Letters. 2020. V. 273. 127954.
2. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2020. V. 62 (4). P. 562-566.
3. *Morgunov R.B. и др.* // JMMM. 2020. V. 497. 166004.
4. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2019. V. 61. P. 2090-2096.
5. *Коплак. О.В. и др.* // ФТТ. 2020. V. 62 (8). P. 1187-1191.

****

ВАРИАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ МАГНИТНЫХ МИКРОИГЛ PrDy-FeCoB

Коплак О.В.[1], Дворецкая Е.В.[1], Кравчук К.С.[2], Усейнов А.С.[2], Королев Д.В.[3], Валеев Р.А.[3], Пискорский В.П.[3], Моргунов Р.Б[1,3].

[1]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
[2]Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Россия
[3]Всероссийский институт авиационных материалов, Москва, Россия
o.koplak@gmail.com

VARIATIONS OF THE PHASE COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF PrDy-FeCoB MAGNETIC MICRONEEDLES

Koplak O.V., Dvoretskaya E.V., Kravchuk K.S., Useinov A.S., Korolev D.V., Valeev R.A., Piskorsky V.P., Morgunov R.B.

Магнитные микропровода и микроиглы на основе редкоземельных (RE) и переходных (TM) металлов открывают широкие возможности их практического применения в качестве магнитных пинцетов [1]. Обнаруженный спин-переориентационный переход в PrDy-FeCoB микропроводах [2], выглядит очень перспективным для магнитокалорических приложений, близких к комнатной температуре. Наличие магнитного бистабильного состояния и высокой скорости движения доменных стенок при перемагничивании PrDy-FeCoB микропроводов необходимо для их применения в качестве сенсоров магнитного поля [3-4]. Использование многокомпонентного сплава с разной температурой кристаллизации для изготовления микропроводов приводит к фазовому разделению на микрокристаллическое железное ядро и аморфную оболочку PrDy-FeCoB [1-5].

Микроиглы PrDy-FeCoB, получаемые методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), отличаются диаметром, цилиндричностью, гладкостью поверхности, однородностью по длине и тд. в зависимости от условий получения. В работе установлена зависимость вариации фазового состава PrDy-FeCoB микроигл, выращенных методом ЭВКР, за счет изменения концентрации RE-TM металлов и скорости охлаждения расплава во время приготовления микроигл. Уменьшение скорости охлаждения капли расплава приводит к изменению формы микроигл от полностью цилиндрической до полукруга и полумесяца (рис. 1 a-c). При этом меняется соотношение доли кристаллической и аморфной фазы, что отражается на магнитных характеристиках.

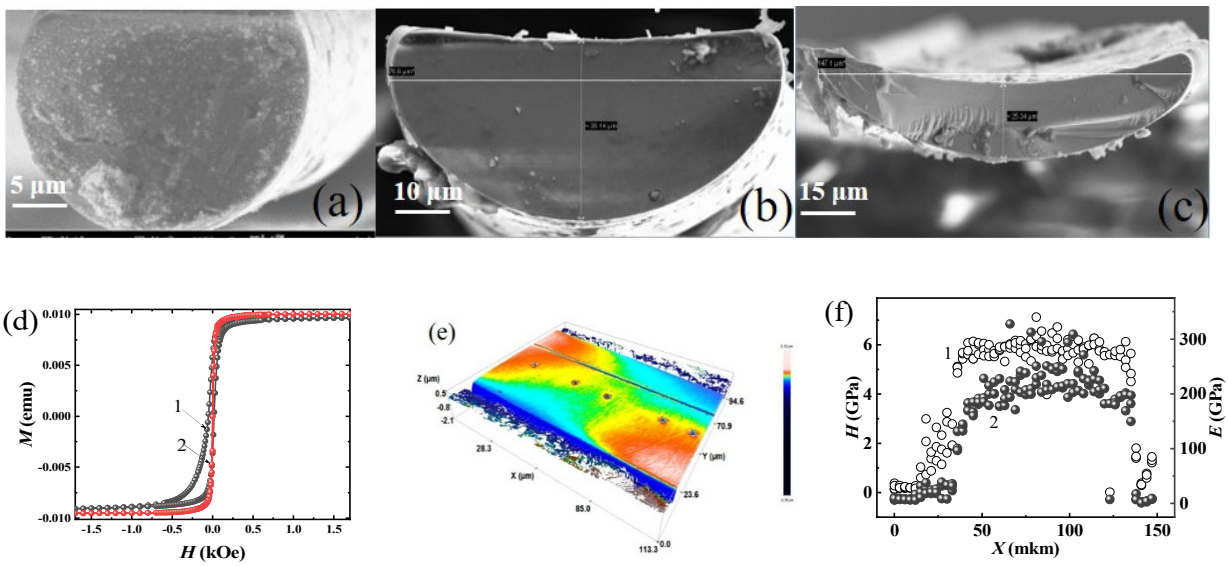


Рис.1. СЭМ-изображения микроигл PrDy-FeCoB, полученных при разных скоростях охлаждения капли расплава: $5 \cdot 10^6$ K/c (a), $2.5 \cdot 10^6$ K/c (b), $2 \cdot 10^6$ K/c (c). Петли магнитного гистерезиса полученные при T = 300 K для микроигл разного фазового состава: с микровключениями PrDy-FeCoB (1) и ядром α-Fe/PrDy-FeCoB (2). Изображение поверхности микроиглы с нанесенными ямками вдавливания и полосой скрайбирования (e). Профиль микротвердости (1) и модуля Юнга (2) вдоль микроиглы α-Fe/PrDy-FeCoB (f).

Проанализированы магнитная анизотропия и обменное взаимодействие в микроиглах с ядром α-Fe, и аморфной оболочкой PrDyCoFeB, а также в микроиглах PrDy-FeCoB с аморфной матрицей PrDyFeCoB и поликристаллическими включениями ферромагнитных фаз.

Кристалличность и фазовый состав микроигл исследовали методами рентгеновской дифракции. Локальный элементный состав поверхности микроигл проводили с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Спектр рентгеновской дифракции микроигл, полученных сверхбыстым охлаждением капли расплава ($5 \cdot 10^6$ K/c) содержал гало, возникшее из-за наличия аморфной фазы PrDyFeCoB, а также линии, отвечающие характерному спектру α-Fe. Соотношение аморфной и кристаллической фаз ≈ 50:50. При понижении скорости охлаждения ($2.5 \cdot 10^6$ K/c) формировались микроиглы в которых отсутствовало расслоение на ядро и оболочку, и которые демонстрировали равномерное распределение RE и TM металлов. Основная магнитная фаза 2-14-1 представлена несколькими соответствующими модификациями $(Pr_yDy_{1-y})2(Fe_xCo_{1-x})_{14}B$, с различными атомными частями Fe, Co и Pr, Co. Также представлена слабомагнитная фаза Лавеса $Dy(Fe_xCo_{1-x})_2$. При этом меняется соотношение доли кристаллической и аморфной фазы, что отражается на магнитных характеристиках. Прямоугольная форма петли гистерезиса в микроиглах α-Fe/PrDy-FeCoB наблюдается благодаря существованию однодоменного внутреннего ядра намагниченности в микроигле и связана с очень высокой скоростью распространения доменной стенки (рис. 1 d). Процесс перемагничивания магнитной микроиглы начинается с конца образца в результате депиннинга доменных стенок и последующего распространения доменных границ из области замыкающих доменов. Для микроигл, полученных при меньшей скорости охлаждения расплава, с аморфной матрицей PrDyFeCoB и поликристаллическими включениями ферромагнитных фаз петля гистерезиса уже не была квадратной. Петля гистерезиса становилась шире и, при этом, появлялась асимметрия петли гистерезиса в виде ее смещение вдоль направления магнитного поля. Смещение обусловлено взаимодействием между ферромагнитной фазой железа и ферримагнитной фазой PrDyFeCoB, которая

характеризуется отрицательным знаком обменного взаимодействия. Получены оценки обменного и магнитного дипольного взаимодействия между ядром и оболочкой микроиглы по вариациям его намагниченности и магнитной восприимчивости в слабом магнитном поле. При потере прямоугольности петли гистерезиса возрастает коэрцитивная сила микроиглы, полученной при медленном охлаждении от 5 Oe до 100 Oe. Данный эффект обусловлен вкладом большей доли фазы PrDyCoFeB.

Перераспределение переходных и редкоземельных элементов в процессе получения микроигл приводит к изменению их механических свойств, которые были исследованы на приборе Nanoscan 3D. Методом наноиндентирования и наноскрайбирования получены характеристики локальной микротвердости и пластичности вдоль микроиглы и на ее торце (рис. 1e-f). Микротвердость на торце микроигл α-Fe/PrDy-FeCoB с железным ядром и ферримагнитной оболочкой, равна 5. 85 ± 0.35 GPa. В микроиглах, содержащих ферромагнитные включения в аморфной матрице PrDyFeCo, значения микроствердости было вдове выше и составляло 13 ± 0.43 GPa. При этом модуль Юнга для микроиглы α-Fe/PrDy-FeCoB был равен E = 207 GPa и E = 230 GPa для микроиглы с ферромагнитными включениями. Увеличение микротвердости связано с перераспределением переходных и редкоземельных элементов в процессе получения микроигл методом экстракции висящей капли расплава.

Контроль расслоения на магнитомягкую фазу α-Fe и ферримагнитную аморфную оболочку DyPrFeCoB путем вариации охлаждения капли расплава, позволяет сохранить все эффекты, связанные с магнитострикцией и механическими напряжениями на границе ядро-оболочка, которые значительно влияют на магнитную анизотропию двуслойных микропроводов. С другой стороны, открывает новые возможности настройки функциональных качеств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Стабильность» 20-32-70025 и в соответствии с гос.заданием ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morgunov R., Koplak O.* // Materials Letters. 2020. V. 273. 127954.
2. *Коплак О.В. и др. //* ФТТ. 2020. V. 62. P. 1187- 1191.
3. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2019. V. 61. 2090.
4. *Morgunov R.B. и др.* // JMMM. 2020. V. 497. 166004.
5. *Коплак О.В. и др. //* ФТТ. 2020. V. 62 (4). 562.

****

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ БОРИДОВ РОДИЯ

Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Кириллова В.М., Дементьев В.А., Сдобырев В.В., Дормидонтов Н.А.

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

lachenck@imet.ac.ru

MAGNETIC PROPERTIES OF SUPERCONDUCTING RHODIUM BORIDES

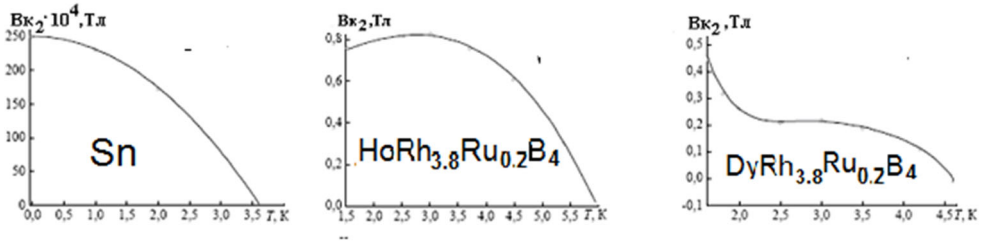
Burkhanov G. S., Lachenkov S. A., Kirillova V. M., Dementiev V. A., Sdobyrev V. B., Dormidontov N. A.

For a number of magnetic and "classical" superconductors, the dependences of $B_{c2}(T)$ (critical magnetic field) are investigated. It was found that the magnetic subsystem of triple rhodium borides ($RERh_4B_4$) can radically change the course of the $B_{c2}(T)$ curve. The temperature dependences of the magnetic susceptibility χ (T) of magnetic superconductors are calculated and analyzed in the framework of the theory of Werthamer, Helfand and Hohenberg (WHH).

Тройные бориды родия с общей химической формулой $RERh_4B_4$ (RE - атомы редкоземельного металла) характерны тем, что их электрофизические свойства существенным образом определяются атомами редкоземельного металла. В зависимости от RE, тройные бориды родия могут быть сверхпроводниками, магнетиками либо одновременно сочетать сверхпроводящие и магнитные свойства.

Имеется группа сверхпроводящих тройных боридов родия с кристаллической структурой типа $LuRu_4B_4$, для которой установлено наличие собственной магнитной подсистемы. В случае частичного замещения родия рутением в $RERh_4B_4$ удается синтезировать соединения с такой структурой ($LuRu_4B_4$) прямым сплавлением исходных компонентов в контролируемой атмосфере (аргонодуговой нагрев).

В настоящей работе синтезирован ряд сверхпроводников систем Y-RE-Rh-B и Y-RE-Rh-Ru-B, причем у некоторых из них наряду со сверхпроводящей системой существует магнитная подсистема, которая может радикально менять сверхпроводящие характеристики, например, ход зависимости $B_{к2}(T)$ (критического магнитного поля). На рисунке приведен ряд кривых $B_{к2}(T)$ для некоторых из исследованных нами соединений.



На рисунке (слева) приведена кривая $B_к(T)$ (критического магнитного поля) для «классического» сверхпроводника (Sn). Ход кривой описывается хорошо известной формулой: $B_к(T)= B_к(0) [1-(T/ T_к)]^2$ [1]. На рисунке (правее) приведены зависимости $B_{к2}(T)$ для $HoRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ и $DyRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$, из которых следует, что в случае магнитных сверхпроводников кривая верхнего критического поля может существенно отличаться от “классической” параболической.

Наблюдаемые аномалии $B_{к2}(T)$ связаны как с плавной трансформацией магнитной подсистемы сверхпроводников, так и с ее фазовыми переходами при изменении температуры. У таких соединений могут иметь место фазовые переходы: парамагнетик → ферримагнетик или парамагнетик → ферримагнетик →антиферромагнетик.

Для ряда магнитных и «классических» сверхпроводников в рамках теории Вертхамера, Гельфанда и Хоненберга (ВГХ) рассчитаны и проанализированы температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [2]. Показано, что в случае классических сверхпроводников (Sn) расчетная $\chi(T)$ слабо зависит от температуры. Это согласуется с тем, что магнитная восприимчивость Sn в основном определяется свободными электронами проводимости (парамагнетизм Паули) и слабо зависит от температуры. В случае магнитных сверхпроводников аномалии в $B_{к2}(T)$ связаны с фазовыми переходами магнитной подсистемы, которые сопровождаются резким изменением температурной зависимости $\chi(T)$.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Буккель В.* Сверхпроводимость. // М: Мир. 1975. 366 с.
2. Сверхпроводимость в тройных соединениях. Т.2. Сверхпроводимость и магнетизм. / / Под ред. *Мейпла М.и Фишера Э.* // М.: Мир, 1985. 392 С.

****

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-12Co

Миляев И.М.[1], Алымов М.И.[1], Кучин Е.В.[2], Юсупов В.С.[1], Зеленский В.А.[1], Миляев А.И.[1], Лазоренко Г.Ю.[1]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
[2] АО «Спецмагнит», Королев, Россия
imilyaev@mail.ru

MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF POWDER HARD MAGNETIC FE-30CR-12CO ALLOY

В последнее время в производстве постоянных магнитов литые магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Ni-Al-Co-Cu (сплавы ЮНДК) успешно заменяются на деформируемые магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co в силу их высокой пластичности в закалённом состоянии, широкого набора магнитных гистерезисных свойств, регулируемой термообработки и низкого содержания кобальта.

Известно о нескольких типах магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с различным содержанием кобальта, в том числе с 23, 18, 15, 12, 10, 8 % кобальта, включая 2% кобальта. Кобальт в этих сплавах определяет температуру и кинетику спинодального распада [1], вследствие чего содержание кобальта сильно влияет на общее время термообработки. Например, термообработка сплавов с 23% Co длится 6-8 часов, сплавов с 15% Co 10-15 часов, а сплавов с 5 и 3% Co 145 и 326 часов соответственно. Таким образом, сплавы с высоким содержанием кобальта непрактичны и-за дороговизны материалов (кобальта), в то время как сплавы с крайне низким содержанием кобальта непрактичны из-за времени термообработки и больших затрат электроэнергии.

В настоящей работе для исследования был взят сплав с промежуточным содержанием 12% кобальта в связи с тем, что, как сообщалось [2], общее время термообработки около 20 часов, что практически приемлемо. В работе [3] обстоятельно изучено влияние таких легирующих элементов как Al, Si, Ti, V, Cu, Ni, Zr, Nb, Mo на магнитные гистерезисные свойства сплавов Fe-Cr-12Co. При этом термообработку проводили на единичных образцах по классической схеме: после обработки на твёрдый раствор и закалки в воде проводили термомагнитную обработку с оптимальной температуры для каждого сплава с последующим охлаждением до 500^0C с критической скоростью. Однако, такая схема термообработки в производственных условиях неудобна, так как трудно точно выдержать контейнер с магнитами при заданной температуре изотермической термомагнитной обработке (ИТМО) с учётом времени его прогрева, которое может превышать в разы время ИТМО.

В связи со сказанным основной целью работы было изучение влияния так называемой термообработки «сверху», когда контейнер с магнитами сначала нагревается до температуры однофазного состояния, т.е. выше оптимальной температуры ИТМО, выдерживается при этой температуре некоторое время, чтобы контейнер хорошо прогрелся, а затем охлаждается с критической скоростью v_1 в магнитном поле до температуры 580-600^0 С и после охлаждается без поля с критической скоростью v_2 до температуры 500^0C

На рис. 1 дано графическое представление влияния основных факторов на остаточную индукцию B_r (а), коэрцитивную силу H_{cB} (б) и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$ (в) порошкового сплава Fe-30Cr-12Co, а результаты проведенных экспериментов совместно с матрицей планирования приведены в таблице 1.

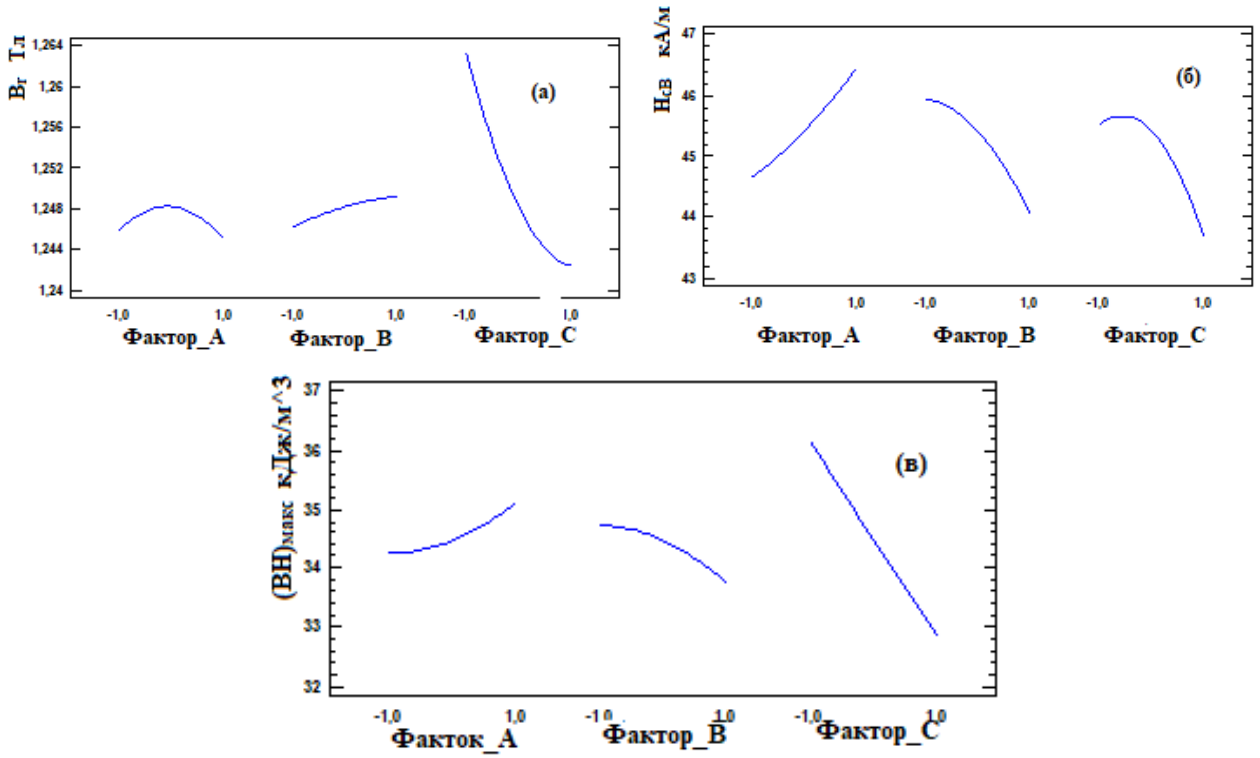


Рис. 1. Графическое представление влияния основных факторов на B_r (а), H_{cB} (б) и $(BH)_{max}$ (в) сплава Fe-30Cr-12Co.

Таблица 1

Режимы термообработки и магнитные гистерезисные свойства анизотропных образцов магнитотвёрдого сплава 30Х12КА

№№ пп	Температура нагрева под ТМО (фактор А) ^{0}С	Скорость охлаждения до 580^{0}С (фактор В) ^{0}С/час	Скорость охлаждения до 500^{0}С (фактор С) ^{0}С/час	B_r Тл	H_{cB} кА/м	$(BH)_{макс}$ кДж/м^3
1	642 (1)	18 (-1)	8 (1)	1,236	46,84	34,3
2	640 (0)	20 (0)	9,36 (1,68)	1,241	41,12	31,2
3	643,4 (1,68)	20 (0)	6 (0)	1,234	47,9	35,4
4	638 (-1)	22 (1)	4 (-1)	1,261	46,53	36,5
5	642 (1)	22 (1)	4 (-1)	1,254	45,26	36,5
6	640 (0)	20 (0)	6 (0)	1,256	46,12	36,9
7	640 (0)	16,64(-1,68)	6 (0)	1,236	44,75	34,2
8	640 (0)	20 (0)	2,64(-1,68)	1,279	42,4	36,2
9	638 (-1)	18 (-1)	4 (-1)	1,262	47,55	38,4
10	640 (0)	20 (0)	6 (0)	1,257	45,0	34,4
11	640 (0)	20 (0)	6 (0)	1,232	45,57	32,4
12	640 (0)	23,36 (1,68)	6 (0)	1,255	41,02	31,8
13	636,6 (-1,68)	20 (0)	6 (0)	1,245	40,61	32,9
14	642 (1)	18 (-1)	4 (-1)	1,264	47,06	36,1
15	628 (-1)	22 (1)	8 (1)	1,226	43,43	31,7
16	638 (-1)	18 (-1)	8 (1)	1,246	43,04	33,1
17	642 (1)	22 (1)	8 (1)	1,255	42,8	34,5

основных факторов на остаточную индукцию B_r (а), коэрцитивную силу H_{cB} (б) и максимальное энергетическое произведение $(BH)_{max}$ (в) порошкового сплава Fe-30Cr-12C

Оптимальные значения факторов А, В и С и параметров B_r H_{cB} и $(BH)_{макс}$

Параметр	Фактор			Оптимальное расчётное значение параметра
	А	В	С	
B_r	-1,68	-1,68	-1,68	1,29 Тл
H_{cB}	1,68	-1,68	0,05	49,9 кА/м
$(BH)_{макс}$	-1,68	-0,69	-1,68	40,27 кДж/^{3}

Работа выполнена в рамах государственного задания 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-01106 ГФЕН_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaneko H., Homma M. and Nakamura K., Okada M. and Thomas G.* // IEEE Trans. Magn. 1977. MAG-13. 5. 1325.

2. *Minowa T., Okada M. and Homma M.* // IEEE Trans. Magn. 1980. MAG-16. 3. 529.

3. *Chin T.S. and Lee P.Y., Chang C.Y. and Wu T.S.* // J. Magn. Magn. Mat. 1984. 42. 207.

****

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-8Co

Миляев И.М., Алымов М.И., Абашев Д.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Лайшева Н.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, imilyaev@mail.ru

MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF POWDER HARD MAGNETIC FE-30CR-8CO ALLOY

Деформируемые магнитотвёрдые сплавы системы Fe-Cr-Co вследствие своих высоких механических свойств (прочностных и пластических) занимают особую нишу в производстве постоянных магнитов и магнитных систем, когда они подвергаются большим динамическим или статическим нагрузкам. Характерной особенностью этих сплавов является зависимость формирования их оптимальных магнитных гистерезисных свойств (остаточной индукции B_r, коэрцитивной силы H_c и максимального энергетического произведения $(BH)_{макс}$) от содержания в сплаве кобальта: чем ниже содержание кобальта, тем длительнее режим термической обработки. С другой стороны, кобальт является самым дорогим компонентом сплава и, как следствие, окончательная стоимость постоянных магнитов и магнитных систем определяется его содержанием в исходном материале. Поэтому задача исследования магнитных гистерезисных свойств магнитотвёрдых FeCrCo сплавов с низким содержанием кобальта (по сравнению с промышленными сплавами, содержащими более 15% кобальта ГОСТ 24897-81) с целью разработки новых высокоэкономичных магнитотвёрдых сплавов является весьма актуальной.

В работе [1] было проведено исследование технологии получения порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co с точки зрения влияния времени смешения шихты и температуры спекания на уровень магнитных гистерезисных свойств, в то время как технология проведения термической обработки сплава осталась в стороне. В данном исследовании этот пробел авторы постарались восполнить.

Материалы и методика получения образцов для проведения исследования, а также методики проведения их термообработки и измерения магнитных гистерезисных свойств приведены в работе [2].

Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от скоростей охлаждения образцов при проведении термообработки (термомагнитной в температурном интервале 670-600^{0}C и без магнитного поля в температурном интервале 600-500^{0}C) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-8Co в зависимости от скорости охлаждения v1 при проведении термомагнитной обработки в температурном интервале 670-600^{0}C и скорости охлаждения v2 при дальнейшем охлаждении без магнитного поля в температурном интервале 600-500^{0}C

Скорость охлаждения v1 ^{0}C/час в интервале 670-600^{0}C	Скорость охлаждения v2 ^{0}C/час в интервале 600-500^{0}C	B_r Гс	H_{cB} кА/м	$(BH)_{макс}$ кДж/м^3	B_a Гс	H_a кА/м
4	4	1,267	44,3	37,9	1,03	36,86
6	6	1,274	42,1	36,4	1,034	35,2
8	8	1,274	40,0	36,3	1,06	34,1
4	8	1,265	41,4	32,9	0,963	33,9
8	4	1,285	42,6	39,0	1,1	35,4

Из данных таблицы 1 видно, что порошковый магнитотвёрдый сплав Fe-30Cr-8Co имеет магнитные гистерезисные свойства выше аналогичных свойств промышленного магнитотвёрдого сплава 25Х15КЮБФ (ГОСТ 24897-81) при вдвое меньшем содержании кобальта.

Работа выполнена в рамах государственного задания 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-01106 ГФЕН_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алымов М.И., Зеленский В.А., Миляев И.М., Устюхин А.С., Анкудинов А.Б., Абашев Д.М., Петракова Н.В.* // Металлы. 2019. № 6. С. 48-52.

2. *Абашев Д.М., Миляев И.М., Алымов М.И., Буряков И.Н., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Лайшева Н.В.* // Металлы. 2018. №6. С. 32-27.

****

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАГНИТОТВЁРДЫХ СПЛАВОВ Fe-Cr-Co С 10 МАСС. % КОБАЛЬТА, ЛЕГИРОВАННЫЕ МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Миляев И.М., Алымов М.И., Абашев Д.М., Юсупов В.С., Зеленский В.А., Миляев А.И., Лайшева Н.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

imilyaev@mail.ru

MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF POWDER HARD MAGNETIC FE-CR-CO WITH 19 WT. % COBALT DOPED WITH MOLYBDENUM AND TUNGSTEN

Проведено изучение магнитных гистерезисных свойств порошковых и литых магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co с 10 масс. % кобальта, легированных молибденом и вольфрамом в количестве 0,5-2 масс. %. Интерес к низкокобальтовым магнитотвёрдым сплавам системы Fe-Cr-Co связан с их высокой экономической эффективностью, высокими пластическими и прочностными свойствами, высокой коррозионной стойкостью, позволяющих их использовать в самых различных отраслях промышленности, включая в первую очередь приборостроение, электротехнику, средства связи, транспорт. Ранее [1, 2] магнитные гистерезисные свойства этих сплавов с 10 масс. % Co были подробно исследованы после легирования их кремнием, титаном, никелем, германием и танталом. В данной работе в качестве легирующих элементов были взяты молибден и вольфрам в связи с данными патента [3] японских исследователей, в котором молибден и вольфрам были заявлены как наиболее эффективные легирующие компоненты, повышающие коэрцитивную силу магнитотвёрдых FeCrCo сплавов.

Образцы исследуемых сплавов получали методом порошковой металлургии после спекания в вакууме при температурах 1350-1420 ^{0}C в течение 2,5 часов. Термомагнитную обработку проводили в лабораторно-промышленной установке в магнитном поле H = 320 кА/м (> 4000 Э). Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе Permagraph L (Германия). Оптимизацию режимов термической обработки сплавов проводили методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана 2^3 + звёздные точки на основе программного пакета Statgraphics Centurion XVI.

Полученные данные магнитных гистерезисных свойств исследованных сплавов Fe-Cr-10 масс. % Co, легированных молибденом и вольфрамом, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-1o масс. % Co, легированных молибденом и вольфрамом

Сплав	B_r Тл	H_{cB} кА/м	$(BH)_{макс}$ кДж/м^3
Fe-27Cr-10Co (порошковый)	1,32-1,39	43-45	40-45
Fe-28Cr-10Co (горячедеформированный)	1,27-1,36	41-46	38-42
Fe-27Cr-10Co-0,5Mo	1,35-1,37	44-46	43-44
Fe-27Cr-10Co-1Mo	1,34-1,36	42-44	39-40
Fe-27Cr-10Co-2Mo	1,28-1,3	40-42	34-36
Fe-28Cr-10Co-0,5W	1,34-1,36	45-46	42-44
Fe-28Cr-10Co-1W	1,32-1,34	43-44	40-42
Fe-28Cr-10Co-2W	1,29-1,30	40-42	36-38
Fe-28Cr-10Co-4W	1,25-1,27	38-40	32-34
Сплав 25Х15КЮБФ (ГОСТ 24897-81)	1,2	40	32

Как видно из данных таблицы 1 магнитные гистерезисные свойства магнитотвёрдых сплавов Fe-Cr-10 масс. % Co, легированных молибденом и вольфрамом существенно выше аналогичных свойств промышленного сплава 25Х15КЮБФ (ГОСТ 24897-81) при меньшем на треть содержании кобальта. Наиболее эффективным легированием является легирование молибденом и вольфрамом в количестве 0,5-1,0 масс. %. На образцах литых исследованных сплавов магнитные гистерезисные свойства несколько ниже (в пределах ошибки опыта) по сравнению с аналогичными свойствами порошковых сплавов.

Работа выполнена в рамах государственного задания 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-01106 ГФЕН_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chin T.S., Chen T.H. and Chen C.Y.* // J. Magn. Magn. Mat. 1985. 50. P. 214-222.
2. *Milyaev I.M., Alymov M.I., Abashev D.M., Bouriakov I.N., Yusupov V.S., Zelenskiy V.A., Laysheva N.V.* // Letters on Materials. 2019. V. 9 (3), P. 349-353.
3. Patent US 3 806 336 27.04.1974. Int. Cl. C22c 39/16; H01F 1/0. Cl. US 75-122.

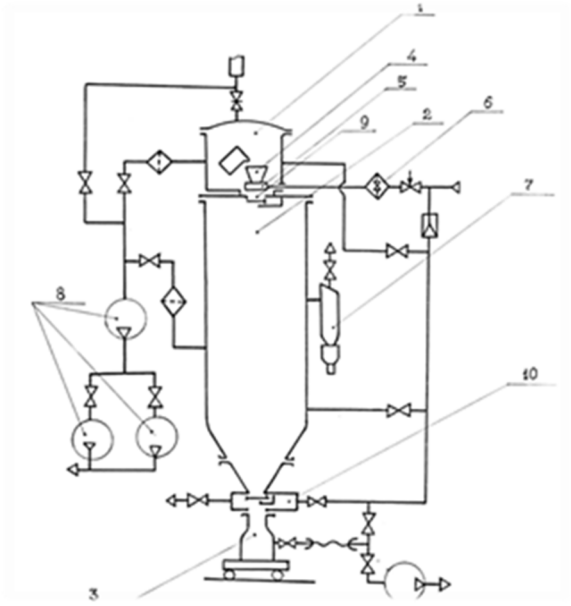
****

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ПМ (VIII) - РЗМ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ И АБСОРБЕНТОВ ВОДОРОДА.

Савин В. В.
Лаборатория физического материаловедения БФУ им. Канта, Калининград, Россия

APPLICATION OF MELT QUENCHING BY METHOD OF GAS ATOMIZATION FOR THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF POWDER MATERIALS FROM ALLOYS OF THE TM(VIII)-REM FOR PERMANENT MAGNETS AND HYDROGEN ABSORBENTS.

Закалка из жидкого со стояния (ЗЖС) методом распыления струи расплава потоком инертного газа низкого и среднего давления (ГР) осуществлялась на установке УРЖМВ-3 (УкрНИИспецсталь, г. Запорожье). Принципиальная схема процесса приведена на рис 1. Используемая вакуумная индукционная печь (1) и подогреваемый блок слива (4) позволяли распылять от 20 до 50 кг расплава с выходом годного газораспыленного порошка (ГРП) до 76%. Для распыления применялись форсунки типа «сопло Лаваля» или «двойной свисток». Базовые режимы процесса указаны в [1]. В качестве шихтовых материалов использовались: неодим марки НМ-0 или НМ-1; лантан ЛА-О; железо «армко»; ферробор ФБ-17,6 и металлы высокой чистоты (Ni - 99,99; Co - 99,98; Ti - 99,96; Zr - 99,96; Al - 99,98; Tb - 99,98; Sc - 99,98; Dy - 99,98; Ga - 99,99; Zn – 99,99).



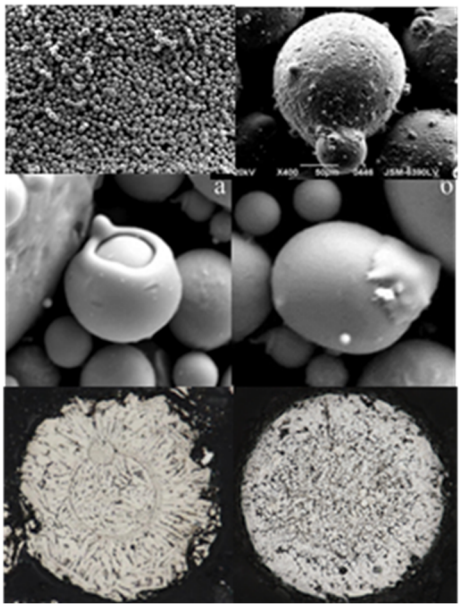


Рис. 1 Принципиальная схема установки УРЖМВ-3, где 1 – индукционная печь на 50 кг; 2 – камера распыления с принудительным водяным охлаждением; 3 (10) – приемник порошка с вакуумным затвором; 4 – металлоприемник с подогревом; 5 – узел распыления жидкого расплава потоком инертного газа под давлением до 2,5 МПа; 6 – система подачи инертного газа в узел распыления; 7 – «Циклон» – система улавливания супер мелкодисперсного порошка из отводимого газового потока; 8 (9) – вакуумная система с вакуумным затвором.

Рис. 2 Внешний вид и структура ГРП (на примере магнитного материала; нижний правый снимок отвечает ГРП сплава системы Ni-Co-La-Al).

В результате серийного производственного эксперимента были получены экспериментальные партии легированных ГРП сплавов двух систем: Fe(Co)-Nd(Tb,Dy)-B(Al,Ti,Zr,Ga,Sc,Zn) и Ni-Co-La-Al, которые содержат РЗМ от 20 до 40 вес.%.

Легирование было оптимизировано для выбранных технологических параметров ЗЖС методом ГР для получения сферического ГРП с повышенной коррозионной стойкостью в естественных условиях и достижения максимальных потребительских свойств:

1) для магнитных материалов – остаточная индукция (B_r), коэрцитивная сила (H_c), магнитная энергия ($B_r \times H_c$), термическая стабильность и коррозионная стойкость на уровне или выше соответствующих характеристик для магнитов аналогичного химического состава, полученных по традиционной технологии [2];

2) для абсорбентов водорода – сорбционная емкость и стойкость к деградации при циклировании выше, чем в порошках аналогичного химического состава, полученных плавлением и механическим измельчением.

ЗЖС ГРП и исходные (литые) сплавы исследовались металлографически, рентгенографически, магнитометрически и калориметрически. Фракционный состав ГРП контролировался гравиметрически.

Форма ГРП характеризуется сферичностью (см. рис. 2). Однако встречаются частицы с формой, имеющей характерные отличия. Можно выделить две большие группы: «флокенообразные» и с "наплывами". Частицы первой группы формируются при соударении со стенками камеры распыления, поэтому по структуре и свойствам приближаются к ЗЖС лентам, полученным методом закалки на барабан [3]. Частицы второй группы формируются при соударении капли или затвердевшей частицы с каплей расплава [4]. Соотношение частиц, по форме относящихся к различным выделенным группам, определяется технологическими параметрами.

В условиях длительного временного испытания ГРП сплавов системы Fe(Co)-Nd(Tb,Dy)-B(Al,Ti,Zr,Ga,Sc,Zn) было показано, он сохраняет свои технологические свойства даже после 10 лет хранения при нормальных условиях в естественной атмосфере. Изготовленные из такого ГРП спеченные анизотропные постоянные магниты имеют свойства на уровне «свежеизготовленного» ГРП: потеря суммарной энергии не превышает 3±1% после 10 лет хранения.

Сорбционные свойства ГРП сплава системы Ni-Co-La-Al оценивались на лабораторной установке по методу Стиверста. Навеска порошка составляла (50±1) г. Режимы активации выбирались в соответствии с составом сплава. Водород в систему подавался под давлением (3.0±0.1) атм. из металлогидридного источника. Количество поглощенного водорода оценивалось по остаточному давлению в системе. Объем системы выбирался постоянным и составлял (5.50±0.02) л. Поправка Ван-дер-Ваальса составляла: $a = 0.248 \times 10^{14}$ (Па•см^2/моль), $в = 26.6$ (см^3/моль). Исследования показали, что ГРП имеют свойства, сопоставимые с порошком из слитка, но режимы активации "облегчаются": одинарный цикл в течение 0.5 часа против 2.5 часов для порошка из слитка. Такие характеристики ГРП позволили применить его в качестве активного элемента в металлогидридных электрохимических источниках (аккумуляторах) электрического тока [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ (Калининградская область) в рамках научного проекта № 19-48-390002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брехаря Г.П., Конев Н.Н., Немошколенко В.В., Савин В.В. и др.* AC SU1782136AI. 1990.

2. *Sorokovikov Mikhail, Savin Valeriy at all.* // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, V. 1172 (2019) 012025. doi:10.1088/1742-6596/1172/1/012025.

3. *Брехаря Г.П., Носенко В.К., Савин В.В. и др.* // Металлофизика. 1988. Т. 10.№3. С. 38-43.

4. *Sorokovikov Mikhail N., Savin Valeriy V. at all.* // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. ISSN: 2297-6620. 2019. V. 31. P. 51-55. doi:10.4028/www.scientific.net.

5. *Solonin Yr.M., Solonin S.M., Skorohod V.V., Savin V.V. at all.* // J. of Alloys and compounds. 1997. V. 253-254. P.594-597.

****

ГИБРИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОЙ СПИНТРОНИКИ

Сидоренко А.С. [1,2], Морарь Р.А. [1,2], Боян В.И. [1], Препелица А.А. [1], Антропов Е.И. [1], Савва Ю.Б. [2], Федотов А.Ю. [3,4], Северюхина О.Ю. [3,4], Вахрушев А.В. [3,4]

[1]Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий имени Д. Гицу, Кишинев, Молдова

[2]Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, Орел, Россия

[3]Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск,Россия

[4]Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, Ижевск, Россия

anatoli.sidorenko@kit.edu

HYBRID NANOSTRUCTURES SUPERCONDUCTOR-FERROMAGNET FOR SUPERCONDUCTING SPINTRONICS

Sidorenko A.S.[1,2], Morari R.A.[1,2], Boian V.I. [1], Prepelitsa A.A. [1], Antropov E.I. [1], Savva Yu.B. [2], Fedotov A.Yu. [3.4], Sevryukhina O.Yu. [3.4], Vakhrushev A.V. [3.4]

The work is devoted to the study of the processes of formation of multilayer nanostructures, their vacuum deposition, and the manufacture of a functional element of spintronics - superconducting spin valve, which is a multilayer structure consisting of ferromagnetic cobalt nanolayers separated by superconductor niobium films. Modeling was carried out using molecular dynamics methods. Multilayer nanostructures are fabricated by magnetron sputtering on (111) silicon substrates at a temperature of 300K. The prototypes of the superconducting spin valve are prepared from multilayer nanostructures by the method of sharp focus reactive ion etching (FIB).

Многослойные гибридные наноструктуры сверхпроводник/ферромагнетик являются базовым элементом квантовой электроники – спинтроники, основанной на транспорте спина электронов. В отличие от обычной полупроводниковой электроники, сверхпроводящая спинтроника потребляет минимум энергии и обладает высоким быстродействием [1,2].

Моделирование наноструктур сверхпроводник (ниобий) - ферромагнетик (кобальт) осуществлялись методом молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала модифицированного метода погруженного атома [3]. Был установлен оптимальный диапазон температур подложки при магнетронном напылении и скоростей осаждения материалов, обеспечивающих резкую границу раздела слоев. Оценивались такие параметры технологии изготовления, как интенсивность осаждения, плотность потока напыления, температура ростовой подложки. Температура регулировалась при помощи термостата Нозе – Гувера в диапазоне 300-800 К. В результате проведенных исследований были получены структура и толщина формируемых нанопленок, а также распределение элементов внутри контактных областей. Получено, что чередующиеся слои сформированного нанокомпозита имеют разную структуру. Продемонстрировано распределение атомарной структуры в горизонтальных разрезах образца. Показано, что изменение потока осаждения и размера ячейки моделирования не приводит к изменению состава нанопленок и их контактных областей. Увеличение скорости напыления выше критического значения обуславливает коагуляцию осаждаемых атомов в области испарения и влияет на структуру и состав слоев, особенно при продолжительном напылении на последних слоях.



а) **б)**

Рис.1. а) Держатель для низкотемпературных измерений с помещенным в нем спиновым вентилем б) СЭМ-фото изготовленного спинового вентиля (Сканирующая Электрнная Микроскопия)

Смоделированные многослойные наноструктуры ниобий/кобальт были изготовлены магнетронным распылением в едином цикле осаждения – вакуумная система LEYBOLD-Z400 позволяет переключаться между несколькими мишенями без разгерметизации камеры. Использованы 3 мишени: ниобиевая (99,95%) для формирования толстых S-слоев (генераторов Куперовских пар, толщиной 25 нм, большей длины когерентности ниобия) и тонких (8 нм) межслойных прокладок между F-слоями; мишень из кобальта (99,95%) для осаждения F-слоев и мишень из чистого кремния (99,999%) для нанесения буферных и защитных слоев, предотвращающих окисление приготовленных структур. Образцы выращиваются на коммерческих (1 1 1) кремниевых пластинах. Перед осаждением все мишени предварительно очищались с помощью Ar^+ плазменного травления в течение 3 минут перед началом цикла осаждения и дополнительно в течение 1 минуты после переключения мишеней. Осаждение слоев проводилось при оптимизированной температуре подложки ($T_п$ = 300 К) на охлаждаемом водой держателе подложки. Толщины пленок определяются использованием калиброванных скоростей осаждения: 3,5 нм / сек для ниобия и 0,1 нм / сек для пленок кобальта. Для каждого набора слоев одновременно готовились три идентичных образца, некоторые из которых использовались для калибровки скоростей ионного травления пленок во время дальнейшей обработки. Из приготовленных многослойных структур сформированы микромостки с использованием оптической фотолитографии, с последующим реактивным ионным травлением функционального элемента – спинового вентиля. На Рис.1а показан изготовленный спиновый вентиль, помещенный в держателе для низкотемпературных измерений. Изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) приготовленного и исследованного образца спинового вентиля, показано на Рис. 1б (снимок спинового вентиля, приготовленного ионным травлением многослойной структуры ниобий-кобальт с помощью фокусированного ионного пучка).

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 20-62-47009 «Физические и инженерные основы вычислителей не фон Неймановской архитектуры на базе сверхпроводниковой спинтроники».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sidorenko A.* (Editor), Functional Nanostructures and Metamaterials for Superconducting Spintronics. Springer, 2018, 279 pages. ISBN 978-3-319-90481-8 https://www.springer.com/gp/book/9783319904801

2. *Soloviev, Klenov N. V, Bakurskiy S. V., Kupriyanov M.Y., Gudkov A.L., Sidorenko A.S.* // Beilstein J. Nanotechnol. 2017. 8. P. 2689–2710. https://doi.org/10.3762/bjnano.8.269.

3. *Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Савва Ю.Б., Сидоренко А.С.* // Химическая физика и мезоскопия. 2019. V. 21 (3). P. 362-374. DOI: 10.15350/17270529.2019.3.38.

****

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ FE-TI-B, FE-ZR-N В ПЛЕНКАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Теджетов В.А.[1], Шефтель Е.Н.[1], Харин Е.В.[1], Усманова Г.Ш.[1] Кирюханцев-Корнеев Ф.В.[2]

[1]ИМЕТ РАН, Россия,

[2]НИТУ МИСИС, Россия

vtedzhetov@imet.ac.ru

REGULARITIES OF FORMATION OF METASTABLE PHASE STATE OF ALLOYS OF SYSTEMS FE-TI-B, FE-ZR-N IN FILMS OBTAINED BY MAGNETON SPUTTERING

In this work, we studied the formation processes of a metastable structure in nanocrystalline films of the Fe-Ti-B and Fe-Zr-N systems and searched for the compositions and conditions for producing films that ensure the formation of a two-phase structure of αFe-ZrN / TiB_2.

Высокоиндукционные магнитомягкие нанокристаллические плёнки на основе Fe являются перспективными материалами для создания миниатюрных высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей широкого спектра применения. Основными требованиями к таким материалам являются высокая индукция насыщения (Bs), низкая коэрцитивная сила (Hc), высокая механическая твёрдость и износостойкость, а также термическая стабильность. Для получения требуемых свойств авторами ранее был разработан физико-химический подход, который состоит в подборе состава и условий формирования структуры сплавов $FeMe_{IV,V}$-X (X = C, N, B) [1]. Данный подход позволил получить, как было показано на примере сплавов (Fe-9,5%Si-5,5%Al)−TiB_2 [2], получаемых через

слиток уникальный комплекс магнитных и механических свойств, отвечающих требованиям микроэлектроники, за счет формирования нанокристаллической структуры, представляющей собой фазу на основе α-Fe, обладающей одним из наиболее высоких значений Bs, дисперсно упрочненную, высокотвердыми, термодинамически стабильными фазами MeX(бориды, оксиды, нитриды металлов IVb группы периодической системы). В представленной работе было выполнено исследование процессов формирования неравновесной структуры в нанокристаллических пленках систем Fe-Ti-B и Fe-Zr-N и поиск составов и условий получения плёнок, обеспечивающих формирования двухфазной структуры αFe-ZrN/TiB_2.

Для решения поставленной задачи методом магнетронного осаждения были получены плёночные сплавы тройных систем FeTiB и FeZrN с содержанием легирующих элементов 0-14,3 ат.% (Ti), 0-28,9 ат.% (B) и 0-35 ат.% (Zr), 0-31.6 ат.% (N), соответственно. Все полученные пленки подвергались одночасовому вакуумному отжигу в диапазоне температур 200-500 ^{0}C (FeTiB) и 300-750^{0}C (FeZrN). Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии изучены закономерности формирования кристаллической структуры пленок в зависимости от их химического состава и особенностей методики напыления.

Установлено, что в системах Fe-Ti-B и Fe-Zr-N, при напылении, в зависимости от содержания легирующих элементов и их соотношения, формируются однофазные (твердый раствор Ti или N в αFe), двухфазные (αFe+αTi/TiB_2/FeTi/Fe_2B/Fe_xN_{1-x}/ZrO_2/ZrN) или рентгеноаморфные (фаза αFe с размером зерна менее 2 нм) пленки, характеризующиеся нанокристаллической структурой. Изучены закономерности растворимости Ti,B,Zr и N в αFe и дан их количественный анализ. Показано, что с увеличением суммарного содержания в плёнках легирующих элементов размер зерна основной ОЦК фазы уменьшается от 46 нм до величин менее 1 нм. Рассмотрены механизмы, определяющие измельчение зерна при напылении и отжиге пленок. При увеличении температуры отжига: фазовый состав пленок приближается к равновесному; уменьшается микродеформация зерен ОЦК-фазы; остаточные макронапряжения изменяется от сжимающих к растягивающим и проходят нулевые значения при соответствующих температурах; развивается процесс дегазации, что приводит к уменьшению содержания азота в пленках. Дано физико-химическое обоснование существованию метастабильных фазовых равновесий в пленках и сформулированы рекомендации по выбору условий напыления и подбору состава мишеней для получения структуры типа αFe-ZrN/TiB_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00502 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Григорович В.К., Шефтель Е.Н., Струг Р.Е., Полюхова И.Р.* // Металлы, 1993. №6. С.173-177.

2. *Банных О.А., Шефтель Е.Н., Григорович В.К., Струг Р.Е., Мкртумов А., Полюхова И.Р., Евдокимов А.В.* // Магнитомягкий сплав. Патент 4775860/02, 30.09.92 Бюл. № 36.

****

MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT LAVES PHASE COMPOUNDS AND THEIR COMPOSITES

Cwik J.[1], Koshkid'ko Y.[1], Nenkov K.[2], Kolchugina N.[3]

[1]Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, 50-950, Wroclaw, Poland

[2]IFW Dresden, Institute of Metallic Materials, D-01171, Dresden, Germany

[3]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 119334, Moscow, Russia

j.cwik@intibs.pl

The isothermal magnetic entropy change of multicomponent $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds with x = 0.05, 0.1 and 0.15, which allows the estimation of the magnetocaloric effect, was determined based on heat capacity measurements in magnetic fields up to 2 T. A numerical method, with the magnetic entropy change of individual $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds, was used to calculate the optimal molar composition of the constituents and the resulting change of the isothermal magnetic entropy of composite, ΔS_{comp}. The results show that proposed composite can be considered as a refrigerant material for a magnetic refrigerator performing an Ericsson cycle in the temperature range 90-130 K.

The heat capacity measurements performed with changing temperature in a given magnetic field provide the most complete characterization of any magnetic materials with respect to their magnetocaloric properties.

The magnetocaloric effect (MCE) consist of a magnetic material`s thermal response when they are affected by magnetic field variations. It has been found that, in the case of RCo_2 with heavy rare earth elements (R = Ho, Dy and Er), the magnetic phase transitions are of the first order, and these compounds exhibit a large magnetic entropy change [1,2]. In the present work, the $Ho_{0.9}Er_{0.1}Co_2$ compound was selected as a potential candidate for refrigerant in magnetic refrigeration process. This compound is characterized by the first order magnetic phase transition with T_C = 72 K, and ΔS_{mag} = 14.2 J/kgK under a magnetic field change of 0 to 3 T [3]. In order to expand the range of applications, the $GdCo_2$ compound was used for partial substitution in $Ho_{0.9}Er_{0.1}Co_2$ to $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ since the T_C temperature of $GdCo_2$ is about 400 K [4]. The purpose of this paper is, using heat capacity measurements, to present the magnetocaloric properties of the composite material based on $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds.

The preparation of polycrystalline $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ samples was described in Ref. 3. The heat capacity was measured in a temperature range of 2-300 K in zero, 1 and 2 T magnetic fields using a PPMS 14 Heat Capacity System (Quantum Design). XRD showed that the samples are single-phase and have the cubic C15 structure (SG: Fd-3m); the substitution of gadolinium for rare earth leads to the increase in the lattice parameter. At room temperature, they are a = 0.7172 nm, for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.95}Gd_{0.05}Co_2$, a = 0.7174 nm, for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$ and a = 0.7178 nm, for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$.

It is well known that the heat capacity of metals can be considered as the sum of independent electronic, lattice (phonon), and magnetic contributions. For all $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$ compounds, the magnetic contribution $C_{mag}(T)$ was estimated by subtracting the sum of electronic and phonon contributions from the total heat capacity $C_P(T)$. The value of magnetic entropy, $S_{mag}(T)$, was calculated from experimental heat capacity data, using $C_{mag}(T)$ curves, by standard formula :

$$S_{mag}(T) = \int_0^T \frac{C_{mag}(T)}{T} dT \qquad (1)$$

From the calculated curves $S_{mag}(T, H = 0)$ and $S_{mag}(T, H \neq 0)$, we obtain the magnetic entropy change $\Delta S_{mag} = S_{mag}(T, H) - S_{mag}(T, 0)$. Temperature dependences of the magnetic entropy change, $\Delta S_{mag}(T)$, for investigated compounds, at the magnetic field changes $\mu_0\Delta H$ = 1 T and $\mu_0\Delta H$ = 2 T are shown in Fig. 1a and 1b, respectively. At the 1 T magnetic field change, the maximum magnetic entropy change reaches ΔS_{mag} = 5.1 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.95}Gd_{0.05}Co_2$, 3.3 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$, and 2.6 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$. For the 2 T magnetic field change, ΔS_{mag} = 9.1 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.95}Gd_{0.05}Co_2$, 6.0 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$, and 4.6 J/kgK for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$. It should be noted that the maximum values of ΔS_{mag} obtained from the heat capacity data are similar to those reported based magnetization measurements [3].

According to literature data, the Ericsson cycle is the appropriate one to be used in magnetic refrigerator [5]. This cycle employs a constant value for the ΔS_{mag} in the temperature range of refrigeration, which is necessary for the improvement of the regenerative processes [6]. Unfortunately, as can be seen from Figs. 1(a) and 1(b), $\Delta S_{mag}(T)$ is not constant in the temperature range in single multicomponent compounds.

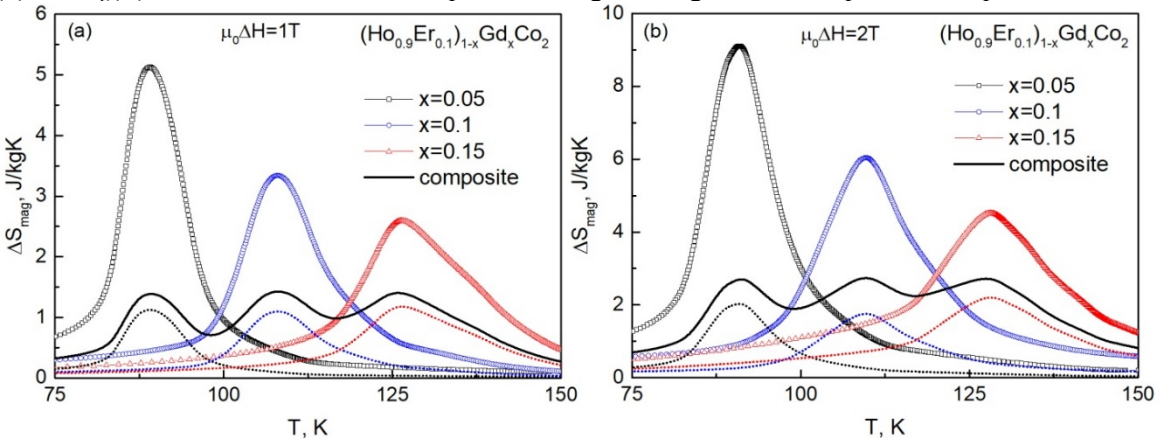


Fig.1. (a) Temperature dependences of the magnetic entropy change, $\Delta S_{mag}(T)$, for investigated compounds and composite (solid line) based on them, for magnetic field change 0 to 1 T. The dotted lines represents ΔS_{mag} vs. temperature for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds after the numerical simulations using y_1 = 0.219, y_2 = 0.328 and y_3 = 0.453, for x = 0.05, 0.1 and 0.15, respectively. (b) Temperature dependences of the magnetic entropy change, $\Delta S_{mag}(T)$, for investigated compounds and composite (solid line) based on them, for magnetic field change 0 to 2 T. The dotted line represents ΔS_{mag} vs. temperature for $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds after the numerical simulations using y_1 = 0.222, y_2 = 0.290 and y_3 = 0.487, for x = 0.05, 0.1 and 0.15, respectively.

To overcome this difficulty, numerical simulations, according to the procedure proposed in Refs. [7-9], were performed to construct a composite material formed by $[(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.95}Gd_{0.05}Co_2]y_1$; $[(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.9}Gd_{0.1}Co_2]y_2$ and $[(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{0.85}Gd_{0.15}Co_2]y_3$. The factors y_i represent the mass ratio of each of the multicomponent compounds ($y_1+y_2+y_3=1$). The effective isothermal magnetic entropy change upon magnetic field variation of the composite material is given by [8]:

$$\left|\Delta S_{comp}\right| = \sum_{i=1}^{3} y_i \left|(\Delta S_{mag})_i\right|, \quad (2)$$

where $(\Delta S_{mag})_i$ represents the isothermal magnetic entropy change of the single material, respectively. The solids lines in Figs. 1(a) and 1(b) show the calculated isothermal entropy change for this composite materials using $y_1 = 0.219$, $y_2 = 0.328$ and $y_3 = 0.453$ for a magnetic field variation 0 to 1 T and $y_1 = 0.222$, $y_2 = 0.290$ and $y_3 = 0.487$ for a magnetic field change 0 to 2 T, respectively. The peaks (Fig. 1) correspond to the magnetic transition temperature of the three multicomponent compounds; the magnitude of the peaks decreases and the shape of the peaks gets broadened. The maximum magnetic entropy change fluctuates around 1.4 J/kgK at $\mu_0\Delta H = 1$ T, and 2.7 J/kgK at $\mu_0\Delta H = 2$ T in a temperature range from 90 to 127 K.

On the basis of the experimental heat capacity measurements, the isothermal magnetic entropy changes for multicomponent $(Ho_{0.9}Er_{0.1})_{1-x}Gd_xCo_2$ compounds (x = 0.05, 0.1 and 0.15), were calculated. Also, it was determined theoretically the optimum molar fraction of these three compounds in order to form a composite to be considered as an optimal refrigerant material working in an Ericsson cycle in the temperature range 90-130 K. Moreover, the obtained molar concentrations of the composite showed little dependence on $\mu_{0\Delta H}$ in measured magnetic field range.

The work was supported by the National Science Center, Poland through the OPUS Program under Grant No. 2019/33/B/ST5/01853.

REFERENCES

1. *Duc N.H., Kim Anh D.T.* // J. Magn. Magn. Mater.2002. № 242. P. 873-875.
2. *Wang D.H., Tang S.L., Liu H.D., Gao W.L., Du Y.W.* // Intermetallics.2002 10. 819.
3. *Cwik J.* // J. Solid State Chem. 2014. 209. 13.
4. *Kirchmayr H.R., Burzo E.* // in: Landolt Börnstein, New Series III/19d2, (H.P.J. Wijn, Berlin, 1990)
5. *Gómez J.R., Garcia R.F., A. De Miguel Catoira, Gómez M. R.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013.17. P. 74-82.
6. *Yan Z. and Chen J.* // J. Appl. Phys. 1992. 72.1.
7. *Diguet G., Lin G.* // J. Chen Int. J. Refrigeration, 2013. V. 36. P. 958-964.
8. *Smaïli A., Chahine R.* // Adv. Cryog. Eng. 1996. 42. 445.
9. *Hashinomoto T., Kuzuhara T., Sahashi M., Inomata K., Tomokiyo A., Yayama H.* // J. Appl. Phys. 1987. 62. 3873.

****

ELECTROCHEMICAL CORROSION TESTS OF ND-FE-B-BASED MAGNETIC MATERIALS WITH MODIFIED STRUCTURE

Skotnicova K.[1], Kolchugina N.B.[2], Cegan T.[1], Prokofev P.A.[2,3], Lasek S.[1], Jurica J.[1], Dormidontov N.A.[2], Bakulina A.S.[2]

[1]Vysoka Skola Banska-Technical University, Ostrava, Czech Republic
[2]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[3]JSC Spetsmagnit, Moscow, Russia
Katerina.Skotnitsova@vsb.cz

The wide application of Nd-Fe-B permanent magnets in addition to the rare-earth metal resource constrains determine the necessity of the development of resource-saving technologies and efficient technologies for recycling sintered Nd-Fe-B permanent magnets. One of approaches to solving the problems consists in using the grain boundary modification of sintered magnet material [1–2], which includes the grain-boundary diffusion (GBD) and grain-boundary structuring (GBS) and can be applied both in manufacturing the magnets and in their recycling by magnet-to-magnet technology [1].

The corrosion resistance of magnets manufactured by the above technologies and characterized by modified structure, namely, core-shell structure of the main magnetic phase grains was studied by electrochemical corrosion tests. Samples manufactured with 2 and 4 wt % TbH_2 and samples of recycled magnets (samples, 1, 2, 3 [2]) were studied.

A non-alloy steel sample (ČSN 11321, EN 1.0330, EU DC01) was used as a reference for comparison. The electrochemical corrosion tests were performed in the following order: measurement of the corrosion potential (E_{cor}), measurement of the polarization resistance value (R_p), pitting corrosion test with polarization curve recording and measurement of the conventional value of the pitting potential (E_p), repassivation (E_r) (in accordance with standards ČSN EN ISO 17475, ASTM G59, ASTM G61. A potentiostat-galvanostat PGP 201 controlled by a PC with the Volta-Master 1 program was used for measuring and processing the measured values of electrochemical corrosion. The potential values were measured in relation to a saturated calomel electrode (SCE). The conditions and parameters of the test: aqueous solution 0.1 M NaCl, volume 60 ml, temperature 25°C, open air, without stirring. The selected range of the potentials for the measurement of the polarization curve for the evaluation of pitting corrosion, were from E_{cor}- 50 mV (SCE) to the return potential (at a current density of 1.0 mA/cm^2) and back with the speed of polarization of 0,50 mV/s to the corrosion potential.

The values of the corrosion potential E_{cor1} were measured at the beginning of the time interval, the values of E_{cor2} were measured at the end of the given interval (*Table 1*), which was defined by the condition of change of potential 2 mV per minute, i.e. approximately after reaching a steady state, within a few minutes. In general, the lower the E_{cor} values, the less noble is the metal (alloy, magnet), i.e. more corrosive or corrodes more easily in a given environment. The E_{cor} values can also tell us whether the metal is in an active or passive state (E_{cor} (act) <E_{cor} (pas)), differences of hundreds of mV). The kinetics of corrosion can be evaluated by the polarization resistance R_p, which is indirectly proportional to the corrosion rate (r_c), while relation $r_c = B/R_p$, where B is a parameter dependent on material and environment.

The polarization resistance R_p was determined in two ways, namely, according to the ASTM G59 standard and also from the initial part of the polarization curve using the Stern method. The corrosion potential measurement was followed by cyclic linear polarization in the range ± 30 mV from the corrosion potential value (ASTM G59), and the R_p values were determined using the VoltaMaster 1 program, the measurement was repeated 3 times at certain exposure time intervals. There was a considerable spread in the individual measured values R_p, *Table 1* presents the average values R_pa. After measuring the polarization curve for determining the pitting parameters, the Stern method was used to determine the R_pb values. The R_pb values determined at the end are several times smaller than R_pa values, which can be explained by a change in the actual surface during dissolution (corrosion) of the active phases, enriched in Nd in the magnetic material due to the formation of corrosion pits, crevices etc. The decrease in the R_p value over time of exposure corresponds to a decrease in the corrosion resistance of the magnets. In comparison to the original surfaces, a higher proportion of black spots and grains (pores, microscopic pits after corrosion, i.e. dissolution of phases rich in Nd and RE, falling out of grains (powder particles) of a more resistant basic ferromagnetic phase) was observed on the microscope.

Next, the value of the average corrosion rate r_c was calculated using the R_pb value. The values of corrosion current density were also determined, which are proportional to the corrosion rate in accordance with Faraday's law.

Table 1 Measured values of corrosion potential, polarization resistance and estimates of average corrosion rate. The table also shows the order of corrosion resistance according to the determined parameters.

Sample no.	E_{cor1}	E_{cor2}	R_pa	R_pb	r_c	Order of corrosion resistance		
	(mV)	(mV)	(kΩ.cm^2)	(kΩ.cm^2)	(μm/r)	according to E_{cor}	according to R_p	according to r_c
1	-735	-739	68.5	6.07	182	4-5	2	4
2	-720	-725	5.92	1,41	243	3	6	6
3	-857	-876	85.15	13.8	(210)?	6	1	5
2 % Tb	-564	-591	9.18	2.52	112	2	4	2
4 % Tb	-726	-743	8.9	1.59	124	4-5	5	3
	-777	-784	7.7	1.8	259			
Fe-C	-380	-448	13.3	2.74	60	1	3	1

The measured values of corrosion electrochemical parameters also enable us to determine the order of corrosion resistance, which according to E_{cor} (thermodynamic variant) is different from the order according to R_p, or r_c (kinetic aspect). It is not possible to single out the most resistant sample from the tested magnetic materials; it depends what value (weighting factor) we attach to the individual parameters. When E_{cor} and R_p are of equal weight according to the average order (weighting factors $w_i = 0.50 = 50\%$) the samples 2%Tb and No. 1 appear to be the most resistant magnets; on the contrary, the worst samples appear to be No. 2 and 4% Tb. It was also confirmed that non-alloy steel, i.e. iron as the prevalent element in magnets, showed higher resistance than magnets.

Resistance to pitting corrosion is usually compared according to the values of the pitting potential (depassivation) and repassivation (protection). In general, the higher the values of these potentials, the better the resistance to pitting (local) corrosion. The differences between the named potentials and the corrosion potential can be used as an auxiliary criterion. In the case of magnetic materials of the type Nd(RE)-Fe-B, the phases rich in Nd and similar elements (R - some lanthanides, rare earth metals) dissolve first, leaving irregular microscopic pits or, in some cases, intercrystalline corrosion in their place.

When comparing the resistance to pitting corrosion, the relatively best resistance among the tested magnets was demonstratedby sample 2 % Tb, on the contrary the worst by sample no. 3.

The overall corrosion values -corrosion potential values, polarization resistance and approximate average corrosion rate were determined based on polarization measurements of the selected magnet samples made according to standards in the aqueous solution 0.1 M NaCl. Furthermore, a pitting resistance corrosion test was conducted and the values of pitting and repassivation potential were determined in a conventional manner. Non-alloyed low-carbon steel was used for comparison with magnets, compared to which it demonstrated greater resistance. An order of the individual parameters and types of corrosion was made depending on the resistance of the magnetic materials. Out of the tested magnets, the best overall resistance was demonstrated by sample 2% Tb.

This study was carried out within the project "Development of physico-chemical and engineering foundations for the initiation of innovative resources-economy technology of high-power and high-coercivity (Nd,R)–Fe–B (R = Pr, Tb, Dy, Ho) low-REM permanent magnets", projects No. 14.616.21.0093 (unique identification number: RFMEFI61618X0093) funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation and No. LTARF18031 funded by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

REFERENCES

1. *Zakotnik M., Tudor C.O. //* Waste Manag. 2015. 44. P. 48–54.

2. *Kolchugina N.B., Prokofev P.A., Skotnitsova K., et al*. // Materias. 2020. 13. 3049, doi: 10.3390/ma13143049.

****

****

СЕКЦИЯ 2
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ПОЛИМЕРНЫЕ

****

АДДИТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Инженер-технолог Александров А.П.,
АБ Универсал
artem@abuniversal.ru

NANOMATERIAL ADDITIVE TECHNOLOGY FOR CERAMIC PARTS PRODUCTION

В настоящее время аддитивные технологии получают существенное технологическое развитие в производстве сложных по геометрии деталей и конкурируют с традиционными методами производства. Технология NPJ (NanoPartical Jetting™) использует в качестве исходного материала суспензия наночастиц. Жидкая фракция суспензии выпаривается при послойном нанесении материала, таким образом, не требуется дополнительное выжигание связующего, как в некоторых других аддитивных порошковых технологиях. В данной работе исследуется материал на основе диоксида циркония ZrO_2. Этот материал применяется для создания керамических изделий, отличающихся повышенной твердостью и термической стабильностью. Потенциальными областями применения керамических изделий являются радиоэлектронная промышленность, литейное производство, прямое производство высокотемпературных изделий.

Технология NPJ позволяет послойно создавать заготовки с толщиной слоя 10 мкм и точностью позиционирования капель с наноматериалом в 20 мкм. После спекания заготовок плотность изделия составила ≈ 6.04 г/см^3. Усадка происходит изотропно, величина усадки заготовки составила ≈ 17,8%. Был проведен анализ изделий при различных режимах спекания и режимах печати. В результате рентгеновской дифрактометрии установлена тетрагональная структура спеченного при температуре 950 – 1450°C изделия. Выявлены преимущества технологии NPJ перед другими аддитивными технологиями изготовления керамических деталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yongduk Oh, Vivek Bharambe, Bhargavi Mummareddy, John Martin, Jeremy McKnight, Martin A. Abraham, Jason M. Walker, Kirk Rogers, Brett Conner, Pedro Cortes, Eric MacDonald, Jacob J. Adams, Microwave dielectric properties of zirconia fabricated using NanoParticle Jetting™, Additive Manufacturing. 2019. V. 27. P. 586-594

****

ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯ НА БАЗЕ МАЛОРАЗМЕРНОГО ГТД С ПРИМЕНЕНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Андреев А. М., Дербенев М. А.
«ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО», Москва, Россия
derbenevmaks@gmail.com

POWER PLANT BASED ON SMALL-SIZE GAS TURBINE ENGINE WITH CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

1 Опыт применения электростанций на базе малоразмерных газотурбинных двигателей

В XXI веке возникают новые тенденции в энергетике, связанные с необходимостью децентрализации и резервированием электросетей. Это обусловлено физическим и моральным устареванием имеющегося оборудования, а также всевозрастающей электрификацией жилой и промышленной архитектуры, домашних хозяйств, предприятий малого бизнеса, летательных и наземных самодвижущихся аппаратов. Одним из главных направлений развития в энергетике становится создание устройств для надежного обеспечения индивидуальных потребителей электроэнергией.

Решением данной задачи может служить создание семейства силовых установок для выработки электроэнергии – электростанций (энергоузлов) на базе малоразмерного газотурбинного двигателя (ЭГТД), называемого «микротурбиной». Принципиальная структура энергоузла в упрощенном виде представлена на рисунке 1.

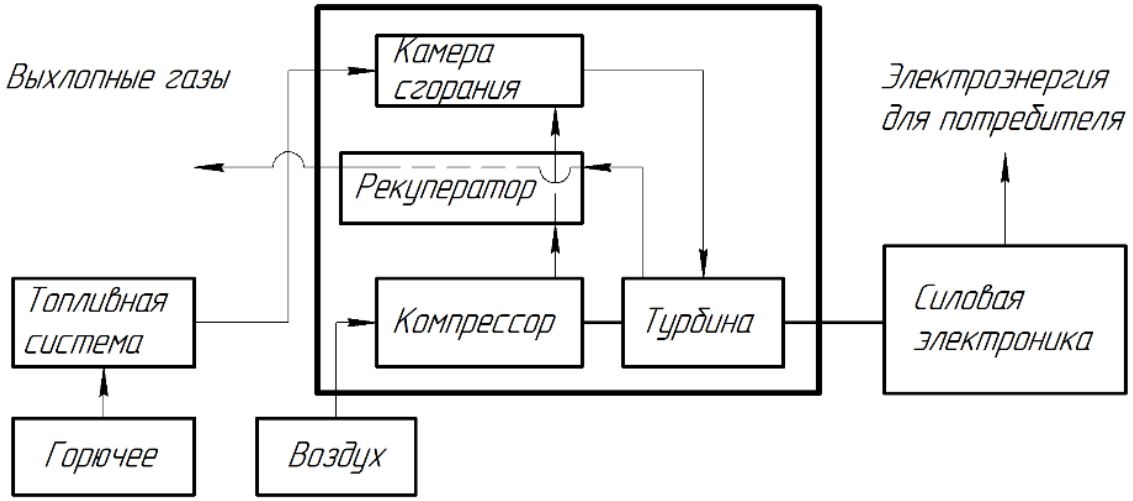


Рисунок 1 – Структура энергоузла

ЭГТД состоит из газотурбинного двигателя (ГТД) и соединённого с его валом электромеханического преобразователя энергия (ЭМПЭ) различными способами, при этом частота вращения ротора турбокомпрессора малоразмерного ГТД может достигать 100000 об/мин.

ЭГТД могут получить широкое распространение в связи с развитием распределенных систем, использующихся для энергоснабжения микрорайонов, в возводимых в рамках государственной программы «Обеспечение доступным и комфортным жильем и коммунальными услугами граждан Российской Федерации», введённой постановлением правительства Российской федерации от 15 апреля 2014г. №323. Распределенная генерация позволяет вводить в эксплуатации энергетические мощности поэтапно, по мере роста электропотребления, обеспечивая эффективность инвестиций, снижая при этом риски простоя во время работ.

Согласно п. 15 указа «О национальных целях и стратегических задачах развития российской Федерации на период до 2024 года» от 7 мая 2018г. необходимо разработать и утвердить комплексный план модернизации и расширения магистральной инфраструктуры, предусматривающий гарантированного обеспечения доступной электроэнергией за счёт развития распределенной генерации в удалённых и изолированных энергорайонах с использованием интеллектуальных систем управления электросетевым хозяйством на базе цифровых технологий. Энергоснабжение отдаленных населенных пунктов автономными энергоузлами может быть безальтернативным. Это связно с тем, что до 70% территории России не охвачено централизованным электроснабжением и до 80% централизованным теплоснабжением [1], при этом в странах Европейского Союза распределенная генерация составляет в среднем около 10% от общего объема производства электроэнергии. В США эксплуатируется около 12 млн. установок мощностью до 60 МВт, общая установленная мощность – свыше 220 ГВт, прирост – порядка 5 ГВт в год.

По мнению аналитиков «Сколково»: «Ожидается, что к 2025 году объем ввода мощностей распределенной генерации превысит объемы ввода централизованной генерации в три раза. По оценке Международного энергетического агентства, распределенная энергетика обеспечит до 75% новых подключений в ходе глобальной электрификации до 2030 г…» [2].

Промышленным апробированным решением, иллюстрирующим данную концепцию, являются микротурбинные установки Capstone Turbine Corporation (CPST). По утверждению производителя, они компактны, надежны, экономичны. Они осуществляют электроснабжение на основании концепции распределенной энергетики, хорошо зарекомендовавшей себя по всему миру. Отличительной особенностью установок является максимальная простота их эксплуатации для конечного пользователя. В Российской федерации функционирует более 400 микротурбинных установок CPST и более 4000шт. по всему миру (по данным сайта фирмы Capstone). Диапазон полезной электрической мощности единичной микротурбинной установки составляет 30…1000кВт.

Среди отечественных компаний выходит на рынок микротурбинных установок компания АО СКБ «Турбина», входящая в состав Госкорпорации «Ростех». По своим технические решениям, размерам и массе агрегат схож с установкой Capstone C30.

Так же о работе в данном направлении заявляет компания ПАО «КАДВИ», изготавливающая в настоящий момент газотурбинные двигатели мощностью от 40 до 200 кВт. В первую очередь на рынок будут представлены три газотурбинные установки: номинальной электрической мощностью 0,1; 0,2 и 0,8 МВт. Установки предполагаются к применению в качестве источника электро- и теплоснабжения автономно или параллельно с сетью в стационарных и мобильных технических средствах в инфраструктуре топливно-энергетического комплекса вплоть до районов Крайнего Севера и Арктической зоны РФ [3].

2 Повышение эффективности малоразмерных ГТД за счет применения ККМ в узле турбины

Рассмотренные выше устройства используют в своём составе «горячие» детали проточной части турбины, изготовленные из жаропрочны хром-никелевые или кобальт-хромовых сплавы. Это связно с технологичностью изготовления и высокими требованиями к прочностным характеристикам. Однако, для повышения удельных характеристик микротурбин, в настоящее время стало возможно применение деталей, изготовленных из керамических композиционных материалов. Керамические материалы, предположительно, могут работать до 1500 ºС без дополнительного охлаждения в то время, как лучшие жаропрочные хром-никелевые сплавы, применяемые в отечественных газотурбинных двигателях (ГТД), способны длительное время работать без охлаждения при температурах не более 1050 ºС, т.е. создание охлаждаемых деталей проточной части турбины затруднено в связи с их малыми физическими размерами. Мощность турбины прямо пропорционально зависит от температуры перед ней, соответственно разработка и применение высокотемпературных материалов, в том числе на основе керамики, позволят значительно повысить полезную мощность микротурбинной установки в тех же габаритах.

Таким образом для современной и эффективной ЭГТД необходимо применять керамическую камеру сгорания, статор турбины с неохлаждаемыми лопатками и диск турбины типа «блиск» из высокотемпературной керамики на основе C_f-SiC композита с использованием жаростойких порытый. Необходимо предусмотреть применение керамического рекуператора. Предлагаемый конструктивный облик позволит достичь КПД ЭГТД 30-33%, уменьшив расход охлаждающего воздуха до 5%, повысить температуру на выходе из камеры сгорания до 1200 ºС. Горячие выхлопные газы данной установки возможно использовать для обогрева потребителей, что позволяет использовать ее не только для электроснабжения, но и теплоснабжения потребителей.

Подобные работы ведутся в целях создания высокоэффективного рекуперационного керамического ГТД для небольших беспилотных летательных аппаратов в научно-исследовательской лаборатории ВМС США [4].

Возможность применения деталей из керамических композиционных материалов так же связана с относительно небольшими физическими габаритами рассматриваемых деталей. Согласно экспертной оценке, диаметр диска турбины в малоразмерном ЭГТД не превышаете 300мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кулагин Я. В*. Разработка и исследование микрогазотурбинных установок для автономного энергоснабжения сельскохозяйственных объектов. // Дис. канд. тех. наук: 05.20.02. Кулагин Ярослав Владимирович – Москва. 2015. 153с.

2. *Армашова-Тельник Г. С.* Оценка потенциала технологий распределенной энергетики в качестве компенсации потребности в генерирующих мощностях до 2035 года // Вестник ВГУИТ. 2020. №1 (83). URL:https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-potentsiala-tehnologiy-raspredelennoy-energetiki-v-kachestve-kompensatsii-potrebnosti-v-generiruyuschih-moschnostyah-do-2035 (дата обращения: 11.06.2020).

3. Ж. Газотурбинные технологии, 2020, N. 2, P. 10-13.

4. *Michael Vick* // High efficiency recuperated ceramic gas turbine engines for small unmanned air vehicle propulsion / [Электронный ресурс] // https://www.researchgate.net/.URL: https://www.researchgate.net / publication / 269400720_High_efficiency_recuperated_ceramic_gas_turbine_engines_for_small_unmanned_air_vehicle_propulsion (дата обращения 07.04.2020).

****

КРЕПЕЖНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Андреев В.Н.[1], Чесноков А.В.[1], Тимофеев И.А.[2], Старцев В.А.[1]
[1]ГБОУ ВО МО «Технологический университет» МО, Королев, Россия
[2] АО «Композит», МО, Королев, Россия
andreev.v@ut-mo.ru

FASTENING PRODUCTS FOR AEROSPACE TECHNOLOGY

Представлены текущие результаты исследований технологий получения крепежных изделий из композиционных материалов с термопластичной матрицей термотрансферным литьем под давлением из гранул с армирующим материалом, термическим прессованием из листовых материалов и гибридной нити.

Presented are the current research results on technologies for producing fasteners from composite materials with a thermoplastic matrix by thermal transfer injection molding from granules with reinforcing material, by thermal pressing from sheet materials and a hybrid thread.

В последнее десятилетие в авиации произошел прорыв в использовании композиционных материалов для самолетов и аэрокосмической техники. Композиты предпочтительны благодаря их малому весу, высокой жесткости и превосходным усталостным характеристикам. Лидеры рынка Airbus и Boeing увеличивают использование материалов, изготовленных из армированных углеродным волокном полимеров [1]. В Авиационной Компании «Туполев» в среднемагистральных самолетах ТУ-154 и ТУ-204 титановый крепеж из ВТ-16 составляет на одно изделие соответственно 45 кг и 940 кг, в изделиях АК им. С.В. Ильюшина Ил-86 и Ил-96-300, соответственно, 1890 и 2130 кг [2]. Большая часть этого крепежа используется для крепления вспомогательного оборудования. В перспективной ракетно-космической технике все больше внимания уделяется применению композитного крепежа для не силовых конструкций. Под крепежом рассматриваются не только болты и шпильки, но и кронштейны и ферменные конструкции для размещения кабелей.

В последние время, в качестве матриц для волокнистых полимерных композиционных материалов (ПКМ), широкое применение получили термопласты. Важной технологической сложностью изготовления ПКМ является низкий показатель текучести расплава, который препятствует проникновению расплава вглубь межфиламентного пространства жгутов. Представляем информацию о текущих результатах Инжинирингового центра «Высокотемпературные композиционные материалы» по созданию ПКМ с термопластичной матрицей.

Реализована технология термотрансферного литья под давлением высокотемпературного легкого крепежа из суперконструкционных полимеров, таких как: стекло-наполненный (40%) полифениленсульфид (ПФС); угле-наполненный (40%) полиэфирэфиркетон (ПЭЭК); полиэфиримид (ПЭИ), а также композиция на его основе, армированная базальтовыми волокнами (40%). Работы проводились на термопластавтоматах: вертикальном Shanghai Langle Machinery Co.; горизонтальных Arburg и Babyplast. Изготовлены пресс-формы и проведена отработка процесса литья под давлением, определены физико-механические характеристики, проведен анализ микроструктуры. На имеющихся пресс-формах изготавливаются болты М8х60, М6х60; шпильки М8х80, М6х80, М5х60, М4х60, М3х60, М2,5х30; заготовки для гаек М5; М4; М3; М2,5. Разработаны и введены Технические условия на крепежные детали и соединения из ПКМ.

Разработана технология изготовления ПКМ термопрессованием углеродной ткани и ПЭЭК для панелей и кронштейнов. Достигнута равномерность заполнения пор ткани связующим и получен равнотолщинный материал.

Ведутся исследования технологии создания гибридной нити, состоящей из углеродного волокна и термопластичной мультифиламентной нити, а также технологии ее переработки в изделия методами контурного плетения, прессования и накатки резьбы. При применении гибридной нити повышается равномерность распределения термопластичных и углеродных непрерывных нитей в материале, что благоприятствует формованию материалов с лучшими механическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Schuett, Martin & Karsten, J & Schott, L & Wittich, H & Schulte, K & Fiedler, B.* Experimental and analytical study of an CF-PEEK Fastener all composites single-lap shear joint under static and fatigue loading. // CEAS Aeronautical Journal. 2018. 10.1007/s13272-018-0334-z.

2. *Братухин В.А.* Конструкции и технологии крепежных систем авиационной техники / *В.А. Братухин, А.В. Братухин* // Наука и технологии в промышленности. 2011. №4. С. 34-40.

****

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ Ta_2Be_{17}

Анисимов А. Ю.[1], Родин А. О.[2], Сизенёв В. С.[1]

[1]Акционерное общество «Композит», Московская область, Королев, Россия

[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

info@kompozit-mv.ru

Ta_2Be_{17} INTERMETALLIC COMPOUND

Anisimov A. Y.[1], Rodin A. O.[2], Sizenev V. S.[1]

The beryllium-tantalum Ta_2Be_{17} intermetallic compound which has a low density, high melting point, a good combination of mechanical properties at a temperature of 1300 °C, and high resistance to high temperature oxidation [1, 2], is of interest for creating a new class of heat-resistant materials that are workable up to 1300 °C [3].

In order to develop the technological basis for the production of refractory metal beryllides, preliminary studies of the chemical and phase composition, microstructure, density, and workability of experimental tantalum beryllide billets.

The technology for producing cylindrical billets with a diameter of 85 mm and a height of 70 mm included high-temperature synthesis of an intermetallic compound from tantalum and beryllium powders, grinding the resulting material and subsequent hot pressing of tantalum beryllide powder.

It was found that during hot pressing the chemical composition of the material under research does not change. Using phase analysis methods, it was found that the temperature range from 1690 °C to 1700 °C is the transformation of Ta_2Be_{17} into $TaBe_{12}$. Microstructure studies by electron microscopy confirmed the presence of two phases in the structure of sintered tantalum beryllide. The microstructure contains irregularly shaped pores of various sizes, randomly distributed throughout the volume. Workpieces are poorly machined even using modern carbide tools. For the treatment of tantalum beryllide, the method of spark cutting is more promising.

The experimental results confirm the possibility of obtaining tantalum beryllide preforms and indicate the direction for continuing the development of the technological basis for their production - the research of the influence of hot isostatic pressing on the microstructure and phase composition of the material, determining the degree of completeness of the transformation of Ta_2Be_{17} into $TaBe_{12}$ and the conditions for achieving this equilibrium state.

Интерметаллическое соединение бериллий-тантал Ta_2Be_{17} (далее – бериллид тантала), обладающее низкой плотностью, высокой температурой плавления, удачным сочетанием механических свойств при температуре 1300 °C, высокой устойчивостью (стойкостью) к высокотемпературному окислению [1, 2], представляет интерес для создания нового класса жаропрочных материалов, работоспособных до 1300 °C [3].

С целью разработки технологических основ производства бериллидов тугоплавких металлов проведены предварительные исследования химического и фазового состава, микроструктуры, плотности, обрабатываемости опытных заготовок из бериллида тантала, изготовленных в АО «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогрск, Республика Казахстан).

Технология получения цилиндрических заготовок диаметром 85 мм и высотой 70 мм включала высокотемпературный синтез интерметаллического соединения из порошков тантала и бериллия, размол полученного материала и последующее горячее прессование порошка бериллида тантала.

Массовая доля бериллия в составе исходного порошка бериллида тантала равна (30 ± 2)%, а в полученных опытных заготовках – (28.9 – 29.6)%. Установлено, что в процессе горячего прессования химический состав исследуемого материала не изменяется.

Методами фазового анализа обнаружено, что диапазоне температур от 1690 °C до 1700 °C происходит превращение Ta_2Be_{17} в $TaBe_{12}$ (исходный порошок содержит 100% Ta_2Be_{17}, в заготовках кроме Ta_2Be_{17} присутствует (10 – 26)% $TaBe_{12}$). Исследования микроструктуры методами электронной микроскопии подтвердило наличие в структуре спеченного бериллида тантала двух фаз.

Плотность заготовок находится в диапазоне (3.7 – 4.5) г/см^3, что значительно ниже теоретической плотности, равной 5.05 г/см^3. Причиной разницы значений теоретической и измеренной плотности является пористость: микроструктура содержит поры неправильной формы различного размера, произвольно распределенных по объему.

Заготовки плохо обрабатываются механически даже с использованием современного твердосплавного инструмента. Для обработки бериллида тантала способ электроискровой резки является более перспективным.

Результаты предварительных исследований заготовок из бериллида тантала Ta_2Be_{17} показывают возможность получения заготовок способом горячего прессования порошков, полученных высокотемпературным синтезом. Для снижения пористости заготовок из бериллида тантала необходимо исследовать влияния горячего изостатического прессования на микроструктуру и фазовый состав материала.

Результаты эксперимента подтверждают возможность получения заготовок из бериллида тантала и указывают направление продолжения разработки технологических основ их производства – исследование влияния горячего изостатического прессования на микроструктуру и фазовый состав материала, определение степени полноты превращения Ta_2Be_{17} в $TaBe_{12}$ и условий достижения при этом равновесного состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самсонов Г.В.* Химия бериллидов. // Успехи химии, выпуск 5, 1966.

2. *Папиров И.И.* Структура и свойства сплавов бериллия. 1981г.

3. *Логунов А.В., Шмотин Ю.Н.* Современные жаропрочные никелевые сплавы. // М. Наука и технологии. 2013. 264с.

****

HIGH-K КОМПОЗИТЫ ПММА, НАПОЛНЕННЫЕ ТИТАНАТОМ КАЛИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГОЛЛАНДИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫМ КОБАЛЬТОМ

Артюхов Д.И., Цыганов А.Р., Викулова М.А., Байняшев А.М., Горшков Н.В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

*mr.tokve@*gmail.*com*

HIGH-K PMMA COMPOSITES FILLED COBALT-MODIFIED POTASSIUM TITANATE WITH HOLLANDITE STRUCTURE

Композитные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (high-k) и низкими диэлектрическими потерями представляют важное направление исследований для быстрого развития современной электроники. В данной работе описываются high-k композиты с низкими диэлектрическими потерями (диэлектрическая проницаемость составляет приблизительно 40, а диэлектрические потери составляют всего 0,1 в высокочастотной области при 60 мас.% наполнителя) на основе полиметилметакрилата (ПММА) и кобальтсодержащего голландита. Для получения наполнителя аморфный полититанат калия синтезирован в гидроксидно-солевом расплаве при температуре 500 °C в течение 3 часов и последующей промывкой до pH = 11.5 ± 0.5, модифицирован в водном растворе сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ с концентрацией 0.006 моль/л и pH = 11.0 и кристаллизован при 900 °C. Полимерматричные композиты получены путем смешения суспензии наполнителя с раствором ПММА в ацетоне с последующей сушкой и компактированием под давлением путем горячего прессования, и исследованы методами ИК-спектроскопии, РФА и СЭМ. Диэлектрические свойства композитов с различным содержанием керамического наполнителя (20–60 мас.%) изучены методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^6 Гц. Влияние частоты на электропроводность, диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери проанализировано с учетом экспериментальных данных по их пористости и реальной плотности.

Composite materials with a high permittivity (high-k) and low dielectric loss represent an important research direction for the rapid development of modern electronic. This article is about high-k composite with low dielectric loss (dielectric constant is approximately 40, and dielectric loss is only 0.1 at the high frequency zone and about 60 wt % of filler) based on a Poly(methyl methacrylate) (PMMA) compounded with cobalt-containing hollandite. To obtain a filler, amorphous potassium polytitanate was synthesized in a hydroxide-salt melt at a temperature of 500 ° C for 3 hours and subsequent washing to pH = 11.5 ± 0.5. Then it was modified in an aqueous solution of cobalt sulfate $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ with a concentration of 0.006 mol/L and pH = 11.0, crystallized at 900 °C. Polymer matrix composites were prepared by mixing a filler suspension with a solution of PMMA in acetone, followed by drying and compacting under pressure by hot pressing, and studied by FTIR spectroscopy, XRD and SEM. Dielectric properties of the composites with different ceramic filler content (20–60 wt %) were studied using impedance spectroscopy in the frequency range of 10^{-2} to 10^6 Hz. The influence of frequency on electric conductivity, permittivity, and dielectric losses was analyzed taking into account the experimental data on porosity, apparent density obtained for the composites.

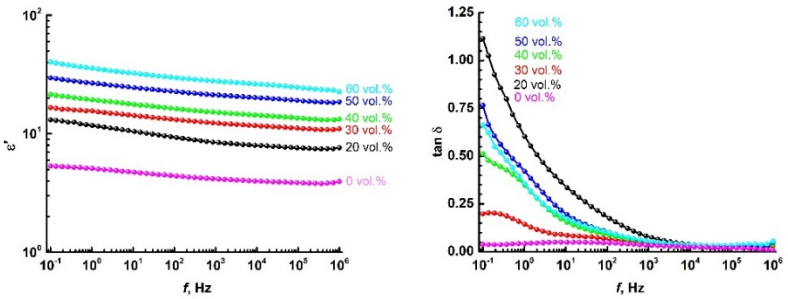


Рисунок 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (слева) и тангенса диэлектрических потерь (справа) для полимерматричных композитов с различным объемным содержанием керамического наполнителя

С увеличение доли титаната калия со структурой голландита, модифицированного кобальтом, наблюдается увеличение величины диэлектрической проницаемости. Причем необходимо отметить, что данная характеристика сохраняет достаточно высокое и постоянное значение для всех композитов в широком частотном диапазоне. Тангенс диэлектрических потерь в высокочастотной области для исследованных образцов не превышает значения 0.1.

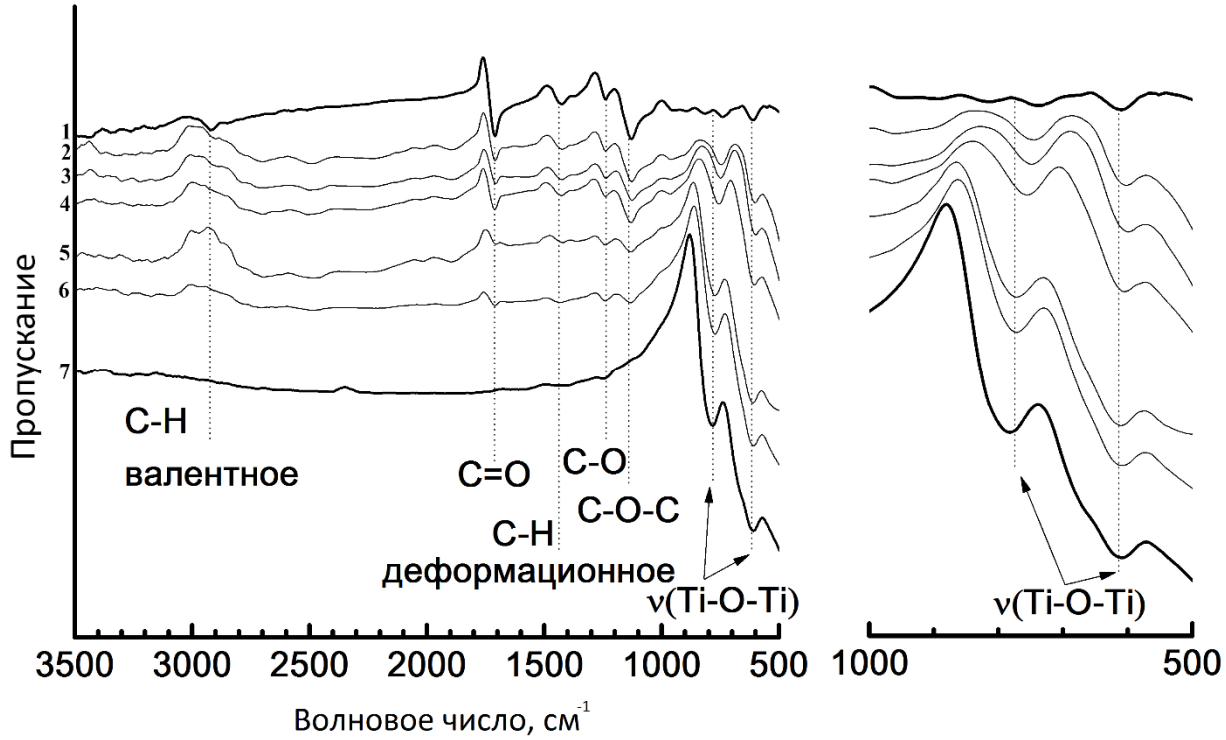


Рисунок 2. ИК-спектры (3500–500 $см^{-1}$) 2-6 – ПММА, заполненного диапазоном концентраций ПТК-Со (от 20 до 60 мас.%) И чистых компонентов: 1 – ПММА и 7 – ПТК-Со

Методом инфракрасной спектроскопии исследованы функциональные группы полученных полимерматричных композитов в сравнении с исходным ПММА и титанатом калия, модифицированным кобальтом, со структурой голландита.

Полимерные композиты представляют собой смесь полимера и наполнителя, что отображается на ИК-спектрах в виде суммы полос поглощения, характерных для двух компонентов. В ИК-спектре композита ПММА/кобальтсодержащий титанат калия со структурой голландита основными полосами являются пять пиков при 2924, 1713, 1435, 1234, 1138 $см^{-1}$, что связано с валентными колебаниями С-Н и деформационными колебаниями С=О, С-Н, С-О и С-О-С в основной цепи полимера. Наличие керамического наполнителя в композитах подтверждают полосы поглощения при 605 и 784 $см^{-1}$, отвечающие за колебания Ti-O связей. На сводном графике ИК-спектров прослеживается закономерная тенденция снижения интенсивности максимумов, относящихся к функциональным

группам ПММА, и увеличению интенсивности полос поглощения титан-кислородных связей по мере увеличения объемной доли наполнителя в композите.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-10133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gorshkov N., Goffman V., Vikulova M. et al.* // Journal of Applied Polymer Science. 2020. V. 137. № 22. P. 48762. https://doi.org/10.1002/app.48762.

2. *Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A. et al.* // Journal of Composite Materials. 2018. V. 52. № 1. P. 135-144. https://doi.org/10.1007/s10832-018-0131.

3. *Gorokhovsky A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G. et al.* // Inorganic Materials. 2016. V. 52. № 6. P. 587-592. https://doi.org/10.1134/S0020168516060042.

****

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИОБИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ БРОМИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Чернышев А.А., Шмыгалев А.С., Аписаров А.П., Исаков А.В., Артамонов А.С., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

aac-vp@ihte.uran.ru

RECEIVING COATINGS FROM NIOBIUM BY ELECTROLYSIS OF BROMIDE MELTS

Chernyshev A.A., Shmygalev A.S., Apisarov A.P., Isakov A.V., Artamonov A.S., Zaikov Yu.P.

Niobium coatings on graphite by electrolysis of KBr-CsBr-$NbBr_3$ melt were obtained. It was found that finely crystalline nonporous coatings by galvanostatic electrolysis at cathodic current density of 0.05 A/cm^2 and temperature of 1023 K can be obtained.

Ниобий тугоплавкий металл с объемно-центрированной кристаллической решеткой. Он имеет температуру плавления 2750 К, плотность 8570 кг/м^3 и наибольшую температуру сверхпроводимости 9,288 К из всех сверхпроводящих чистых металлов. Более 95% всего произведенного чистого ниобия используется в качестве легирующего элемента для сталей и цветных сплавов на основе никеля, меди, циркония, титана и др. Доля ниобия, используемого для приготовления сплавов на его основе (NbTi, NbAl и др.) составляет только 2%. Основная область применения металлического ниобия – изготовление коррозионно- и термостойких изделий [1].

Ниобиевые покрытия могут быть получены разными методами: плазменной детонацией, распылением и осаждением из газовой фазы. Использование этих методов не позволяют получать качественные покрытия с равномерным распределением на крупногабаритных и сложнопрофилированных изделиях [2].

Наиболее перспективным методом получения однородных покрытий из ниобия является электролиз расплавов солей. Известные составы расплавов для получения ниобия обладают рядом недостатков. Хлоридно-фторидный электролит позволяет получать малопористые покрытия на стальных и медных подложках, данный электролит позволяет получать покрытия с достаточно высокой скоростью, однако получаемые покрытия характеризуются низким качеством и равномерностью [3]. Использование хлоридного электролита позволяет увеличить качество получаемых покрытий при уменьшении скорости осаждения до ~20 мкм/ч [4], против ~100 мкм/ч для хлридно-фторидных систем.

Целью настоящего исследования является получение высококачественных сплошных осадков на сложнопрофилированной оснастке при высоких скоростях электроосаждения.

Для достижения поставленной цели был выбран способ получения ниобиевых покрытий путем электролиза эвтектической смеси бромидов калия и цезия с добавлением бромида ниобия (III). Для очистки электролита от кислородсодержащих примесей проводят предварительный электролиз до получения гладкого светло-серого осадка. После очистки в электролит погружают предварительно прогретый над расплавом (20–30 минут) катод, изготовленный из проводящего материала (молибден, вольфрам, медь, углерод и т.д.). Осаждение Nb покрытий производят в гальваностатическом режиме при температуре 1023 К, анодной плотности тока ≤ 0,02 А/см^2 и катодной плотности тока 0,05 и 0,1 А/см^2. При поддержании данных режимов электролиза получают сплошные высококачественные ниобиевые покрытия. При этом выход по току достигает 99 %. При повышении плотности катодного тока и температуры процесса сплошность и качество покрытия резко ухудшаются. Микрофотографии шлифов поперечного сечения осадка представлены на рисунке 1.

Высокое качество покрытий обеспечивается за счет использования эвтектического расплава KBr-CsBr. Известно, что условиями получения сплошных, гладких, мелкокристаллических покрытий являются: соблюдение критерия плоского фронта роста и равновесного состояния в расплаве окисленной и равновесной форм ионов осаждаемого металла [5]. Согласно критерию плоского фронта роста, чем выше катодная поляризация электрода, тем более мелкокристаллические осадки формируются на подложке. Это связано с тем, что скорость зародышеобразования выше, чем скорость роста зародышей. Осаждение ниобия из расплавов бромистого цезия протекает с большей катодной поляризацией, чем в расплавах бромистых натрия и калия [6]. При этом разность между равновесной и окисленной формами ионов ниобия в расплавах с бромидом цезия меньше, чем в расплавах с бромидами натрия и калия. Также расплавы с бромидом цезия термически более устойчивы, что позволяет вести электролиз при высоких температурах без образования солевых возгонов.

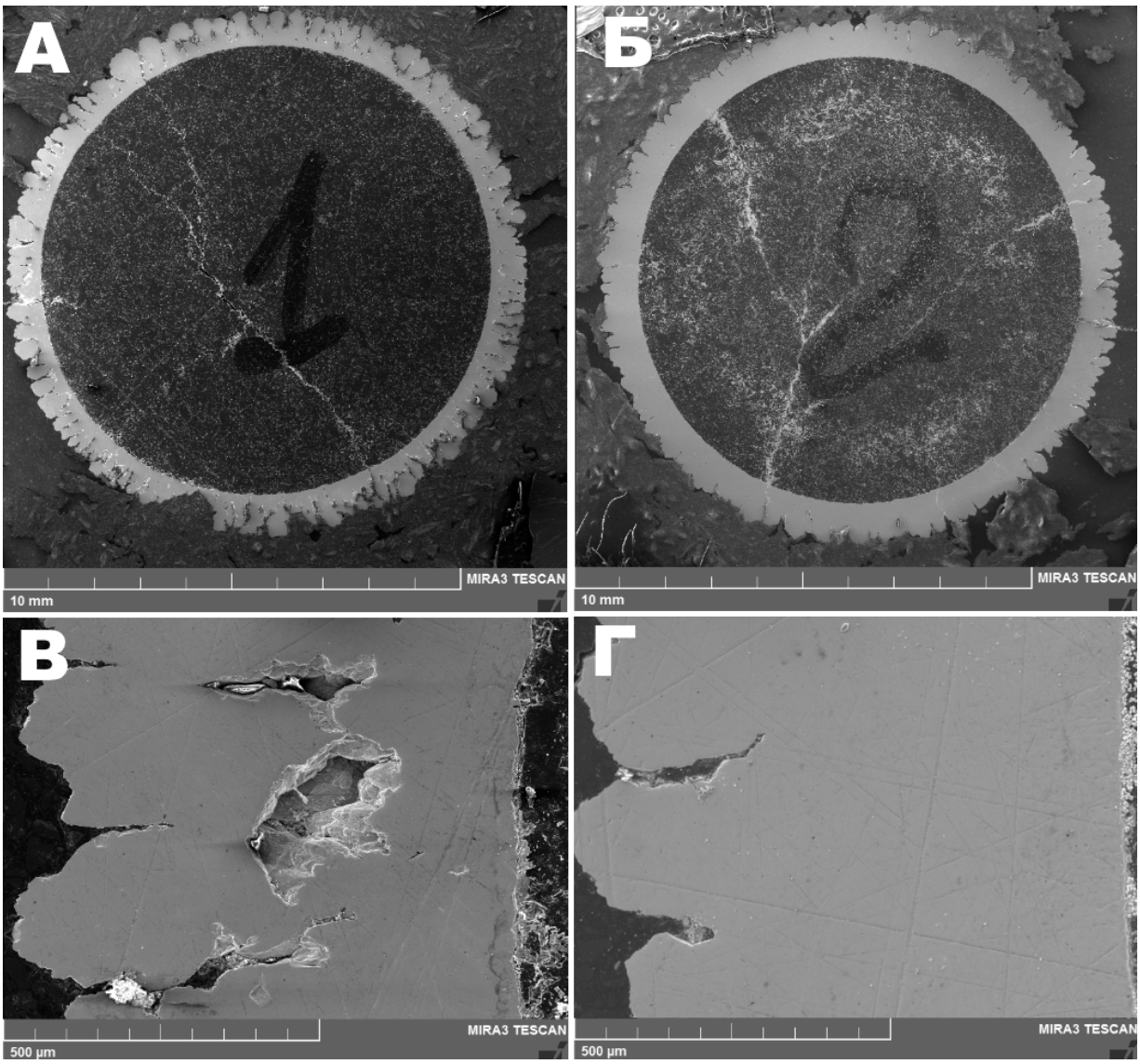


Рисунок 1 – Электролитический осадок ниобия полученный электролизом KBr-CsBr-$NbBr_3$: а, в – шлиф поперечного сечения осадка полученного при катодной плотности тока 0,1 А/см^2; б, г – шлиф поперечного сечения осадка полученного при катодной плотности тока 0,05 А/см^2

Показана возможность получения сплошных слоев ниобия на графитовой подложке. Выявлены параметры электролиза, позволяющие получать беспористые покрытия при скорости осаждения 100 мкм/ч. Использование бромидного расплава позволит производить сложнопрофилированные изделия из ниобия, при этом скорость осаждения равная 100 мкм/ч позволяет получать толстостенные изделия. Изделия из ниобия полученные методами гальванопластики могут быть использованы в аэрокосмической промышленности с минимальными механическими доработками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koethe A., Moench J.I.* // Mater. Trans. JIM. 2000. V. 41. P. 7-16.
2. *Dubrovskiy A., Okunev M., Makarova O., Kuznetsov S.* // Coatings. 2018. V. 8. P. 213.
3. Патент РФ RU 2061105, приор. от 10.07.1992, МПК C25D3/66.
4. Авторское свидетельство SU 870511, приор. от 30.11.1979, опубл. 10.10.1981, МПК C25D3/66.
5. *Барабошкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавов солей. 1976. 280 с.
6. *Краев В.И.* Получение ниобия электролизом расплавленных бромидов: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (074). 1972. 24 с.

****

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПЛЕТЕНИЯ СПЛОШНЫХ ПРЕФОРМ ДЛЯ ТЕРМРОНАГРУЖЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

Чесноков А.В., Тимофеев И.А., Старцев В.А.
Технологический университет, Королев, Россия
chesnokov@ut-mo.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES OF WEAVING CONTINUOUS PREFORMS FOR THERMO-LOADED PARTS

The paper presents the results of the development of equipment for weaving continuous preforms and the development of software for modeling braided layers, including those with varying trajectories of spindles. The calculation of the trajectories of the spindles for diagonal braiding equipment and technological parameters of weaving is given. The parameters of the obtained preforms are given depending on the number of braiding spindles. The results of developing a promising type of tooling for continuous preforms obtained by rotor weaving are presented, the principle of the tooling and the developed software for controlling the weaving process are given.

В зарубежных литературных источниках все чаще упоминается о изготовлении термонагруженных деталей на основе преформ полученных плетением [1]. Ранее такие детали изготавливали на основе тканых преформ. Переход на плетеные преформы обусловлен повышением производительности плетения по сравнению с ткачеством.

В Инжиниринговом центре Технологического университета проведена модернизация диагональной плетельной оснастки ДП50-1-130 с пятью рядами по пять крылаток (5х5). Для управления движением веретен установлены поворотные перекрестки изменяющие траекторию движения веретен. Для управления перекрестками установлены поворотные модули соосно с перекрестком. Задание положения сорока поворотных модулей выполняется на индивидуальных пневматических распределителях, на которые подается дискретный сигнал для переключения канала подачи сжатого воздуха. Управление дискретным сигналом, подаваемым на индивидуальный пневматический распределитель осуществляется модулем дискретного вывода по программе. Основной целью автоматизации плетения являлось программируемое управление траекториями движения веретен.

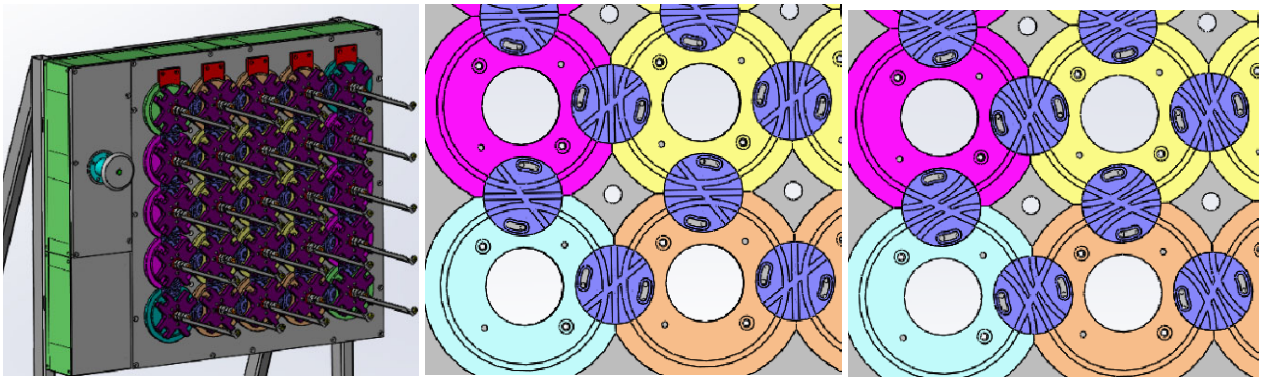


Рис. 1 Вид установки ДП50-1-130 и управляемые перекрестки

Траектории движения веретен определяют схему армирования преформ. Траектории движения веретен и их взаимное расположение разрабатывается под схему машины диагонального плетения. В работе [2, 3] приведены схемы плетения и расчет заправки плетельной машины 4х4. Имеются проработки траекторий плетения для машин 6х6 и 4х8. Теории проектирования и управления траекториями движения в общем виде пока не разработаны, но работы в этом направлении активно ведутся.

Классическая схема диагонального плетения имеет 4 симметричных траектории движения веретен. В каждой траектории движения задействовано 20 ячеек, учитывая, что реализуется 4 взаимно пересекающиеся траектории и крылатки имеют 4 ячейки, заправка будет 1 полная + 3 пустых ячейки, соответственно на каждой траектории 5 веретен. Общая заправка машины 20 веретен в отличии от машины 4х4 с заправкой 16 веретен.

Разработаны новые траектории движения веретен, 6 траекторий имеют одновременное пересечения не более чем с одной траекторией, что позволило сделать заправку машины 1 полная + 1 пустая ячейка и разместить 40 веретен. Что позволило вдвое повысить сечение получаемых приформ.

Управление раекториями движения веретен при диагональном плетении ограничено недопустимостью соударения веретен и существенно снижает возможность перехода между получаемыми сечениями преформ. Данное ограничение снимает перспективный вид плетеных машин - роторное плетение.

Прототипом конструкции выбрана установка, описанная в Патенте US6439096. Как и в диагональном плетении имеются крылатки и подвижные скользуны, но формы видоизменены для возможности нахождения между крылатками двух скользунов одновременно и разворота скользунов при неподвижных крылатках. На рис. 2 показана 4-х позиционная крылатка с радиусной выборкой для скользуна. Радиус на крылатке и на скользуне равны для возможности разворота скользунов при неподвижных крылатках. Скользуны удерживаются узлом поворота и приводятся ним в движение для передачи на другую крылатку. В свою очередь для осуществления поворота крылаток другая часть скользуна имеет радиус равный радиусу крылаток. Разработанный прототип представлен на рис. 2. Учитывая масштабируемость роторного плетения, для отработки технологии была выбрана компоновка установки 5х3 – три ряда по 5 крылаток. Технология роторного плетения не требует пустых ячеек, поэтому на данную установку может быть загружено 60 веретен.

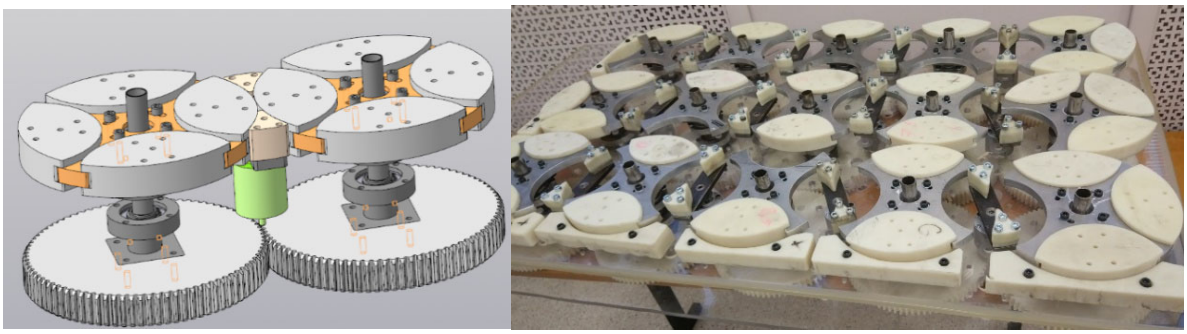


Рис. 2. Роторная плетельная оснастка

Разработано программное обеспечение (ПО) построения нитяной модели плетеной преформы. Построение выполняется на основании матрицы условных координат ячеек расположения веретен и матрицы положения веретена (траектории движения). Моделируются скелетные и оплеточные нити в виде твердотельной 3D модели плетеной структуры. ПО реализовано в виде прикладной библиотеки КОМПАС 3D.

Подтверждена востребованность разработанной технологии и преформ различного сечения в АО «Композит». Такого рода преформы должны найти широкое применение при изготовлении крепежа, устранении нагруженных областей в интегральных конструкциях и в качестве ребер жесткости. Область возможного применения преформ с изменяющейся формой достаточно обширна, но пока недостаточно изучена.

Работа выполнена по гранту Правительства Московской области в сферах науки, технологий, техники и инноваций, по теме «Разработка и реализация автоматизированной системы управления 3D плетением, разработка программного обеспечения управления плетельной оснасткой и моделирования получаемых структур»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li G., Zhang C., Hu H., Zhang Y.* Optimization Study of C/SiC Threaded Joints. // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. V. 11. N. 2. P. 289–293. doi:10.1111/ijac.12132.
2. *Kyosev Y.* // Braiding Technology for Textiles. 2014.
3. *Beshaw D., Kyosev Y.* Analysis of possible braid configurations on a 4x4 horn gear braiding machine AUTEX2019 // 19th World Textile Conference on Textiles at the Crossroads. 11-15. 2019. Ghent, Belgium.

****

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Дьяконов В.А., Степко А.А., Осадченко С.В., Пронин Б.Ф.
ОАО «Композит», Королёв, Россия
info@kompozit-mv.ru

NEW PROMISSING TRENDS OF COMPOSITE RADIO-TECHNICAL MATERIALS CREATION

The report presents the results of the analysis of foreign literature on technologies for the creation of composite dielectric materials for radio engineering. The most important achievements of foreign scientists in the field of creating materials are shown. The report presents new ways of processing materials and their component composition. The achieved level of basic properties of materials is shown. The level of development of composite dielectric materials of Russian and foreign development is compared. The possible ways of creating and processing more effective dielectric heat-resistant materials for use in radio engineering devices of a new generation are shown.

Радиотехнические композиционные материалы на основе стекловолоконных наполнителей и полимерных матриц нашли широкое применение в машиностроении, приборостроении, в различных электронных устройствах, авиационной и космической технике. Большое разнообразие разработанных составов различной химической природы обусловлено широким спектром требований требований к ним, обширностью условий применения материалов и конструктивно-технологическим аспектами их переработки. Высокая востребованность данных материалов также объясняется большим разнообразием компонентных составов композитов, уникальным сочетанием механических и диэлектрических свойств в совокупности с технологической простотой изготовления как самих материалов, так и изделий из них. Также достоинством композиционных материалов является возможность комбинирования исходных компонентов и управления технологическими параметрами с целью получения материала с требуемыми свойствами.

Разработка изделий радио- и электротехнического назначения тесно связана с применением и созданием новых, современных композиционных материалов, что, в свою очередь, ставит перед разработчиками новые материаловедческие задачи. Уровень требований к радиотехническим материалам по температурам и временам применения, стабильности диэлектрических и механических свойств в последние годы значительно возрос. Актуальной проблемой является создание материалов со стабильными в широком диапазоне температур диэлектрическими свойствами. Основным недостатком диэлектрических композиционных материалов является потеря прочностных показателей при повышенных температурах. Что объясняется процессами разрушения (деструкции или кристаллизации) полимерных матриц материалов и большим количеством различных физико-химических процессов, проходящих на поверхности армирующих стекловолоконных наполнителей.

Анализ иностранных литературных данных по технологиям создания композиционных материалов показал многообразие новых составов композитов, способов их синтеза, методов математического моделирования и технологий создания материалов с требуемыми свойствами.

Основные тенденции развития новых радиотехнических композиционных материалов можно классифицировать по нескольким основным направлениям, включающих:

-производство новых армирующих наполнителей в виде непрерывных стеклянных или керамических волокон с последующей переработкой в нити, ткани, фетры, ровинги, nD каркасы, преформы контурного плетения и др.;

-разработка технологических, адгезионных и защитных функциональных покрытий, дополнительно наносимых на поверхность волокон;

-синтез новых связующих различной химической природы, включая новые кремнийорганические смолы и неорганические полимеры, катализаторы отверждения, противостарители и другие специальные добавки;

-различные физико-химические и технологические процессы формирования матриц из новых связующих или прекурсоров различной природы и агрегатного состояния;

-модификация существующих материалов методами дополнительного насыщения различными составами для улучшения эксплуатационных характеристик, а также придания специальных свойств.

В докладе представлены результаты анализа литературных данных по иностранным технологиям создания композиционных материалов электротехнического и радиотехнического назначения. Показаны основные иностранные достижения в данной области в части новых компонентных составов материалов, оригинальных способов изготовления, технологических приемов и представлен достигнутый уровень основных свойств материалов. Проведено сравнение уровня развития радиотехнических материалов отечественного и иностранного производства. Показаны возможные пути создания новых более эффективных материалов для применения в радиотехнических устройствах нового поколения.

****

СИНТЕЗ И ПОВЕДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ KF-KCl-KI-K_2SiF_6 ПРИ ТРАНСМУТАЦИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИИ

Исаков А.В. [1], **Хвостов С.** [2], **Кинев Е.** [2], **Лаптев М.В.** [1], **Гришенкова О.В.** [1], **Зайков Ю.П.** [1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный Свердловской области, Россия*

isakov@ihte.uran.ru

SYNTHESIS AND BEHAVIOR OF THIN FILMS OF SILICON electrodeposition KF-KCl-KI-K_2SiF_6 AT TRANSMUTATION DOPING

Isakov A.V.[1], Khvostov S.[2], Kinev E. [2], Laptev M.V.[1], Grishenkova O.V.[1], Zaykov Yu.P. [1]

Structure of thin silicon films was studied. Neutron transmutation doping (NTD) was applied to produce a stable isotope ^{31}P admixture in thin silicon films electrodeposited on glassy carbon (GC) from the KF-KCl-KI-K_2SiF_6 melt. The presence of ^{31}P atoms in thin silicon films after the NTD process was confirmed. The specific electrical resistance of the irradiated samples was evaluated. Arrangements were defined to optimize the NTD process for obtaining acceptable results, including a higher ^{31}P concentration and lower exposure time to achieve the minimum significant specific activity (MSSA).

Новые материалы на основе кремния открывают новые возможности повышения эффективности работы устройств. Перспективным способом, позволяющим синтезировать сплошные тонкие пленки кремния является электроосаждение из расплавов солей. В данной работе выполнено исследование осаждения тонких пленок кремния в расплавах KF-KCl-KI-K_2SiF_6 и их легирование при помощи воздействия тепловыми нейтронами.

Нейтронное трансмутационное легирование (НТД) было применено для получения стабильной смеси изотопов ^{31}P в тонких кремниевых пленках, электроосажденных на стеклоуглерод из KF-KCl (2:1) -75 мол % KI – 0.5 мол % K_2SiF_6 в расплаве. Внешний вид пленок кремния на стеклоуглеродной подложке представлен на рисунке 1.

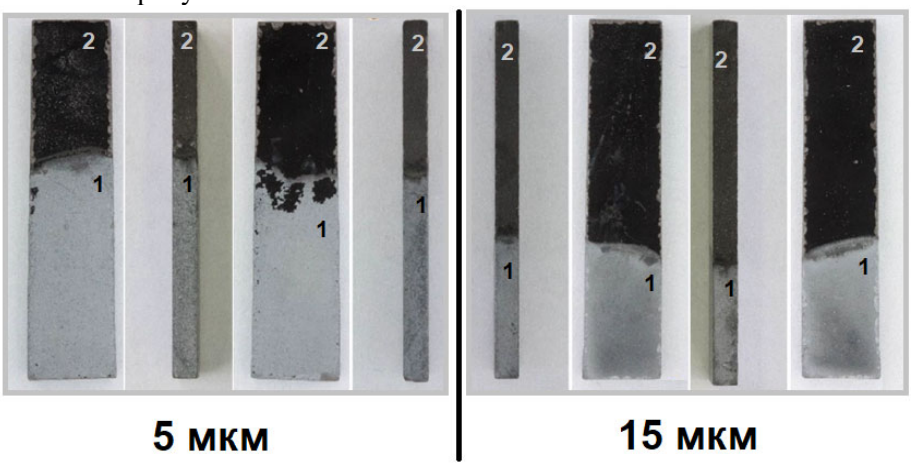


Рисунок 1 – Внешний вид тонких пленок кремния: 1 – пленка кремния; 2 – стеклоуглеродная подложка

Полученные образцы пленок имеют сцепление с подложкой, однако заметного взаимодействия при осаждении не происходит. В близи трехфазной границы подложка-расплав-газовая фаза происходит истончение пленки.

Облучение тонких пленок кремния толщиной 5 и 15 мкм выполнено при плотности потока нейтронов $1.46 \cdot 10^{12}$ $см^{-2} \cdot с^{-1}$ в течение 168 ч при 318 К в исследовательском реакторе ИВВ-2М. Облученные образцы исследовали методами гамма- и масс-спектрометрии, растровой электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (SEM-EDS). Примеси, активность которых достигает уровня выше минимально значимых были обнаружены и идентифицированы. Наличие атомов ^{31}P ($1.1 \cdot 10^{14}$ $см^{-3}$) в тонких пленках кремния после проведения НТД было зафиксировано. Произведена оценка удельного электрического сопротивления. Определены условия и меры оптимизации процесса НТД для получения приемлемых результатов, включая высокую концентрацию ^{31}P и минимальное время для достижения минимально значимой активности после процесса.

Тонкие пленки кремния были получены в гальваностатическом режиме при плотности катодного тока 0.1 $А \cdot см^{-1}$ и 993 К в течение 2 и 10 минут. Пленки были подвергнуты НТД во время которого суммарный флюенс тепловых нейтронов в образцах составил $8.41 \cdot 10^{17}$ $см^{-2}$.

Морфология пленок до и после трансмутационного легирования представлена на рисунке 2.

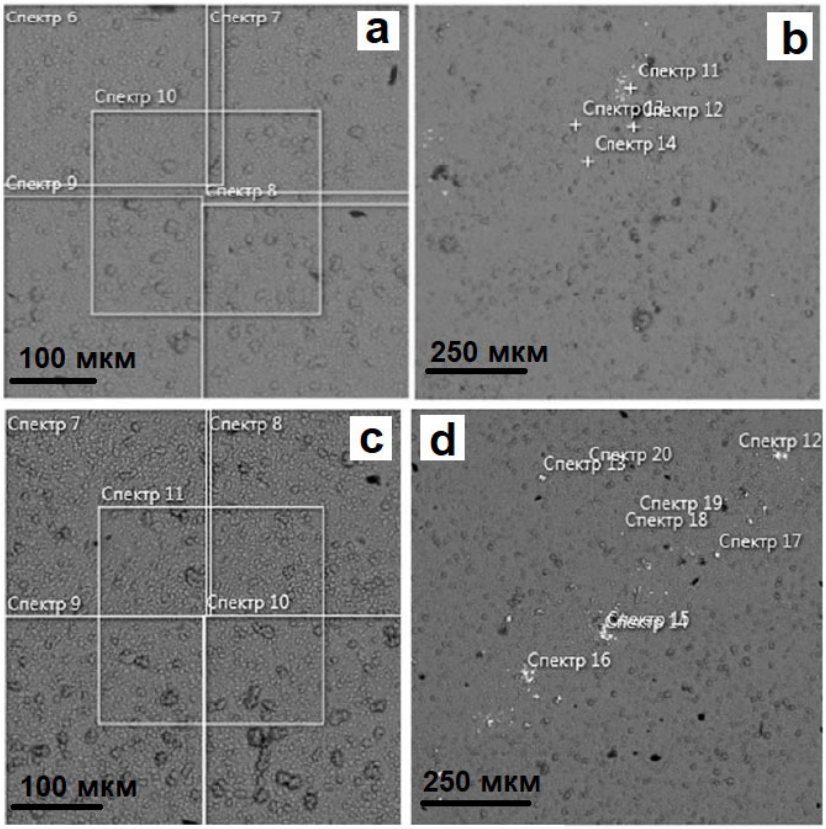


Рисунок 2 – Морфология пленок Si до (a, b) и после (c, d) трансмутационного легирования (НТД)

Облучение образцов не приводило к образованию микродеффектов на их поверхности. SEM-EDS анализ не продемонстрировал существенных изменений в морфологии пленок. Гамма-спектрометрические измерения облученных образцов показали, что наибольший вклад в значения активности внесли радионуклиды ^{59}Fe, ^{51}Cr и ^{65}Zn. Факт был вызван в первую очередь загрязнением поверхности продуктами коррозии реактора и примесями в конструкционных материалах. Радионуклид ^{60}Co вносит наименьший вклад в активность образцов, но имеет самый длинный период полураспада; его образование связано с наличием следа кобальта в углеродных материалах.

Концентрации ^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si в тонких пленках кремния до и после облучения определяли масс-спектрометрией. Было продемонстрировано, что облучение приводит к уменьшению концентрации ^{28}Si и увеличению концентрации ^{29}Si из-за реакции $^{28}Si(n,\gamma)^{29}Si$, а также из-за снижения концентрации ^{30}Si и превращения его в стабильный изотоп ^{31}P. Среднее значение отношения $^{31}P/^{30}Si_{irr}$ составило 0.045

для 15 мкм пленки из-за относительно низкого значения (5:1) отношение теплового потока к быстрому. Расчетное значение удельного электрического сопротивления кремниевой пленки составляет 42.1 Ом·см.

Результаты указывают на потенциальную применимость процесса NTD для легирования тонких пленок кремния, электроосажденные из расплава. Чтобы получить удовлетворительные результаты, необходимо значительно снизить концентрацию примесей (прежде всего Fe, Cr и Zn) в пленках кремния, использовать более подходящий материал подложки (свободный от Co), устранить поверхностное загрязнение образцов во время облучения и облучать образцы в хорошо термизированном спектре нейтронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 16-13-00061).

****

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАПИЛЛЯРНЫХ ТРУБ ИЗ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

Каширцев В. В.[1], Дудочкина Е. А.[1], Трушникова А. С.[1], Егоров М. В.[2], Митрошенков А. В.[2], Назарова Я. А.[3]

Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия
[2]Машиностроительный завод, Электросталь, Московская область, Россия
[3]Акционерное общество Опытно-конструкторское бюро «Факел», Калининград, Россия
info@kompozit-mv.ru

THE INFLUENCE OF INNER SURFACE QUALITY ON THE OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF CAPILLARY TUBES MADE OF CROMIUM-NICKEL STEEL

Kashirtsev V., Dudochkina E., Trushnikova A., Egorov M., Mitroshenkov A., Nazarova Y.

The tube sinking technology of capillary tubes on little diameters is presented. It is developed to increase inner surface quality. Tubes reached target values of flow rate and tolerance failure. These values were confirmed via tomography investigation, flow rate testing and microstructure.

Важной составляющей термокаталитических двигателей, работающих на гидразине, являются капиллярные трубы малых размеров [1]. Одной из основных рабочих характеристик капиллярных труб при заданных геометрических параметрах является расход газа на ксеноне и азоте.

Капиллярные трубы изготавливаются из хромоникелевой стали аустенитного класса марки 12Х18Н10Т методом холодной прокатки с последующим волочением на оправке и без оправки. Основная проблема безоправочного волочения – это получаемое качество внутренней поверхности труб, которое является обязательным требованием к данному виду продукции [2].

Для изготовления труб с требуемыми характеристиками использовалось лабораторное волочильное оборудование на винтовой передаче, которая позволяет достичь максимальной плавности (отсутствие микрорывков) процесса волочения. Для подготовки труб к равномерному началу волочения и плавному старту процесса применялся электрохимический метод полирования, который позволяет создать плавный переход от утоненной части трубы для продевания в отверстие волоки к деформируемой части трубы.

В результате теоретического расчета с учетом возможностей лабораторного волочильного оборудования было установлено, что для получения необходимых геометрических параметров капиллярных труб в качестве исходной заготовки для безоправочного волочения необходимо использовать трубы с наружным диаметром Ø 0.700 мм и заданной толщиной стенки, отклонение по толщине стенки должно быть не более 5 мкм. Анализ литературных данных показал, что качество поверхности труб зависит от деформационно-скоростных режимов волочения [3, 4].

Для подтверждения данной теории были изготовлены трубы конечных типоразмеров по разным маршрутам. Первый маршрут предполагал волочение в один передел: из трубы с наружным диаметром Ø 0.700 мм сразу получали трубы конечного типоразмера. Второй маршрут включал себя несколько последовательных переделов трубы с наружным диаметром Ø 0.700 мм по 30 – 70 мкм до конечного типоразмера. После каждого этапа волочения отбирали образцы для измерения геометрических параметров и расхода газа по азоту. Для оценки качества внутренней поверхности были проведены исследования труб конечного типоразмера методом компьютерной томографии.

В ходе исследований было установлено, что в общем случае наблюдается линейная зависимость расхода газа от внутреннего диаметра капиллярных труб (рис. 1). Однако наблюдается существенный разброс данных, связанный, очевидно, с качеством внутренней поверхности труб.

Для подтверждения этого предположения трубы конечного размера исследовали методом компьютерной томографии. Видно, что капиллярные трубы, изготовленные по второму маршруту, имеют более гладкую внутреннюю поверхность по сравнению с трубами, изготовленными по первому маршруту (рис. 2), что объясняет разницу по расходу газа для труб с одинаковым внутренним диаметром.

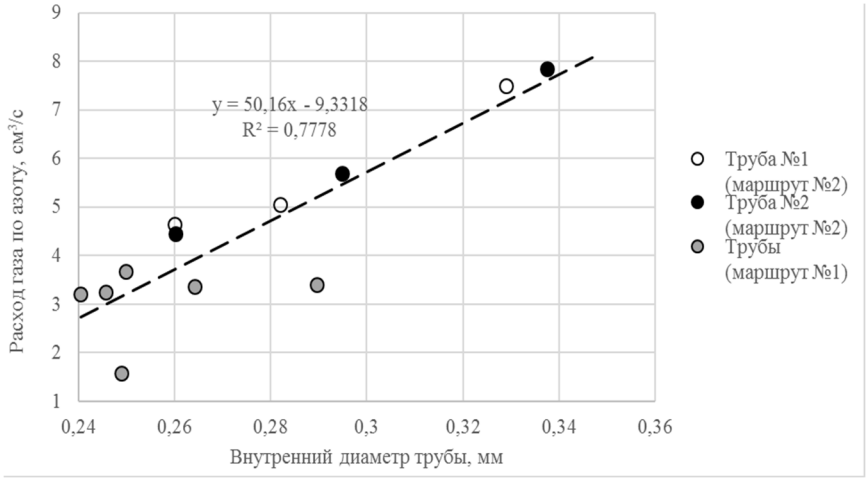
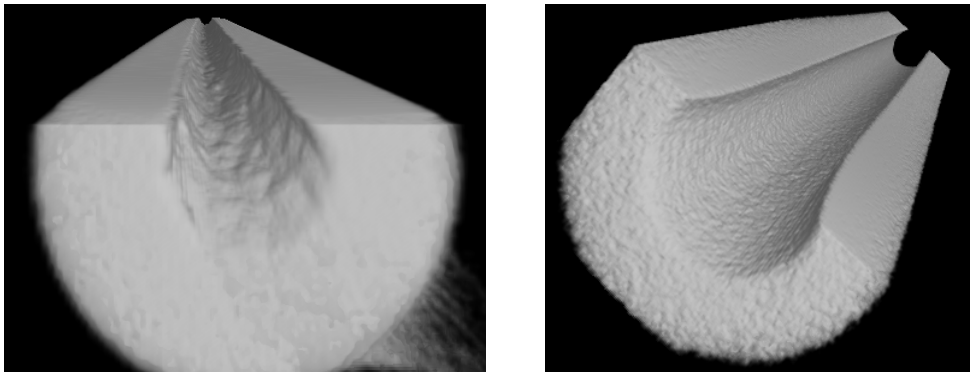


Рисунок 1 – Зависимость расхода газа по азоту от внутреннего диаметра капиллярных труб



а б

Рисунок 2 – Капиллярные трубы одного типоразмера, изготовленные по первому (а) и второму (б) маршрутам волочения

Таким образом, обеспечение необходимого расхода газа требует высокого качества внутренней поверхности труб. Для получения качественной внутренней поверхности в совокупности с геометрическими параметрами необходимо проводить безоправочное волочение в несколько переделов по 30 – 70 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ходненко В.П., Хромов А.В.* Корректирующие двигательные установки для малого космического аппарата. // Вопросы электромеханики. 2009. Т. 109. С. 27 – 32.

2. *Серебряков А.В., Шулин Е.Л., Серебряков А.В., Богатов А.А.* Качество поверхности холоднодеформированных труб из коррозионностойкой стали // Инновационные технологии в металлургии и машиностроении. 2013. С. 594 – 598.

3. *Орлов Г.А.* Холодная прокатка и волочение труб. Учебное пособие. Екатеринбург: УрФУ. 2011. 188 с.

4. *Стасовский Ю.Н.* Особенности деформирования, мировой опыт, современные проблемы и приоритетные направления развития технологий производства труб с применением процессов волочения // Обработка материалов давлением. 2011. №. 3 (28). С. 195 – 201.

****

АНОМАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИДВУМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НЕСОПРЯЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Киан М.Ф.[1], **Лачинов А.Н.**[1,2]

[1]*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

[2]*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия*

aminkian@yandex.ru

ANOMALOUS ELECTRONIC PROPERTIES OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL STRUCTURES BASED ON NON-CONJUGATED POLYMERS

Kian M., Lachinov A.N.

The work presents the study results of the electronic properties of thin submicron polymer films containing a contact of two polymer films made from the same non-conjugated polymer. As a result, a large influence of the position of the interface on the electrical conductivity of the system with a constant total thickness of the polymer film was found. Moreover, there is a pronounced maximum conductivity for a specific position of the interface.

В последнее время большое значение придается изучению свойств контакта двух различных сопряженных органических материалов. Это, прежде всего, связывают с необходимостью согласования энергетических параметров контактирующих слоев в многослойных органических устройствах, например, в органических диодах или солнечных элементах.

В докладе представлены результаты изучения влияния контакта двух полимерных пленок, изготовленных из одного и того же несопряженного полимера – полидифениленфталида (ПДФ), на транспорт носителей заряда в структуре металл/полимер/полимер/ITO (смесь окислов индия и олова). Ранее [1], транспорт носителей заряда в основном изучался вдоль границы раздела полимер/полимер. И было установлено, что имеется достаточно оснований представлять такую границу как квазидвумерную область с локализованным электронным газом. Тем не менее, недавно [2], было установлено, что положение границы раздела внутри полимерной пленки в значительной мере определяет эффективность излучательной рекомбинации экситонов. Однако до сих пор не было исследовано влияние положения границы раздела на транспорт носителей заряда.

Выбор ПДФ был обусловлен тем, что он обладает уникальными пленкообразующими свойствами вплоть до толщин в несколько нанометров, а также наличием достаточного количества информации о свойствах границ раздела полимер/полимер, включая и теоретические исследования [3].

Были изучены вольт-амперные характеристики при изменении положения границы раздела относительно электродов экспериментальной структуры.

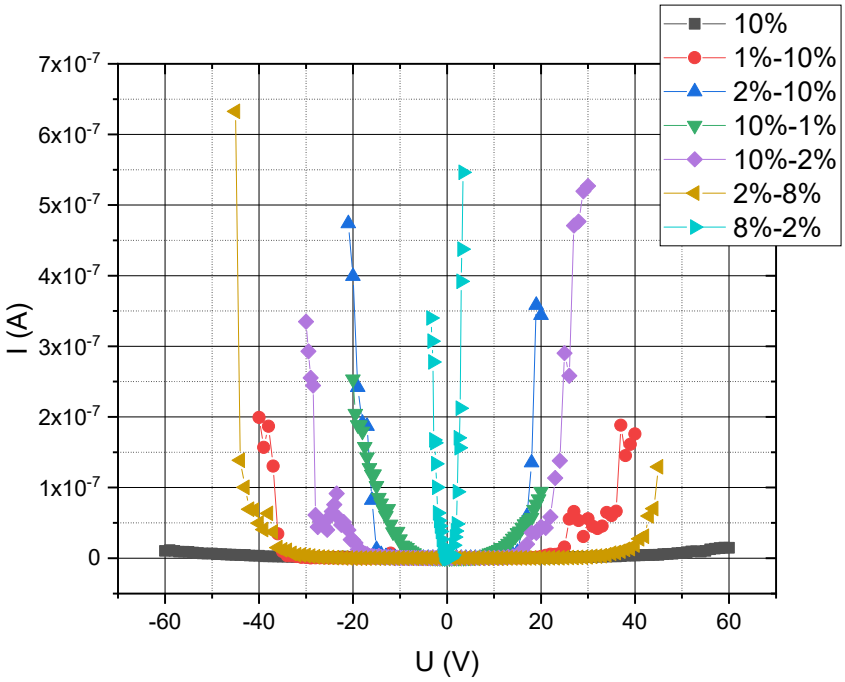


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики структур с различным положением границы раздела полимер-полимер

В результате проведенной работы было установлено большое влияние положения границы раздела на электропроводность системы при неизменной суммарной толщине полимерной пленки. Причем, имеется четко выраженный максимум проводимости для конкретного положения границы раздела. Нелинейная форма ВАХ (рис. 1) свидетельствует о влиянии объемного заряда. Анализ полученных ВАХ в рамках инжекционной модели позволил провести оценки концентрации собственных носителей заряда и подвижность носителей заряда. Было установлено, что при расположении границы раздела по середине образца, подвижность максимальная, а концентрация и высота потенцилального барьера минимальные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Салихов Р. Б. и др.* Свойства транспортного слоя, сформированного на границе раздела двух полимерных пленок //Журнал технической физики. 2009. Т. 79. №. 4. С. 131-134.

2. *Лежнев С. К. и др.* Электролюминесценция полимерной пленки, содержащей границу раздела полимер/полимер //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2019. Т. 110. №. 7. С. 437-442.

3. *Никитенко В. Р., Тамеев А. Р., Ванников А. В.* Механизм металлической проводимости вдоль границы раздела органических диэлектриков //Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. №. 2. С. 223-229.

****

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Коморников В.А.[1], Тимаков И.С.[1], Гребенев В.В.[1], Зайнуллин О.Б.[1], Селезнева Е.В.[1], Макарова И.П.[1]

[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

v.a.kom@mail.ru

COMPOSITE MATERIALS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANES OF FUEL ELEMENTS

В докладе отображены основные результаты получения и исследования протонпроводящих композитных материалов на основе кислых солей цезия. Изложены методики препаративного синтеза композитов с применением армирующих компонентов разных типов: неорганического ($AlPO_4$) и кремнийорганического ($[R_2SiO]_n$). Показано влияние природы армирующего компонента на наблюдаемые функциональные свойства композитных материалов. Показана принципиальная применимость полученных результатов для практического применения в топливных элементах.

The report displays the main results of obtain and study of proton-conducting composite materials based on cesium acid salts. The methods of preparative synthesis of composites using reinforcing components of various types are described: inorganic ($AlPO_4$) and organosilicon ($[R_2SiO]_n$). The influence of the nature of the reinforcing component on the observed functional properties of composite materials is shown. The principal applicability of the results for practical application in fuel cells is shown.

Перспективными для разработки топливных элементов на водороде (водородная энергетика) материалами являются соединения семейства с общей формулой $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}\cdot yH_2O$ (M=K, Rb, Cs, NH_4; $XO_4 = SO_4$, SeO_4, HPO_4). Одним из уникальных свойств кристаллов этого семейства, названного суперпротониками, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре, проявляющаяся вследствие фазового перехода. Причем суперпротонная проводимость в них связана только со структурными особенностями данных соединений и не зависит от влажности, дефектов реальной структуры или влияния легирующих добавок.

Нетривиальной технической задачей является применение кристаллов-суперпротоников в виде тонкой мембраны водородно-воздушного топливного элемента. Решение этой задачи обеспечивается применением специальной методики препаративного синтеза композитных материалов.

Были синтезированы композитные материалы с армирующими компонентами двух типов.

Неорганический армирующий компонент представлен в материалах $x Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)+(1-x)AlPO_4$ и $x Cs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4+(1-x)AlPO_4$ в виде полиалюмофосфатной добавки. Синтез данных материалов выполняется в водной среде и обеспечивает высокую гомогенизацию распределения компонентов композитного материала по объему. Помимо этого, вариативность параметров методики синтеза позволяет регулировать конечные свойства материала в широких пределах.

Кремнийорганический армирующий компонент использовался в материалах $x Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)+(1-x)[R_2SiO]_n$ и $x Cs_6(HSO_4)_3(H_2PO_4)_4+(1-x)[R_2SiO]_n$ в виде силиконов. В случае силиконовой армирующей добавки синтез необходимо проводить в неводной (ацетон, октан, диметилформамид) или водно-органической среде.

В результате сравнительного исследования свойств полученных композитных материалов установлено, что существенное влияние на наблюдаемые свойства оказывает межфазная граница между компонентами материала, а также характер пространственного распределения последней.

Для проведения испытаний функциональных возможностей синтезированных композитных материалов была спроектирована и создана оригинальная водородно-воздушная топливная ячейка. Проведенные испытания в водородной атмосфере выявили принципиальную применимость как самих композиционных материалов, так и методики их получения для водородной энергетики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-20050. В работе использовано оборудование ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

****

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАРБИДИЗАЦИИ ПОД НАТЯЖЕНИЕМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСКЕРНОВЫХ SiC- ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОСИЛАНА

Королёв А.П., Жигалов Д.В., Щербакова Г.И., Воробьёв А.А.

ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

korolev@eos.su

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT CONDITIONS UNDER TENSION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CORELESS SiC- FIBERS BASED ON POLYCARBOSILANE

Механические свойства бескерновых карбидокремниевых волокон (БККВ), полученных из расплава поликарбосилана, отличаются в зависимости от условий формования и последующей термообработки. Бездефектное, безобрывное формование волокна не гарантирует высоких показателей механических свойств конечного изделия, так как является первым из трех этапов получения БККВ: формование, отверждение (перевод в неплавкое состояние), карбидизация (высокотемпературная обработка). Несмотря на то, что разрабатываются составы и способы, минимизирующие попадание кислорода в структуру волокна, это не может гарантировать отсутствие разупрочняющих факторов на стадии высокотемпературной термообработки (карбидизации). Определены параметры карбидизации отвержденных полимерных волокон, влияющие на структуру и свойства БККВ: скорость нагрева, среда обработки, натяжение при термообработке. В результате проведенных экспериментов выявлена определенная закономерность в улучшении (в среднем на 15%) основных свойств керамических SiC- волокон.

Основным методом получения бескерновых карбидокремниевых волокон является метод расплавного формования органических или металлоорганических полимерных прекурсоров с последующим отверждением и карбидизацией (пиролизом). Однако процесс пиролиза имеет ряд недостатков, среди которых значительная усадка и потеря веса, вызванная выделением различных органических и неорганических соединений и частиц, таких как H_2, CO_2, SiO, и пр. Именно выше перечисленные факторы неблагоприятно сказываются на механических свойствах БККВ, поскольку приводят к образованию многочисленных дефектов и разупрочнению элементарных волокон. Кроме того, чем больше усадка, тем больше внутренних дефектов и напряжений. Однако это приводит к увеличению плотности волокна,

В результате проведенного исследования были получены следующие данные:

- Прочность волокон и модуль упругости увеличиваются на 15%
- Коэффициент вариации уменьшается в среднем на 35 %
- Диаметр уменьшается на 5%
- При увеличении температуры до 500-550 °C нить удлиняется на 4-5%
- При увеличении температуры с 550 °C до 1200 °C нить даёт усадку на 20 % относительно начальной длины.
- Сохранение линейной формы.

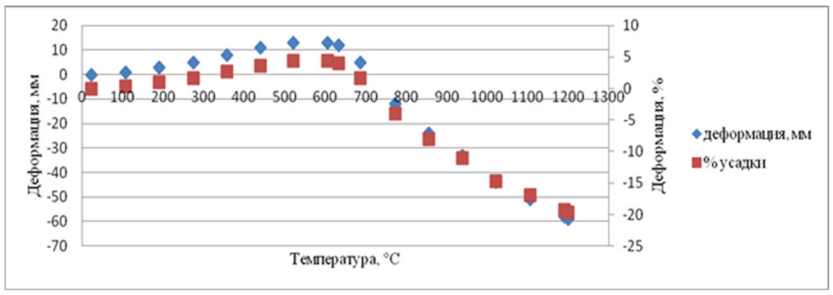


Рисунок 1 – Результаты карбидизации при 1200 °С под напряжением отвержденных ПКС волокон.

****

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ А-26 ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ СТАЦИОНАРНОГО ПОТОКА ТЕПЛА

Кулагин В. В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

MODERNIZATION OF THE A-26 EXPERIMENTAL PLANT FOR MEASURING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MATERIALS BY THE METHOD OF STATIONARY HEAT FLOW

Kulagin V. V.

A description of the existing experimental plant A-26 to determine thermal conductivity of the materials is conduct and its main disadvantages are list. Modernization of the existing experimental plant is implemented in order to increase the limits of measurement thermal conductivity coefficient, as well as to be able to measure specific heat materials.

Проведено описание существующей установки А-26 для определения теплопроводности материалов, перечислены ее основные недостатки. Реализована модернизация существующей установки, с целью повышения пределов измерения коэффициента теплопроводности, а также возможности измерения удельной теплоемкости материалов.

В настоящее время ведется активное внедрение композиционных материалов в ракетно-космическую технику. По мере развития технологий, такие материалы применяют для всё более и более ответственных элементов конструкций. В частности, используют композиты на основе высокотеплопроводных углепластиков для изготовления ферменных конструкций, элементов рефлекторов, обшивок трехслойных панелей и т.д.

В условиях вывода ракетно-космической техники в околоземное пространство и его эксплуатации в космосе возникает множество нагрузок, в частности теплового характера. Такие нагрузки могут негативно сказаться на работе композиционных материалов, так, например большая неравномерность температурного поля приводит к деформациям конструкции. Вследствие этого необходимо контролировать теплофизические характеристики используемых материалов. Одними из основных таких характеристик являются коэффициент теплопроводности и удельная теплоемкость, определение которых происходит в лабораторных условия на специальных образцах при проектировании элементов конструкций.

Для измерения теплопроводности композиционных материалов при 50°С (323 К) используется прибор А-26, реализующий стационарный относительный метод осевого теплового потока, заключающийся в сравнительном измерении термического сопротивления образца, находящегося между нагревателем и эталоном, в соответствии с методикой выполнения измерений теплопроводности углеродных материалов МВИ № 7443-1-85. Данная методика предназначена для определения теплопроводности углеродных и других твёрдых полимерных материалов в диапазоне значений $\lambda = 0{,}2 \div 130$ Вт/(м·К) при температуре 323 К (50°С). Методика распространяется на измерения, проводимые в лабораторных условиях.

В данной работе произведена модернизация существующей установки А-26 для измерения теплопроводности, эксплуатирующейся в АО «Композит», г. Королёв, с целью увеличения диапазона измерения, который составляет не более 130 Вт/(м·К).

Также, предложен и реализован метод определения удельной теплоемкости образцов на модернизированной установки. Данный метод работает за счет переходного режима нагрева образца с эталоном и позволяет проводить два типа измерений на образцах одного вида за один цикл эксперимента.

****

СОЗДАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Конушкин С.В., Царева А.М., Сергиенко К.В., Баикин А.С., Колмакова А.А., Каплан М.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

nacakina@mail.ru

CREATION OF FUNCTIONAL SURFACE LAYERS BY THE METHOD OF MAGNETRON SPRAYING

Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Novikova D.A., Popova A.D., Konushkin S.V., Tsareva A.M., Sergienko K.V., Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kaplan M.A., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G.

The aim of this work is to study the laws of the formation of surface monolayers of titanium and tantalum on titanium nickelide by magnetron sputtering. With an increase in time, spraying power, and a decrease in the sputtering distance, the thickness of the metal surface layer increases nonlinearly, but from a certain moment there is either a slight increase or the absence of a change in the transition and surface layers, a greater consumption of the target, and the likelihood of contamination of the coating surface increases.

Уже невозможно представить области медицины, в которых не использовались бы функциональные материалы. Создаются различные эндопротезы, стенты, имплантанты, требующие особое внимание к процессам биосовместимости [1]. Эти задачи могут быть решены с помощью нанесения специальных функциональных покрытий. Вакуумные технологии являются одними из перспективных методов получения покрытий. Явным преимуществом обладает метод магнетронного распыления в связи с высокой производительностью и универсальностью, равномерностью нанесения и чистотой получаемых покрытий [2]. Большое влияние на качество получаемых слоев оказывают параметры процесса, такие как время распыления, дистанция между распыляемой мишенью и подложкой, мощностью процесса. Поэтому необходимо понимание закономерностей формирования поверхностных слоев при варьируемых условиях процесса, что позволит прогнозировать получаемые результаты и наносить более сложные композиции.

Далеко не все металлы пригодны для применения в медицинской сфере по ряду причин. Применение титана и тантала в качестве материалов, формирующих поверхностный слой, обеспечивает прочность, коррозионную стойкость, износостойкость функционального покрытия, а главное – совершенную нейтральность в биологическом отношении [3].

Целью данной работы является исследование закономерностей формирования поверхностных монослоев титана и тантала на никелиде титана методом магнетронного распыления.

Создание функциональных покрытий проводилось на установке BYKY Multi tool TORR International — многофункциональной системе высокого вакуума с использованием магнетронного распыления в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлениях ~ 0.4 и $4x10^{-4}$ Па. При получении поверхностных слоев варьировались следующие параметры процесса:

- мощность напыления (I ≈ 370 – 1100 мА, U ~ 360 – 700 В),
- время распыления t = 5 – 120 мин,
- дистанция напыления (расстояние от распыляемой мишени до поверхности подложки) 100 – 250 мм.

Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F.

Послойный элементный состав, полученных функциональных покрытий, представляет собой: «оксидный слой – поверхностный слой – переходный слой– основа». Толщина поверхностного слоя при времени напылении 30 мин, мощности 70% и дистанции напыления 150 мм не превышает 1 мкм.

С увеличением времени, мощности распыления и уменьшением дистанции напыления толщина металлического поверхностного слоя нелинейно возрастает, но с определенного момента наблюдается либо незначительный рост, либо отсутствие изменения переходного и поверхностного слоев. Также с определенного этапа наблюдается больший расход мишени и увеличивается вероятность загрязнения поверхности покрытия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 19-08-00642 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гюнтер В.Э.* Искусственные материалы и проблемы их биосовместимости с тканями организма. // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. Томск. 2007, С. 4-12.

2. *Кузьмичев А.И.* Магнетронные распылительные системы. // Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс. 2008. 244 с.

3. *Шишкин А.* Металлы и их свойства. // Зубной техник. 2005. № 3. С. 16-17.

****

РАЗРАБОТКА ТЕМПЕРАТУРНО-СКОРОСТНЫХ РЕЖИМОВ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ ЖАРОПРОЧНОЙ БРОНЗЫ БРХ08-Ш ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАГОТОВОК ВНУТРЕННИХ СТЕНОК ПАЯНО-СВАРНЫХ УЗЛОВ ЖРД

Недашковский К.И.[1], Галеев Р.М.[2], Валиахметов О.Р.[2], Зайцев М.В.[1], Абдрахманов Д.Р.[1]

[1] АО «НПО «Энергомаш», Химки, Россия;

[2] Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, Россия

energo@npoem.ru, imsp@imsp.ru

HOT DEFORMATION REGIMES DEVELOPMENT FOR HEAT RESISTANT BRCR08 BRONZE AS APPLIED TO LPRE BRAZING-WELDED ASSEMBLIES INNER WALLS BLANKS MANUFACTURING

The Article presents the results of investigations on the development of hot deformation isothermal regimes of heat resistant BrCr08 bronze to obtain fine-grained structure forgings, required for the consequent cold extraction. The performed investigations and experimental works, concerning approbation of isothermal forging, multi-operational cold extraction, brazing and quality certification, have demonstrate the means to manufacture inner walls blanks for braze-welded assemblies of LPREs out of BrCr08 heat resistant volumetric bronze forgings instead of sheets utilization.

Жаропрочная бронза БрХ08-Ш широко применяется в качестве внутренних стенок паяно-сварных узлов ЖРД. На данный момент заготовки деталей из сплава БрХ08-Ш изготавливаются многооперационной холодной штамповкой из толстого листа с максимальными габаритами 13х2000х2000 мм. В связи с прекращением производства листов из бронзы БрХ08-Ш на заводе «Красный Выборжец», представлял интерес апробировать альтернативный вариант изготовления заготовок для последующей многооперационной холодной вытяжки из штамповок, взамен традиционных листов.

В данной работе приведены результаты исследования и разработка режимов горячей изотермической деформации жаропрочной бронзы БрХ08-Ш для получения штамповки с мелкозернистой структурой для последующей холодной вытяжки.

В качестве исходного материала использовались слитки из бронзы БрХ08 и прессованные прутки из бронзы БрХ08-Ш.

Исследована структура слитка из бронзы БрХ08, выявлена неоднородность микроструктуры, в центральном продольном направлении размеры зерен варьируются в пределах от 200 мкм до нескольких миллиметров.

Проведены испытания на одноосное сжатие образцов, вырезанных из средней части слитка, при температурах 800÷900°С, с начальной скоростью деформации $1{,}5x10^{-3}$ и $1{,}5x10^{-4}$ $с^{1}$. Металлографическими и электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что процесс горячей деформации сопровождается развитием динамической рекристаллизации, приводящей к измельчению исходной крупнозернистой структуры слитка.

После горячей деформации сжатием на 50% исходные зерна вытягиваются в направлении течения металла, вблизи их границ, в результате развития динамической рекристаллизации, формируются равноосные зерна значительно меньших размеров. Размеры динамически рекристаллизованных зерен варьируются от 7 до 50 мкм – при деформации при 900°С, размеры зерен составляет около 25 мкм, с понижением температуры до 800°С размер уменьшается до 15 мкм. Объемная доля структуры деформированного материала, занятого рекристаллизованными зернами, не превышает 30%.

Исследована микроструктура прессованного прутка Ø200мм из жаропрочной бронзы БрХ08-Ш в состоянии поставки. Выявлено, что структура прутка крупнозернистая, с наличием равноосных зерен меди величиной до 131 мкм, с непрерывными строчечными выделениями хрома величиной 3-7 мкм внутри зерен и вблизи границ зерен.

Заготовку прессованного прутка размером Ø200х100 мм деформировали методом изотермической ковки [1, 2] в три этапа при температурах 700÷800°С, до диаметра 100 мм, с последующей вытяжкой до диаметра 75 мм при температуре 700°С и 650°С. В полученных билетах микроструктура равноосная, со средним размером зерна 18 мкм и 15 мкм, соответственно температуре последней вытяжки. Механические испытания деформированных билетов из бронзы БрХ08-Ш с мелкозернистой структурой показали, что при повышении температуры испытания с 20 до 650°С прочность снижается в 4 раза, при незначительном изменении пластичности, что позволяет изготавливать штамповки, в том числе по схеме обратного выдавливания.

Из заготовок исходного прутка размерами Ø200х320мм всесторонней изотермической ковкой были получены шайбы с мелкозернистой структурой, а затем, обратным выдавливанием, 3 штамповки.

Штамповки механически обработали в геометрические размеры, соответствующие размерам заготовки после первого перехода холодной вытяжки из листа. По результатам отработки многооперационной холодной вытяжки, с промежуточными термообработками, была получена заготовка внутренней стенки паяно-сварного узла ЖРД. После фрезерования годная деталь была спаяна с наружной стальной стенкой, и успешно прошла испытания на герметичность паяного соединения.

Таким образом, проведенные исследования и экспериментальные работы показали возможность изготовления заготовок внутренних стенок паяно-сварных узлов ЖРД из горячих объемных штамповок из жаропрочной бронзы БрХ08-Ш, вместо листов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мулюков Р.Р.* Развитие принципов получения и исследование объемных наноструктурных материалов в ИПСМ РАН. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2 (7-8). С. 38-53.

2. *Кайбышев О.А., Салищев Г.А., Галеев Р.М., Лутфуллин Р.Я., Валиахметов О.Р.* Способ обработки титановых сплавов. // Патент РФ №2134308.

****

МОДИФИКАЦИЯ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ГИДРОКСАМИДОМ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ С АКРИЛАТНЫМИ МОНОМЕРАМИ ПРИ СОЗДАНИИ ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Немерюк А.М.[1], Соколов П. С.[1] Комиссаренко Д.А[1]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» ИРЕА, Москва, Россия

amnamnl@mail.ru

MODIFICATION OF PARTICLES OF ZIRCONIUM DIOXIDE OLEIC ACID HYDROXAMIDE TO ENSURE COMPATIBILITY WITH ACRYLATE MONOMERS FOR PHOTO-CURABLE COMPOSITIONS

Nemeryuk A.M., Sokolov P.S., Komissarenko D.A.

To ensure the compatibility of zirconia with acrylate monomers, zirconia is preliminarily modified. Surface modification of zirconia helps to reduce or prevent agglomeration of its particles, which leads to increased compatibility of zirconia particles with an organic matrix. It is also known that a pronounced ability to bind to the surface of oxide particles, including particles of zirconium dioxide, is exhibited by nitrogen-containing derivatives of organic acids, known for their high complexability, for example, derivatives of hydroxamic acids, in particular hydroxamides. A method has been developed for surface modification of zirconia particles with sizes from 10 nm to 1 μm, which consists in processing a suspension of zirconia in an organic solvent with oleic acid hydroxamide. On the basis of modified particles of zirconium dioxide, photocurable compositions were prepared that are used in additive technologies.

Разработан метод модификации диоксида циркония, как химически чистого, так и стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, осуществляемой с применением в качестве модификаторов производных гидроксамовой кислоты, в результате которой получается продукт, который может применяться для изготовления фотоотверждаемых композиций на основе акрилатных мономеров, предназначенных для формования керамических изделий методом трехмерной печати.

Для обеспечения совместимости диоксида циркония с акрилатными мономерами, диоксид циркония предварительно подвергают модификации. Поверхностная модификация диоксида циркония способствует уменьшению или предотвращению агломерации его частиц, что приводит к усилению совместимости частиц диоксида циркония с органической матрицей.

Для модификации поверхности частиц диоксида циркония применяются различные соединения. Известно, что в качестве поверхностных модификаторов наноструктурированного диоксида циркония применяется широкий класс органических соединений, содержащих как различные полярные группы, например гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы, эпоксидные, так и неполярные группы, например алкильные, арильные, гетероарильные, а также их комбинации.

Известно также, что выраженную способность связываться с поверхностью оксидных частиц, в том числе частиц диоксида циркония, проявляют азотсодержащие производные органических кислот, известные своей высокой способностью к комплексообразованию, например, производные гидроксамовых кислот, в частности гидроксамиды[1,2].

Использование гидроксамида олеиновой кислоты обусловлено доступностью исходного сырья – олеиновой кислоты и наличием в составе молекулы модификатора непредельной связи, способной к сополимеризации с акриловым мономером.

Особенностью предлагаемого способа является также применение в процессе его осуществления ультразвуковой обработки, совмещенной с процессом упаривания растворителя. Как было установлено, это препятствует агрегации частиц диоксида циркония и способствует равномерному распределению гидроксамида олеиновой кислоты при изменении концентрации его раствора, обусловленное упариванием растворителя.

На эффективность процесса существенно влияют и выбранные временные и температурные режимы, а также среда, в которой проводится процесс модификации. В качестве среды используются легколетучие органические апротонные растворители, имеющие температуру кипения при атмосферном давлении не выше 100 ºС.

Разработанный метод позволяет отказаться от процедуры центрифугирования при получении модифицированных частиц диоксида циркония, а так же дополнительных операций по удалению избытка модифицирующего агента, так как его присутствие не оказывает негативного влияния на свойства фотоотверждаемых акрилатных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0040 от 2 9 сентября 2016 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RF MEFI62516X0040.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Folkers J.P., Gorman C.B., Laibinis P.E., Buchholz S., Whitesides G.M.* Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxides of metals. // Langmuir. 1995, V.11. N. 3. P. 813-824.

2. *Rebuttini V., Pucci A., Arosio P., Bai X., Locatelli Erica, Pinna N., Lascialfari A., Franchini M.C.* Zirconia-doped nanoparticles: Organic coating, polymeric entrapment and application as dual-imaging agents. // Journal of Materials Chemistry B. 2013. V.1. P. 919-923.

****

МНОГОФИЛАМЕНТНОЕ РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР НА БАЗЕ НАНОКОМПОЗИТА $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$

Николаев С.Н.[1], Мартышов М.Н.[2], Ситников А.В.[1,3], Емельянов А.В.[1,4], Миннеханов А.А.[1], Никируй К.Э.[1], Черноглазов К.Ю.[1], Демин В.А.[1], Веденеев А.С.[5], Форш П.А.[1], Рыльков В.В.[1,5]

[1] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182

[2] Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[3] Воронежский Государственный Технический Университет, Воронеж, Россия

[4] Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

[5] Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

niklser@list.ru, Nikolaev_SN@nrcki.ru

MULTIFILAMENTARY RESISTIVE SWITCHING OF MEMRISTIVE STRUCTURES BASED ON $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ NANOCOMPOSITE

Nikolaev S.N. , Martyshov M.N. , Sitnikov A.V. , Emelyanov A.V. , Minnekhanov A.A. , Nikiruy K.E. , Chernoglazov K.Yu. , Demin V.A. , Vedeneev A.S., Forsh P.A. , Rylkov V.V.

Resistive and capacitive switching in capacitor metal/nanocomposite/metal structures based on $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ nanocomposite (NC) fabricated by ion-beam sputtering with metal content $x \approx 8$–20 at. % is studied. The peculiarity of the structure synthesis was the use of increased oxygen content ($\approx 2\cdot10^{-5}$ Torr) at the initial stage of the NC growth. The NC films, along with metal nanogranules of 3-6 nm in size, contained a large number of dispersed Co (Fe) atoms (up to ~10^{22} cm^{-3}). Measurements were performed both in DC and AC (frequency range 5–13 MHz) regimes. When switching structures from high-resistance (R_{off}) to low-resistance (R_{on}) state, the effect of a strong increase in their capacity was found, which reaches 8 times at $x \approx 15$ at. % when the resistance ratio $R_{off}/R_{on} \approx 40$. The effect is explained by the synergetic combination of the multifilamentary character of resistive switching and structural features of the samples associated, in particular, with the formation of high-resistance and strongly polarizable $LiNbO_3$ layer near the bottom electrode of the structures. The formation of numerous RS channels at the "light" electroforming stage is confirmed by SQUID magnetic measurements.

Введение

Мемристоры (резисторы с памятью) являются перспективными элементами при построении нового типа энергонезависимой памяти типа RRAM и нейроморфных вычислительных систем (НВС), поскольку обладают малым энергопотреблением при записи/считывании информации, многоуровневым характером резистивного переключения (РП) и потому способны эмулировать ключевые элементы НВС – синапсы [1].

Эффекты РП обычно наблюдают в структурах металл/оксид/металл (МОМ), в которых они обусловлены процессами формирования (разрушения) проводящих филаментов при электромиграции вакансий кислорода или катионов металлов. Последние в значительной степени носят случайный характер, что является одной из основных причин деградации свойств МОМ мемристоров при циклических РП [1]. В наших недавних исследованиях магнитных структур металл/нанокомпозит/металл (М/НК/М) на основе НК $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ наблюдался эффект РП с отношением сопротивлений в высокоомном (HRS) и низкоомном (LRS) состояниях $R_{OFF}/R_{ON} \sim 100$ при некотором оптимальном значении $x = x_{опт} \approx$ 11-15 ат.% ниже порога перколяции НК [2, 3]. Эффект хорошо воспроизводился при числе циклов РП $>10^5$ и не зависел от типа контактов. Синтезированные М/НК/М структуры обладали также высокой степенью пластичности (плавным характером задания резистивного состояния в окне R_{ON}-R_{OFF}), что позволило эмулировать важные свойства биологических синапсов [4, 5]. Однако, детали механизма РП остались невыясненными. С этой целью мы выполнили дополнительные исследования поведения емкости структур при РП, а также сопротивления и намагниченности в широком диапазоне температур. *Образцы и результаты эксперимента*

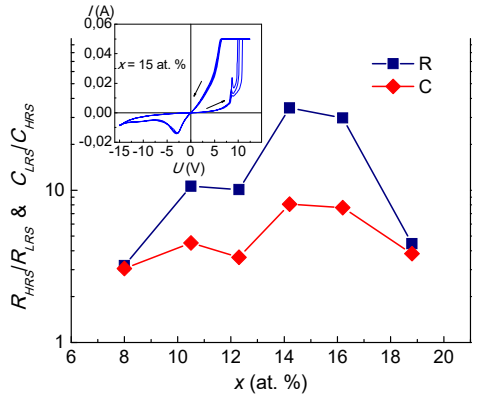


Рис. 1. Зависимость относительного изменения сопротивления и емкости М/НК/М структуры в процессе РП между HRS и LRS от содержания металла, измеренные на частоте 1 кГц. На вставке – ВАХ структуры с оптимальным содержанием металла $x_{opt} \approx 15$ ат. % (стрелками показано направление сканирования по напряжению).

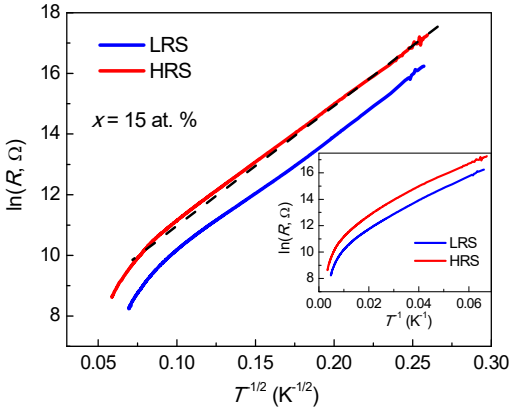


Рис. 2. Зависимости $R(T)$ для двух различных резистивных состояний в координатах ln$R$ от $(1/T)^{1/2}$. На вставке - зависимость ln$R$ как функция $1/T$.

Структуры $M/(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ были синтезированы методом ионно-лучевого распыления оригинальной составной мишени, позволяющей в едином цикле формировать НК различного состава x = 6 - 50 ат. %. Осаждение НК на начальном этапе производилось в режиме заданного потока кислорода при высоком парциальном его давлении $P_{O2} \approx 2.5\cdot10^{-5}$ Торр в течение ≈10 мин, после чего поток O_2 уменьшался.

Дальнейшее осаждение осуществлялось в течение ≈120 мин при $P_{O2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ Торр (значения P_{O2} приведены для предельного вакуума в камере $P \approx 5 \cdot 10^{-6}$ Торр). Структурные исследования методами высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что в результате такой процедуры у нижнего электрода формируется развитая оксидная прослойка из аморфного $LiNbO_3$ толщиной 15-18 нм. Из измерений намагниченности было установлено, что значительная часть атомов металла находится в матрице в виде диспергированных магнитных ионов Fe^{2+} и Co^{2+} (до ~$3 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$) [1]. При этом в результате РП заметная часть ионов (~2 об.%) переходит в ферромагнитное состояние (в гранулы).

Емкость структур изучалась с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в диапазоне частот f от 5 Гц до 13 МГц при амплитуде переменного сигнала 50 мВ. Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) М/НК/М структур и их температурной зависимости проводимости выполнялись с помощью четырехканального источника-измерителя PXIe-4140 (National Instruments) на аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech) и вакуумированной вставки, погружаемой в гелиевый сосуд Дьюара, соотвественно.

На рис. 1 показаны зависимости относительного изменения емкости C и сопротивления R при РП структуры из HRS в LRS состояние от содержания металлической фазы. Видно, что емкость увеличивается при РП. При этом наблюдается хорошая корреляция в поведении C_{LRS}/C_{HRS} и R_{HRS}/R_{LRS} от x. Максимальное изменение C, достигающее 8, также как и максимальное изменение R (около 40), наблюдается ниже порога перколяции для структур с $x \approx$ 14-16 ат. % (рис. 1).

На рис.2. показаны температурные зависимости структуры в низкоомном и высокоомном состояниях. Видно, что в широком диапазоне температур (15-120 К) они описываются законом $\ln R \sim (T_0/T)^{1/2}$, характерным для систем с прыжковой проводимостью. Это указывает на отсутствие металлических проводящих цепочек в низкоомном состоянии. Полученное высокое значение $T_0 \approx$ 1400 K очевидно обусловлено высокой плотностью состояний ловушек в оксиде и сильной локализацией на них электронов.

Предложена качественная модель РП структур, в рамках которой обнаруженные эффекты объясняются формированием высокоомной, сильно поляризуемой оксидной прослойки у нижнего электрода, и многофиламентным характером РП.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 16-19-10233 в части синтеза образцов и исследований их намагниченности и грантов РФФИ (№№ 19-07-00471, 19-07-00738, 19-29-03022, 18-37-20014, 18-07-00756, 18-29-19047) в части исследования элетрофизических свойств мемристивных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Wang Z., Wu H., Burr G.et al. //* Nat. Rev. Mater. 2020. N. 5. P. 173-195.
2. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А. и др.* // ЖЭТФ. 2018. N. 153. 424.
3. *Леванов В.А., Емельянов А.В., Демин В.А. и др.* // РЭ. 2018. N. 63. P. 489-494.
4. *Nikiruy K.E., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al.* // AIP Advances. 2019. N. 9. 065116.
5. *Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Serenko A.V.et al.* // Nanotechnology. 2020. N. 31. 045201.

****

РАЗРУШЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА

Опарина И.Б.

Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук, Москва, Россия
ibo@imet.ac.ru

FRACTURE OF A SOLIDS SHEARED UNDER PRESSURE

Реологический взрыв твердых тел – специфический вид разрушения твердых тел под действием высоких давлений и больших сдвиговых деформаций. При взрыве происходит переход энергии сжатия вещества в кинетическую энергию взрывающегося материала. Спусковым механизмом служит распад высокоэнергетических кластеров, возникающих в материале при пластической деформации под давлением, сообщающем энергию, превышающую энергию межатомной и межмолекулярной связей.

Взрывы сами по себе не представляют интереса с позиций материаловедения, однако играют важную роль в прогнозировании сейсмических явлений, событий в вулканологии и других разных процессов, связанных с земной корой.

Изучение физической природы взрыва твердого тела под давлением и сопутствующих этому явлению преобразований послужит основой для создания технологий обработки давлением. Возникающие при реологическом взрыве порошки, обладают специфическими свойствами, такими, как высокая реакционная способность и узкий диапазон размеров частиц могут служить основой для получения новых материалов.

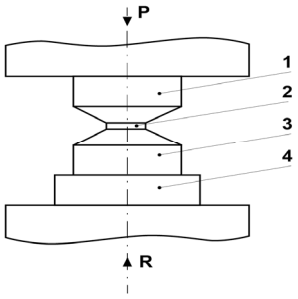


Рис. 1. Схема установки: 1 - верхняя наковальня, 2 - образец, 3 – нижняя наковальня, 4 - вал редуктора

Исследования проводились на стотонном гидравлическом прессе, на наковальнях Бриджмена (рис. 1). Одна из наковален крепилась на плите пресса, другая на валу механического редуктора, установленного на другой плите пресса. Редуктор позволял вращать наковальню вокруг центральной оси обеих наковален. Наковальни изготавливались из легированной стали твердостью HRC60 или из карбида вольфрама с 20 % кобальта.

Объектом исследований служили различные поликристаллические диэлектрики, такие как $CaCO_3$, соли борной кислоты, мел.

В процессе эксперимента фиксировали излучение с помощью высокочувствительного сцинтилляционный детектора. Излучение, которое возникало в момент взрыва, было электромагнитным и имело верхний энергетический порог 10-12 кэВ. Количество зарегистрированных частиц зависело от энергии: оно быстро уменьшалась выше этого порога и увеличивалась ниже его.

Установлены следующие закономерности:

– взрыв происходит только выше определенного уровня давления, ниже которого, взрыв никогда не происходил независимо от величины деформации.

– величина деформации, необходимая для взрыва, связана с уровнем давления.

– если материал подвергался деформации меньше необходимой для взрыва, то он находился в таком метастабильном состоянии неопределенно долгое время, но при снижении давления взрывался.

– наковальни имели характерные виды повреждений.

– реологический взрыв сопровождается жестким излучением, которое наблюдается во время и после взрыва.

– возникновение жесткого излучения при взрыве является следствием столкновений высокоскоростных продуктов взрыва с молекулами воздуха.

Работа выполнена в рамках госзадания №075-00947-20-00.

****

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ СПЛАВОВ НИОБИЙ–ВАНАДИЙ С УПРОЧНЕНИЕМ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ

Прохоров Д.В., Коржов В.П.

Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

prohorov@issp.ac.ru

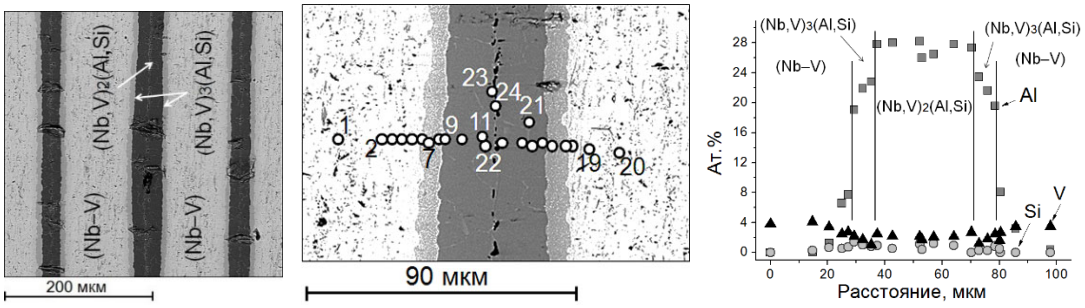
LAYERED COMPOSITES OF NIOBIUM-VANADIUM ALLOYS WITH STRENGTHENING OF ALUMINUM INTERMETALLIC COMPOUNDS

The effect of vanadium on the structure and heat resistance of niobium-based layered composites with hardening by intermetallic compounds with aluminum is studied. Composites were prepared by the solid-phase method in the process of diffusion welding of multilayer (Nb–V)/Al packets collected from

aluminum foils and Nb–V alloys. Mechanical tests of layered composites for short-term strength showed a monotonic increase in strength with an increase (5, 10, and 15 at.%) of the vanadium content in the Nb–V alloy, both at room temperature and at 1100–1300ºC. A composite of Nb–15V alloy had the highest strength values equal to ~1200 and ~390 *MPa*, respectively, at 20 and 1300ºC and the ductile-plastic nature of fracture.

Представлены микроструктура и характеристики жаропрочности слоистых композитов из сплавов Nb–V и интерметаллических соединений с алюминием. Композиты получали диффузионной сваркой под давлением многослойных пакетов, представлявших чередование фольг из сплавов ниобия с 5, 10 и 15 ат.%V толщиной 0.15 *мм* и Al-фольг толщиной 12 *мкм*. Формирование слоистой структуры композитов осуществлялось в атмосфере CO при давлении не ниже 10^{-4} *мм рт. ст.* по режиму: 500°C, 1 *ч* под давлением 4.1 *МПа* + 1700°C, 30 *мин*, 30.6 *МПа*. После сварки пакеты имели размеры 35 × 20 × 2 *мм*.

Структура поперечного сечения композита (Nb–5V)/Al и его диффузионной зоны между сплавом и алюминием с результатами ее локального рентгеновского спектрального анализа (РСА) после сварки приведены на рис. 1. Диффузионная зона композита состояла из слоя толщиной ~35 *мкм* интерметаллического соединения $(Nb,V)_2(Al,Si)$ и 2-х более тонких, 4–6 *мкм*, слоев соединения $(Nb,V)_3(Al,Si)$. В обоих соединениях определялся кремний ~1 ат.%. В $(Nb,V)_2(Al,Si)$ и $(Nb,V)_3(Al,Si)$ ванадий присутствовал в количествах 2–2.5 и ~1 ат.% соответственно. В слоях (Nb–V)-сплава ванадия было 4 ат.%.



а *б* *в*

Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения композита из сплава ниобия с 5 ат.%V (*а*), микроструктура зоны взаимодействия между сплавом и алюминием с точками локального рентгеновского спектрального анализа (*б*) и его концентрационные зависимости (*в*)

Из данных ЛРС-анализа следовало, что ванадий в интерметаллических слоях Nb_3Al и Nb_2Al растворялся в значимо различных количествах соответственно:

– 0.5 и 1.0 – в композите Nb5V/Al при его содержании в сплаве, равном 4 ат.%;

– 3.5 и 5.0 – в композите Nb10V/Al при содержании его в сплаве, равном 8 ат.%.

В композите Nb15V/Al присутствовал только слой соединения $(Nb,V)_3(Al,Si)$ с 8 ат.% ванадия при содержании его в сплаве, равном ~12 ат.%.

Прочностные испытания на изгиб. Зависимость кратковременной прочности композитов от температуры испытания в интервале от комнатной до 1300ºC представлены на рис. 2. Прочность композитов в зависимости от содержания ванадия в сплава Nb–V показала монотонный рост от 660 до ~1215 *МПа* как при комнатной температуре, так и при 1300ºC – от ~265 до 390 *МПа*.

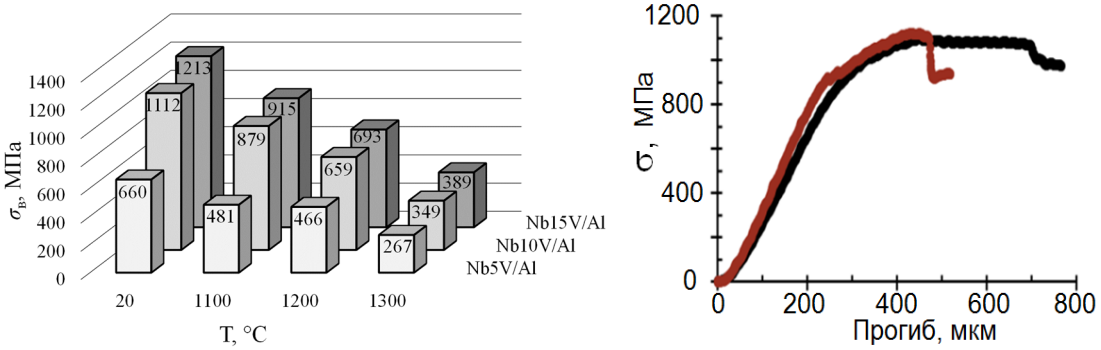
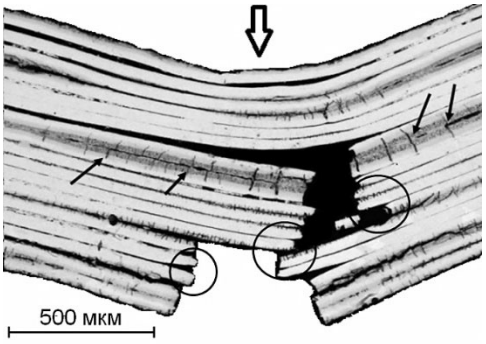


Рис. 2. Зависимость средних значений кратковременной прочности σ_B на 3-точечный изгиб от температуры испытания и содержания ванадия

Рис. 3. Кривые испытаний при комнатной температуре композита Nb10V/Al

Испытания на изгиб при комнатной температуре показали вязко-пластичный характер разрушения (рис. 3). Нагрузка прикладывалась перпендикулярно слоям. Максимум на кривых нагрузка-перемещение соответствовал прогибу без разрушения 400 *мкм*. Далее образцы изгибались до прогиба, равного 700–800 *мкм*, не разрушаясь.



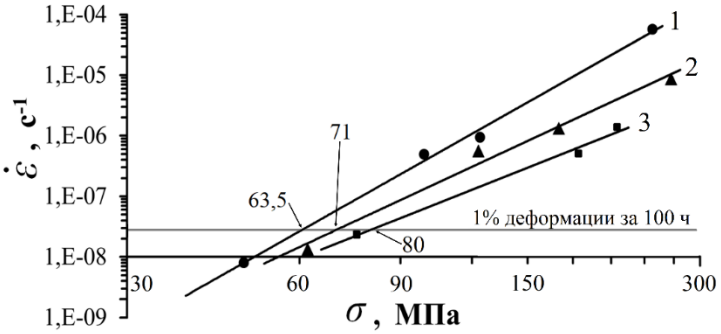


Рис. 4. Характер разрушения исследуемых слоистых композитов при комнатной температуре
Рис. 5. Зависимости скорости деформации ползучести от напряжения для композитов Nb5V/Al (1), Nb10V/Al (2) и Nb15V/Al (3) при температуре 1300ºС

Разрушение композитов характеризовалось «расслойным» механизмом. Расслоения наблюдались вдоль хрупких интерметаллидных составляющих образца, как менее трещиностойких структурных элементов в композите (рис. 4). Стрелками показаны также короткие поперечные трещины в интерметаллидных слоях. При разрушении отдельных слоев (Nb–V)-сплава, напротив, проявлялись вязко-пластичные признаки. Все торцы слоев имели свидетельствующее об этом утонение своей серединной части.

Испытания на ползучесть. Экспериментальные зависимости ползучести образцов при 1300ºС показаны на рис. 5: величина напряжения, вызывающего деформацию, равную 1% за 100 *ч* или, так называемая, 100-часовая прочность композитов из сплавов ниобия с 15, 10 и 5 ат.%V равнялась соответственно 80, 71 и 63.5 *МПа*. Показатели степени n (от 3.75 до 5.73) композитов – достаточно большие, что свидетельствует высокой чувствительности исследуемых композитов к прикладываемому нагрузкам и может негативно сказываться на эксплуатационных свойствах материала.

Достигнутые результаты по прочности сравнимы с аналогичными данными для высоколегированных эвтектических сплавов системы Nb–Si [1], но по вязко-пластичным свойствам намного превосходят их.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-33-01266 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karpov M.I.* Metal Science and Heat Treatment. 2018. 80. Iss. 1-2, 7-12.

****

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА «АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ / МЕДЬ» ПРИ РОТАЦИОННОЙ КОВКЕ

Рогачев С.О.[1], Андреев В.А.[2,3], Юсупов В.С.[2], Бондарева С.А.[1], Николаев Е.В.[1]
[1]НИТУ «МИСиС»
[2]Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
[3]ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»
csaap@misis.ru

EVOLUTION OF MICROSTRUCTURE OF BIMETALLIC ALUMINUM ALLOY / COPPER MATERIAL DURING ROTARY FORGING

Введение. Одной из популярных металлических композиционных систем является система алюминий-медь, применяющаяся в электротехнике и электроэнергетике. Известно, что получение в компонентах композиционных материалов ультрамелкозернистой структуры обеспечивает их более высокую прочность. Технологический процесс создания композиционных материалов с одновременным измельчением их зеренной структуры возможно осуществлять за счет применения методов больших пластических деформации [1]. Для получения длинномерных металлических композиционных изделий перспективно использовать такие методы больших пластических деформаций, как ротационную или радиальную ковку [2].

В работе исследовано изменение микроструктуры биметаллического материала «алюминиевый сплав / медь» в ходе ротационной ковки.

Исследуемый материал. Исходная биметаллическая заготовка представляла собой медный стержень диаметром 10 мм, помещенный в оболочку из алюминиевого сплава с внешним диаметром 20 мм. Начальная длина заготовки составила 200 мм. Компоненты заготовки получали механической обработкой прутков алюминиевого сплава марки Д16 и меди чистотой 99.95%, которые перед сборкой заготовки подвергали разупрочняющему отжигу. Ковку биметаллической заготовки осуществляли на модернизированных двухбойковых ротационно-ковочных машинах РКМ1 (В2129.01) (с диаметра 20.1 до 5.5 мм), РКМ3 (В2127.01) (с диаметра с 5.5 мм до 4 мм) и на РКМ4 (В2123.01) (с диаметра 4 до 2.4 мм) без нагрева, при комнатной температуре. Обжатие за проход составило 8–35 %. Начиная с диаметра 3.8 мм, осуществляли периодический низкотемпературный отжиг заготовки для снятия наклёпа при температуре 120 ºС в трубчатой печи ПТС-2000-60-1200. Конечный диаметр заготовки составил 2.4 мм.

Результаты. По данным оптической микроскопии ротационная ковка привела к уменьшению размера зерна в алюминиевой оболочке и медном стержне. При уменьшении диаметра заготовки с 20 до 15.2; 5.3 и 2.4 мм средний размер зерна в медном стержне последовательному уменьшается с 36 до 30; 8 и 4 мкм, соответственно. В алюминиевой оболочке средний размер зерна до ковки составил 3 мкм и после ковки уже на диаметр 8.5 мм не различался методом оптической микроскопии.

По данным просвечивающей электронной микроскопии и ЭДС ротационная ковка биметаллического образца на диаметр 5.3 мм привела к формированию в алюминиевой оболочке смешанной мелкозернистой и нанокристаллической ориентированной структуры. В структуре выявлены частицы типа Al_2Cu и $(CuFeMn)_3Si_2Al_{15}$ с преимущественным размером 100–500 нм.

Уменьшение диаметра заготовки до 2.4 мм привело к формированию в алюминиевой оболочке мелкозернистой вытянутой зеренно-субзеренной ориентированой структуры. Средний поперечный размер зерен (субзерен) составил 0.3 мкм. В структуре выявлены дисперсные включения типа Al_2CuMg, Al_2Cu, $Al_{20}Cu_2Mn_3$ и $(CuFeMn)_3Si_2Al_{15}$ круглой и вытянутой формы с преимущественным размером 40–300 нм. В медном стержне сформировалась смешанная ячеистая и субзеренная структура. Средний размер ячеек составил 0.54 мкм, поперечный размер субзерен – 0.23 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00. Авторы благодарят А.А. Токаря за помощь в подготовке образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Beygelzimer Y., Estrin Y., Kulagin R.* // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. P. 1853. DOI 10.1002/adem.201500083

2. *Nikulin S.A., Nechaikina T.A., Rozhnov A.B.* et al. // Met. Sci. Heat Treat. 2018. V. 60. P. 229. DOI 10.1007/s11041-018-0266-6

****

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЗА СЧЕТ СОЗДАНИЯ В НИХ МУЛЬТИСЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Рогачев С.О., Никулин С.А., Хаткевич В.М., Игнатьева М.В.

НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

csaap@mail.ru

IMPROVING THE THERMAL STABILITY OF NANOCRYSTALLINE METALLIC MATERIALS BY CREATING A MULTILAYER STRUCTURE

Известно, что металлические наноструктурные материалы, полученные методами больших пластических деформаций, являются термическими нестабильными [1-3]. Изыскание способов повышения термической стабильности таких материалов является актуальной задачей.

В данной работе проведено исследование термической стабильности гибридного материала на примере композиции «сталь / ванадиевый сплав», полученного кручением под высоким давлением (КВД).

Гибридный материал был получен следующим образом: трехслойный образец «сталь 08Х17Т / ванадиевый сплав V–10Ti–5Cr / сталь 08Х17Т» диаметром 10 мм и исходной толщиной 1 мм (нижний слой стали толщиной 0,3 мм, средний слой ванадиевого сплава толщиной 0,2 мм, верхний слой стали толщиной 0,5 мм) подвергали совместной деформации методом КВД в установке типа камеры Бриджмена с нижней профилированной наковальней, при давлении 6 ГПа, пяти оборотах наковальни, скорости вращения 1 об/мин и температурах 20 и 400 °С.

КВД-деформация трехслойного образца «сталь / ванадиевый сплав / сталь» при температуре 20 °С привела к «перемешивание» слоев стали и ванадиевого сплава и формированию ультратонкой мультислоистой структуры. С увеличением расстояния от центра образца к его периферии число слоев увеличивается, а их толщина уменьшается. В структуре гибрида преобладают слои толщиной 0,12–0,5 мкм. В то же время КВД-деформация трехслойного образца «сталь / ванадиевый сплав / сталь» при температуре 400 ºС привела только к соединению слоев с образованием преимущественно гладкой границы раздела между слоями (т.е с сохранением исходной трехслойной структуры).

КВД-деформация привела также к повышению значений микротвердости слоев гибридных образцов в 2.0–3.5 раза. В гибридах, полученных КВД при 20 ºС, микротвердость на середине радиуса образца составила 570–610 HV для стальных слоев и 440–530 HV для смеси слоев ванадиевого сплава со сталью. В гибридах, полученных КВД при 400 ºС, микротвердость на середине радиуса образца составила 560–610 HV для стальных слоев, и 410–430 HV – для слоя из ванадиевого сплава.

Нагрев в вакууме гибридных образцов, полученных КВД, приводит к снижению значений микротвердости. Установлено, что гибрид «сталь / ванадиевый сплав / сталь», полученный КВД при температуре 20 °С, обладает более высокой термической стабильностью вплоть до температуры 700 °С по сравнению с гибридом, полученным КВД при температуре 400 °С, термическая стабильность которого не превышает 400–450 °С. Повышенная термическая стабильность гибрида, полученного КВД при температуре 20 °С, является следствием формирования в нем ультратонкой мультислоистой структуры, которая сохраняется неизменной при нагревах до температуры 700 °С. Наличие такой структуры способствует дополнительному упрочнению образца в соответствии с соотношением Холла-Петча (тонкие слои являются аналогом зерен в поликристаллическом теле).

The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of Increase Competitiveness Program of NUST «MISiS (№ К2-2019-008), implemented by a governmental decree dated 16th of March 2013, N 211.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. P. 103. DOI 10.1016/S0965-9773(99)00061-6

2. *Estrin Y., Vinogradov A.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 782. DOI 10.1016/j.actamat.2012.10.038

3. *Molodova X., Gottstein G., Winning M. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 2007. V. 460–461. P. 204. DOI 10.1016/j.msea.2007.01.042

****

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И СТРОЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ХИТОЗАНА

Савельев М.С.[1,2], Фёдорова Ю.О.[1], Василевский П.Н.[1], Герасименко А.Ю. [1,2]

[1]Национальный исследовательский университет – МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия

[2]Первый Московский государственный университет им. И.М. Сеченова - МГМУ, Москва, Россия

savelyev@bms.zone

FABRICATION AND STRUCTURE OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES AND CHITOSAN

Savelyev M.S., Fedorova Y.O., Vasilevsky P.N., Gerasimenko A.Yu.

Abstract. When creating composite materials by laser radiation, which are intended to be used as cellular tissue engineering structures, it is important to achieve a uniform distribution of components without the formation of large agglomerates. The formation of large agglomerates depends strongly on intermolecular interaction between chitosan and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). With the help of IR spectroscopy and nonlinear optical studies it was shown that the chains of two different types of chitosan interact with the surface of nanotubes in different ways under the influence of laser radiation, it affects the size of the agglomerates in the composite material.

Less agglomeration occurs when food chitosan is used compared to chitosan succinate according to SEM data. Chitosan succinate practically does not interact with the surface of SWCNTs and does not form a single structure, as a result there is a high agglomeration of nanotubes with each other in the composite material.

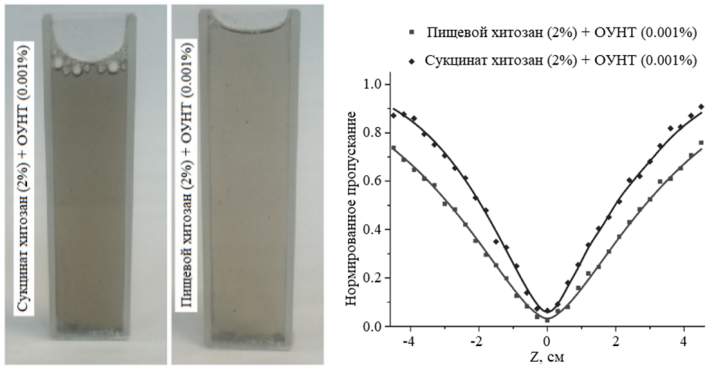
Аннотация. При создании композиционных материалов лазерным излучением, которые предназначены для использования в качестве клеточных тканеинженерных конструкций, важно добиться однородного распределения компонентов без образования крупных агломератов. Возникновение агломератов сильно зависит от межмолекулярного взаимодействия между хитозаном и одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Методами спектроскопии ИК и нелинейно-оптических исследований показано, что под действием лазерного излучения цепочки двух различных типов хитозана взаимодействуют с поверхностью нанотрубок по-разному, что оказывает влияние на размер агломератов в композиционном материале. Меньшая агломерация происходит в случае использования пищевого хитозана по сравнению с сукцинатом хитозана в соответствии с данными СЭМ. Сукцинат хитозана практически не взаимодействует с поверхностью ОУНТ и не образует единой структуры, вследствие чего происходит высокая агломерация нанотрубок между собой в композиционном материале.

Приготовление образцов осуществляется в два этапа. Вначале подготавливаются водные дисперсные среды (дисперсии). Для этого использована водная паста одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) к которой добавляют дистиллированную воду для достижения концентрации 0.001 масс. %. Осуществляет предварительное перемешивание в течении 30 минут на магнитной мешалке с последующим перемешиванием ультразвуковым погружным гомогенизатором в течении часа при мощности 40 Вт. В последующим добавляется сукцинат или пищевой хитозан в количестве 2 масс. % при постоянном перемешивании. На втором этапе производится формирование под действием лазерных фемтосекундных импульсов композиционного материала из капли такой дисперсии.

Произведены исследования нелинейно оптических свойств дисперсий. В случае сукцината хитозана с ОУНТ нелинейный коэффициент поглощения составил 561 см/ГВт с пороговой интенсивностью 2.7 МВт/см^2, для пищевого хитозана с ОУНТ 902 см/ГВт и 5.5 МВт/см^2 (рис. 1). Методика определения этих значений по экспериментальным данным описана в работе [1]. Такая разница объясняется большим размером образующихся агломератов и, соответственно, меньшим количеством фракций в дисперсии в случае сукцината хитозана, кроме того сильное взаимодействие поверхности ОУНТ с пищевым хитозаном может приводить к небольшому уменьшению передачи тепла в жидкость и, соответственно, процессы, связанные с локальным нагревом жидкости, проявляются при более высоких значениях интенсивности [2].

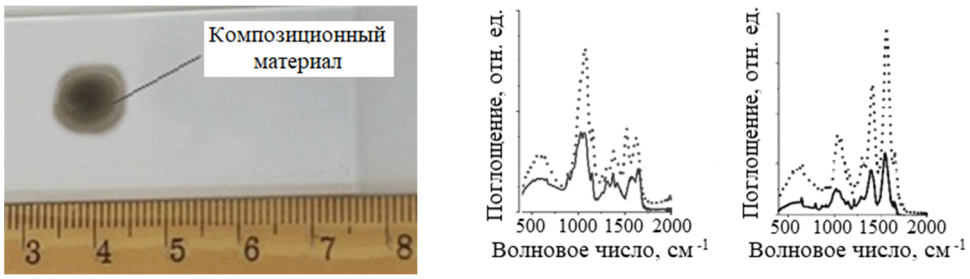
Основное различие в структуре двух используемых типов хитозана определено по различиям амидных полос (1630, 1540 см$^{-1}$) в ИК спектре (рис. 2). Деформационные колебания N-H пищевого хитозана при 1562 см$^{-1}$ смещаются до 1513 см$^{-1}$ и их интенсивности становятся относительно сильными. Это может быть связано с электростатическим притяжением между катионными группами в пищевом хитозане и карбоксильными группами ОУНТ. По спектру сукцината хитозана с ОУНТ не обнаружено смещений, произошло только усиление пиков. В сукцинате хитозана анионная природа янтарной кислоты приводит к некоторому электростатическому отталкиванию между таким хитозаном и отрицательно заряженной поверхностнью ОУНТ.

На поверхность композиционного материала с пищевым хитозаном не различимы агломераты, при этом в случае сукцината хорошо различимы выпуклые закругленные структуру (рис. 3). Это показывает влияние химического состава хитозана на однородность образца. При этом ОУНТ распределены достаточно равномерно, но присутствуют случайно ориентированные их пучки.



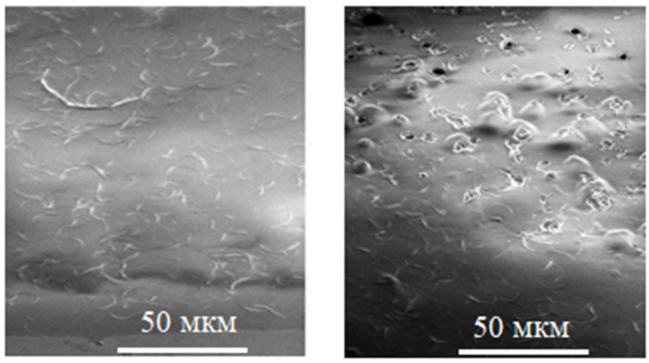
а б

Рис.1. Исследование нелинейно-оптических характеристик: а – водные дисперсии углеродных нанотрубок с хитозаном в кюветах, б – нормированное пропускание образцов в зависимоти от положения относительно фокуса линзы



а б в

Рис.2. Исследование строения композиционного материала после высушивания лазером: а – характериный вид образца; б – ИК спектр пищевого хитозана; в – ИК спектр сукцината хитозана. Пунктиром отмечены спектры с ОУНТ, а сплошными линиями без нанотрубок



а б

Рис.3. СЭМ изображения образцов после высушивания лазером: а – пищевого хитозана с ОУНТ; б – сукцината хитозана с ОУНТ

На поверхность композиционного материала с пищевым хитозаном не различимы агломераты, при этом в случае сукцината хорошо различимы выпуклые закругленные структуру (рис. 3). Это показывает влияние химического состава хитозана на однородность образца. При этом ОУНТ распределены достаточно равномерно, но присутствуют случайно ориентированные их пучки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Tereshchenko S.A., Savelyev M.S., Podgaetsky V.M., Gerasimenko A.Yu., Selishchev S.V.* // Journal of applied physics, 2020, 120, 093109.

2. *Savelyev M.S., Gerasimenko A.Yu., Vasilevsky P.N., Fedorova Y.O., Groth T., Ten G.N., Telyshev D.V.* // Analytical Biochemistry. 2020. 598. 113710.

****

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ТРЕХУРОВНЕВОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сергеева Е. С.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

DEVELOPMENT OF METHODS FOR THREE-LEVEL MATHEMATICAL MODELING EFFECTIVE THERMOMECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS

Sergeeva E. S.

An approach to the construction of three-level mathematical models of thermoelasticity and thermal conductivity for a composite reinforced with nanostructured elements connecting the stress-strain states of the components of the composite (level 1), the material as a whole (level 2) and an object from this material (level 3) is proposed. The description of the developed software based on the constructed mathematical models is given.

Целью данной работы являлась разработка методов построения трехуровневых математических моделей термоупругости и теплопроводности для композита, армированного наноструктурными элементами, связывающих напряженно-деформированные состояния компонентов композита (1-й уровень), материала в целом (2-й уровень) и объекта из этого материала (3-й уровень), на основе принципов механики сплошной среды, а также создание программного комплекса на их основе, позволяющего проводить термомеханические расчеты элементов конструкции.

Для достижения поставленной цели были использованы методы вариационного исчисления и тензорной алгебры, метод конечных элементов и многосеточные методы.

С использованием методов механики сплошной среды построены математические модели первого уровня – модели, описывающие термомеханические характеристики компонентов нанокомпозита, под которыми на данном уровне понимают один из наиболее перспективных видов наноразмерных упрочняющих элементов для композитов – однослойную углеродную нанотрубку (ОУНТ) и матрицу, модифицированную шаровыми нанокластерами из хаотично ориентированных ОУНТ. На примере матрицы, упрочненной шаровыми нанокластерами проведен сравнительный анализ полученных результатов с конечно-элементным расчетом, реализованным в программном комплексе ANSYS.

Исследована применимость различных аналитических математических моделей для определения характеристик неоднородного материала на примере двумерной задачи упругости, соответствующей поперечному сечению однонаправленного волокнистого композита с периодической структурой. Сделан вывод о затруднительности использования аналитических подходов для построения моделей 2-го уровня и необходимости реализации численного алгоритма решения такой задачи.

Ввиду аналогии последовательности численного решения задач упругости и теплопроводности подробно рассмотрена применимость разработанного подхода к проведению трехуровневого моделирования упругости объекта из периодического композиционного материала. С использованием метода конечных элементов и многосеточных методов построен четырехузловой конечный элемент из гетерогенного материала, объем которого соответствует ячейке периодичности композита, а также приведен алгоритм, который позволяет связать напряженно-деформированные состояния моделей 2-го и 3-го уровней. Построенный конечный элемент и разработанный алгоритм трехуровневого моделирования применен для расчета объекта из композита с периодической структурой.

Также в работе приведено описание разработанного программного комплекса «ThermoMech-2D» – численный расчет эффективных термомеханических характеристик структурно-чувствительных композиционных материалов», предназначенного для трехуровневого моделирования термомеханических характеристик композита в двумерной постановке задач термоупругости и теплопроводности. Приведены тестовые задачи, с использованием которых проведена верификация программного комплекса и в качестве примера расчета приведен результат трехуровневого моделирования объекта из периодического композита, упрочненного ОУНТ, к которому приложены кинематические граничные условия.

****

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Ti-SiC И СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ВЫПУСКАЕМОЙ ИЗ НИХ ПРОДУКЦИИ

Скосырская Г.Д., Ленковец А.С., Олешко А.Ю., Пронская М.А.

Акционерное общество «Композит», Московская область, Королёв, Россия

info@kompozit-mv.ru

DEVELOPMENT TENDENCIES FOR PRODUCING FIBROUS METAL COMPOSITES OF THE Ti-SiC SYSTEM AND METHODS FOR IMPROVING THE QUALITY OF PRODUCTS PRODUCED FROM THEM

Skosyrskaya G.D., Lenkovec A.S., Oleshko A.Y., Pronskaya M.A.

In this work, the relevance of a composite material based on a titanium alloy reinforced with fibers of silicon carbide is discussed. Recent review is given of the development trends for the production of Ti-SiC composite material, both abroad and in Russia. In work defines ways to improve the quality of manufactured products from Ti-SiC, and the possibility of using new domestic fibers for fibrous composite with uniform isotropic properties.

Стремление создавать летательные аппараты с недостижимыми ранее характеристиками, требует применения новых композиционных материалов. Многочисленный кластер композиционных материалов условно можно разделить на два основных вида классификации по типу матричного материала: неметаллические и металлические. Материалы с неметаллической матрицей уже нашли широкое применение в аэрокосмической технике благодаря низкой плотности и высокой прочности. Однако существует ряд изделий - шасси, привода двигателей, элементы ферменных силовых конструкций, сосуды высокого давления, элементы обшивок летательных аппаратов и др., где невозможно применить композиты с неметаллической матрицей, и в настоящее время используются конструкционные материалы из сталей, титановых и алюминиевых сплавов. Значительно повысить механические характеристики с одновременным снижением веса возможно за счет использования композитов на металлической матрице. На сегодняшний день особенный интересен вызывает композиционный материала на основе титанового сплава, армированного моноволокнами карбида кремния. В данной работе проведен обзор, за последнее время, тенденций развития получения композиционного материала с титановой матрицей армированной волокнами карбида кремния, как за рубежом, так и в России.

Лидером по разработкам и изготовлению деталей из волокнистого металлокомпозита на основе титановой матрицы является Великобритания, США, Япония. В работах [1-4] проведены исследования механических свойств, в интервале температур от 20 до 550 ºС, которые показали, что энергия разрушения остается практически постоянной во всем температурном диапазоне, в то время как начальная ударная вязкость линейно уменьшается с температурой от 78 МПа×м при 20 °С до 44 МПа×м при 550 °С. В работах [5-9] исследованы оптимальные объемные соотношения волокон карбида кремния и титановой матрицы, и неупругие деформации, и механизмы пластичности и разрушения волокнистых композиционных материалов. Уже получены опытные образцы стержней приводов, ксеноновых сосудов высокого давления с рабочим давлением до 535 бар, стоек шасси и др. деталей.

В России ведущими организациями по разработке и изготовлению композиционных материалов на основе металлических матриц, армированных волокнами, являются АО «Композит», ФГУП «ВИАМ» и др. В работе [10] проведены исследования влияния диаметра волокна на механические свойства композита, которые показали, что использование волокон карбида кремния смешанного диаметра (80 мкм и 140 мкм) позволяет повысить прочность при изгибе. В исследованиях [11] представлен способ получения волокнистого металлокомпозита Ti-SiC с использованием жидкофазной технологии получения, через прослойку алюминиевого сплава. Метод не требует применения высоких давлений, что особенно важно для получения крупногабаритных элементов конструкций. В ходе исследования получены образцы металлокомпозитов, в том числе трубчатый элемент (рисунок 1), и исследованы их физико-механические свойства, например: предел прочности в направлении армирования на уровне 1390 МПа.



Рисунок 1. Внешний вид трубчатого элемента системы Ti-SiC

Все разработки в России, в последние годы, по исследованию и получению опытных образцов из металлокомпозита Ti-SiC проведены с использованием зарубежных волокон, что является сдерживающим фактором при внедрении данного материала в серийные изделия. В последние годы АО «ГНИИХТЭОС» и АО «Композит» начинают проводить опытные работы по получению отечественных, как моно так мультифиламентных волокон SiC, что в свою очередь повлияет на развитие композиционных материалов.

В свою очередь повышение качества выпускаемой продукции из волокнистых металлокомпозитов, в частности из Ti-SiC, является актуальной задачей при применении их в составе материалов для несущих конструкций энергетических установок космических аппаратов, где необходим достаточно высокий уровень механических свойств при повышенных температурах эксплуатации. АО «Композит» более 20 лет является поставщиком изделий из волокнистых композиционных материалов, армированных волокнами бора. За этот период опытным путем определены показатели качества и разработаны методические основы контроля качества [12], которые целесообразно взять за основу при разработке композиционного материал с новыми отечественными волокнами. Основные свойства

композиционных материалов закладываются на технологическом уровне получения продукции. Поэтому, способами повышения качества выпускаемой продукции из Ti-SiC, следует определить: отработку рациональных параметров технологических операций с учётом наименьшей деградации свойств каждого из компонентов и повышение исходных физико-механических показателей качества армирующих волокон.

В настоящее время в АО «Композит» организуются научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, направленные по перечисленным актуальным направлениям получения волокнистого композиционного материала системы Ti-SiC, с равномерными изотропными свойствами, на основе отечественных моно- и многофиламентных волокон карбида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *González C., LLorca J.* Micromechanical modeling of deformation and failure in Ti-6Al-4V/SiC composites // Acta Materialia. 2001. № 49. P. 3505-3519.

2. *González C., LLorca J., Weck A.* Toughness of fiber-reinforced titanium as a function of temperature: experimental results and micromechanical modeling // Acta Materialia. 2004. № 52.

3. *Marshall D.B., Cox B.N., Evans A.G*. The mechanics of matrix cracking in brittle-matrix fiber composites // Acta Metallurgica. 1985. № 33. P. 2013-2021.

4. *Thouless M.D., Evans A.G.* Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic matrix composites // Acta Metallurgica. 1988. № 36. P. 517-522.

5. *Majumdar B.S., Matikas T.E., Miracle D.B.* Effects of the interface on local versus global load sharing behaviour in metal matrix composites under longitudinal tension. Proceedings of Layup the 11th International Conference of Composite Materials 1997 (ed M.L Scott). Gold Coast. Australia. 14-18th July. 1997. Woodhead Publishing Ltd, Paper 30, P. 238-249.

6. *Thomas M.P.* Longitudinal Tensile Behaviour of Titanium Metal Matrix Composites Produced by the Fibre-Foil Route, October 1997, TISICS Report: TI6-00587 (Defence Evaluation & Research Agency, Farnborough, 1997).

7. *Thomas M.P.* Tensile Properties of IMI 318 / SM1240 Titanium Metal Matrix Composite with Off-Axis Fibres, August 1997, TISICS Internal Report: TI6-00002 (Defence Evaluation & Research Agency, Farnborough, 1997).

8. *Lissenden C.* Fiber–matrix interfacial constitutive relations for metal matrix composites, Composites: Part B. 1999. № 30, P. 267–278.

9. *Majumdar B.S., Newaz G.M.* Inelastic deformation of metal matrix composites: Plasticity and damage mechanisms // Philosophical Magazine. 1992. № 66, Iss 2. P. 187-212.

10. *Гришина И.О., Серпова В.М.* Влияние диаметра волокон карбида кремния на механические свойства композиционных материалов. // Труды ВИАМ. 2018. №5 (65).

11. *Олешко А.Ю., Корзова Е.Н., Лещев Н.Е., Потапова Т.К.* Получение металлического композиционного материала, армированного волокнами карбида кремния. // «Функциональные нано материалы и высокочистые вещества»: сборник материалов VI Международной конференция с элементами научной школы для молодежи. 2016. С. 155–156.

12. *Олешко А.Ю., Антипова Т.Н.* Концептуальные положения системы управления качеством производства боралюминиевых трубчатых элементов ферменных конструкций космических аппаратов. // Информационно-технологический вестник. 2016. №3. С. 108–113.

****

ТЕХНОЛОГИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИНЖИНИРИНГОВОГО ЦЕНТРА "ВЫСОКОТЕМПРЕАТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ" ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА, Г. КОРОЛЕВ

Старцев В.А., Тимофеев И.А., Чесноков А.В.

Технологический университет, Королев, Россия

startsev@ut-mo.ru

TECHNOLOGIES AND POSSIBILITIES OF THE ENGINEERING CENTER "HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE MATERIALS" OF THE TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, KOROLEV

The article presents the results of the development of equipment and technology for weaving preforms for high-temperature materials. The experience of developing software for modeling braided layers and controlling the braiding process is presented. Achievements in the field of manufacturing products from super-reinforced structural polymers are presented. Research on additive technologies. Development of technologies for obtaining materials by gas-phase deposition of boron nitride (BN) by CVD/CVI and the deposition of an interphase coating of boron nitride on the fiber surface. The technology of applying a high-temperature protective coating of silicon carbide (SiC) to various composite materials has been developed.

Для участия в решении ключевых направлений технологического прорыва и повышения доли производства высокотехнологичной продукции в рамках нового приоритета «Материалы и глубокая переработка сырья». В Государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Московской области «Технологический университет» совместно с АО «Композит» создан Инжиниринговый центр «Высокотемпературные композиционные материалы».

Слаженно и взаимодополняя работают лаборатория новых способов формообразования тугоплавких материалов и армирующих каркасов и лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких материалов. Накоплен опыт реализации НИиОКР, СЧ ОКР, грантов и других форм научных работ, сформирован комплекс технологического и исследовательского оборудования, квалифицированных кадров.

Разработаны технологические процессы изготовления преформ из углеродных жгутов. На модернизированной диагональной плетельной установке ДП50-1-130 с пятью рядами по пять крылаток получены преформы прямоугольного, шестиугольного и треугольного сечения, различных типоразмеров, полученных плетением до 40 оплеточных веретен и до 25 осевых жгутов. Отработаны подходы к управлению траекториями движения веретен для изменения формы сечения преформы и расположения армирующих жгутов в ней. Радиально-плетельной установки РП64-1-130 с 64 оплеточными веретенами и 64 жгутами скелетного армирования проведена модернизация с целью повышения количества управляемых координат перемещением оснастки. Отработаны технологии изготавливать изделия с криволинейной осью за счет подвижных опор в плоскости перпендикулярной плетению. Разъёмная конструкция плетельного модуля позволяет изготавливать изделия с замкнутой осью. Имеется возможность плетения рукава с узлом вытяжки. Оборудование интегрировано с шести осевым манипулятором с ЧПУ KUKA KR-61, грузоподъемностью 60 кг. Накоплен опыт изготовления плетеных преформ с получением заданных параметров армирования. Основной целью автоматизации плетения являлось программируемое управление траекториями движения веретен. Разработана библиотека для программы Компас-3D, позволяющая генерировать твердотельную модель плетеной структуры с использованием API Компас-3Д v.17.1, проводить расчет технологических параметров и анализировать получаемую схему армирования в различных сечениях преформ с изогнутой осью. Изготовлен прототип установки роторного плетения с тремя рядами по пять крылаток (3х5), проверены принципы управления и разработано программное обеспечение управления процессом. Роторное плетение позволяет повысить производительность плетения, исключает соударение веретен, имеет широкие возможности изменения формы сечения преформ. Шнуро-плетельная установка ШП16-1-130 применяется для плетения преформ малого диаметра, которые в свою очередь могут использоваться для плетения преформ. ШП16-1-130 может быть интегрирована в плетельно-пултрузионную установку для непрерывного изготовления изделий малого сечения.

Накоплен опыт проектирования и изготовления автоматизированного оборудования с многофакторной системой управления на основе программируемого логического микроконтроллера управляющего до десяти координатным оборудованием. Оборудование реализуется на современной элементной базе с применением унифицированных мехатронных узлов и деталей, производимых в лаборатории на оборудовании с ЧПУ. Разработаны и изготовлены устройства для иглопробивки преформ и их позиционирования, позволившие освоить технологию производства плетеных преформ с армированием перпендикулярно слоям иглопробивкой.

Получаемые преформы применяются для изготовления углепластиковых, углерод-углеродных и углерод-керамических термонагруженных изделий.

Перспективные технологии изготовления композиционных материалов из армированных супперконструкционных полимеров реализуются с применением технологий литья под давлением, гибридизации нитей и прессования. Проведена модернизация экструдера лабораторного класса JYP-300 для производства многофилламентной термопластичной нити из супперконструкционных термопластов. Отработана технология и получены образцы многофиламентной нити из полиэфирэфиркетона (ПЭЭК), совмещения ее с углеродным жгутом, получения плетеных преформ и горячего прессования в изделие. Ведутся исследования технологии термотрансферного литья под давлением, отработаны режимы получения высокотемпературного легкого крепежа из суперконструкционных пластиков, таких как: стекло-наполненный (40%) полифениленсульфид (ПФС); угле-наполненный (40%) ПЭЭК; полиэфиримид (ПЭИ), а также композиция на его основе, армированная базальтовыми волокнами (40%). Изготовлены пресс-формы и проведена отработка процесса литья изделий - болт М6х60 и М8х60, шпилька М2.5, М3, М4, М5, М6 и М8. Разработаны и введены Технические условия на крепежные детали и соединения из полимерных композиционных материалов.

Ведутся исследования по разработке новых материалов и технологий для аддитивных технологий. Получены первые результаты в направлении изготовления нитяного термопластичного препрега на основе углеродного и ПЭЭК волокна для аддитивных технологий производства высокотемпературных композиционных материалов. Исследуются современные методы послойного синтеза изделий из нержавеющих сталей, медных сплавов и керамических материалов.

Спроектирована и собрана установка для газофазного осаждения нитрида бора (BN) методом CVD/CVI. Разработаны технологические процессы нанесения интерфазного покрытия нитрида бора на поверхность волокон армирующих каркасов различного состава и пористости, методом химической газофазной инфильтрации (CVI) из прекурсоров хлорида бора (BCl_3) и аммиака (NH_3). Накоплен опыт производства высокочистого пиролитического нитрида бора с плотностью 1,98-2,1 г/см^3 и параметром кристаллической решетки c-6,69-6,7 Å. Полученные образцы нитрида бора обладают высоким коэффициентом пропускания электромагнитных волн СВЧ диапазона ($tg\delta<2\times10^{-3}$). В рамках реализации гранта «Разработка режимов изготовления относительно толстых (4±1 мм) пластин гексагонального нитрида бора для изделий электронной промышленности» удалось усовершенствовать технологию и получить образцы заданной толщины без внутренних дефектов. Отработаны режимы механообработки пиролитического нитрида бора. Отработаны способы осаждения пиролитического нитрида бора на цилиндрических заготовках с последующей обработкой, для получения трубочек различного диаметра. Получены образцы пиролитического нитрида бора различных форм и размеров.

Введена в эксплуатацию установка газофазного осаждения карбида кремния из прекурсора метилтрихлорсилана (МТС). Отработана технология нанесения высокотемпературного защитного покрытия карбида кремния (SiC) на различные композиционные материалы со скоростью роста порядка 6 мкм/ч. Накоплен опыт нанесения оптических покрытий карбида кремния (SiC) на зеркала из реакционно-спечённых заготовок (SiC).

Спроектирована и собрана установка для совместного газофазного осаждения карбида бора (B_4C) и карбида кремния (SiC) для реализации многослойной матрицы SiC/B_4C, позволяющей снизить температуру проявления эффекта самозалечивания матричных трещин, за счет образования вязкой стеклофазы (B_2O_3-SiO_2).

Спроектирована установка для газофазного осаждения нитрида бора (BN) с габаритом реакционной камеры 300х500 мм.

****

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК LiF и HfO_2 НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Титов Д.Д.[1], Гуменникова Е.А. [1,2], Данилин К.Д. [1,2], Похоренко А.С.[3], Щербакова Г.И.[3], Лысенков А.С. [1], Фролова М.Г. [1], Петракова Н.В. [1], Каргин Ю.Ф.[1]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия

[2]Российский-Химикотехнологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[3]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия,

mitytitov@gmail.com

THE EFFECT OF ON THE MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL RHEOLOGY PROPERTIES

Алюмомагнезиальная шпинель ($MgAl_2O_4$) – это отличный огнеупорный материал, диэлектрик, обладающий химической стойкостью к минеральным кислотам, с твердостью по шкале Мооса 7.5–8, обладающий прозрачностью в видимом спектре. Температура плавления $MgAl_2O_4$ составляет 2135°C, что позволяет рассматривать его как огнеупорный керамический материал, способный работать в агрессивных средах при температурах до 1500–1750°C [1, 2]. Важную роль в получении прозрачной керамики играет метод получения порошка-прекурсора, чистота порошка, размер.

В институте ГНИИХТЭОС был разработан новый способ синтеза шпинели на основе керамообразующих олигомеров. В качестве керамообразующего олигомера для синтеза шпинели выступает органомагнийоксаналюмоксанов [3]. Данный способ сочетает в себе высокую чистоту получаемого порошка ввиду использования органических хелатных комплексов, точность образования стехиометрической фазы и высокую дисперсность порошка.

Для исследования реологических свойств были синтезированы порошки шпинели и композит шпинель с 10 мас.% HfO_2. Оба порошка подвергли пиролизу при 700°С на воздухе в течение 1 часа, далее порошки мололи в планетарной мельнице в течение 1 час для дробления, образовавшихся агломератов. Часть чистого порошка шпинели использовали для введения в него 2.5 мас.% LiF. Смешение проводили в среде изопропанолового спирта в течение 15 минут.

Реологические измерения проводили на машине для механических испытаний Instron, по методике, описанной ранее в статье [4]. Исходный порошок для реологических исследований был аттестован с применением РФА, СЭМ, БЭТ и гранулометрического анализа. Порошок представляет из себя агломераты с размером 5-10 мкм, размер кристаллитов 30-40 нм. Определена удельная поверхность методом БЭТ: для шпинели S_{BET}=9.8 $м^2/г$, шпинель + LiF S_{BET}=10.5 $м^2/г$ и шпинель + HfO_2 S_{BET}=49.1 $м^2/г$ (рис.1).

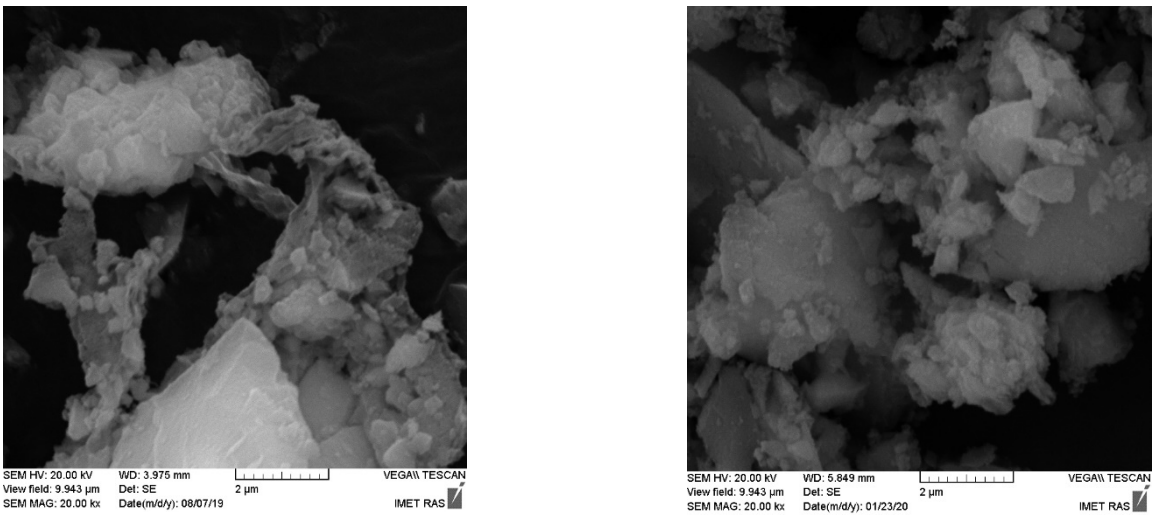
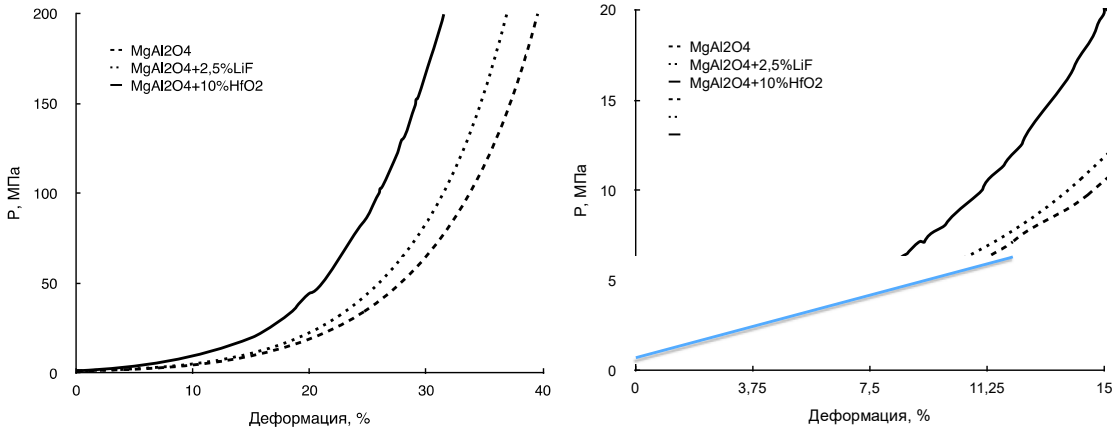


Рисунок 1. СЭМ порошка А – шпинели, Б – шпинель+ 10 мас.% HfO_2

Анализ реологических кривых показал, что угол наклона линейного участка для всех трех кривых в пределах погрешности измерения одинаковый (рис. 2). Тангенс угла наклона равен модулю сжимаемости, следовательно, упругость материала не меняется и определяется природой основного материала. Однако наблюдается влияние добавки на предельное значение деформации, то есть порошок с добавкой 10 мас.% HfO_2 за счет меньшего размера частиц и их близости к сферической форме уплотняется при меньшей нагрузке.



А Б

Рисунок 2. Реологические кривые для шпинели; шпинели + 2,5 мас.LiF и шпинели + 2 мас.% HfO_2 А – общая кривая и Б – линейный участок

При максимальном значении нагрузки (200 МПа) наблюдается смещение кривой в область низких значений деформации с увеличением удельной поверхности порошка. Для композита с 2.5 мас.% LiF и 10 мас.% HfO_2 деформация меньше деформации чистой шпинели на 7% и 21%, соответственно.

Таблица 1. Реологические константы для шпинели; шпинели + 2,5 мас.LiF и шпинели + 2 мас.% HfO_2

	G, МПа	E*, %	$k_{сж}$, 10^{-5} Па
$MgAl_2O_4$	45.4	12.1	1.72
$MgAl_2O_4$ + 2.5 мас.% LiF	36.9	7.8	1.84
$MgAl_2O_4$ + 10 мас.% HfO_2	41.5	5.6	1.50

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ №МК-39.2019.3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Хорошавин Л. Б.* Шпинелидные наноогнеупоры // Екатеринбург: УрО РАН. 2009. 600 с.
2. *Vekinis G., Xanthopoulou G. //* International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2010. V. 19. N. 4. P. 258-275.
3. *Щербакова Г.И. и др.* // Неорганические материалы. 2017. № 53 (11). С. 1233-1241.
4. *Gumennikova E.A., Titov D.D., Lysenkov A.S., Frolova M.G., Kargin Y.F., Shcherbakova G.I., & Novokovskaya E.A.* // Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing. 2019. 1347. 1. 012062.

****

FABRICATION AND IN VITRO TOXICITY OF SUBMICRON DOXORUBICIN-LOADED DEXTRAN SULFATE/POLY-L-ARGININE MULTILAYER CAPSULES

Trushina D. B.[1,2], Akasov R. A.[2,3], Markvicheva E. A.[3], Bukreeva T. V.[1,4]

[1] A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[2] I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia
[3] Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
[4] National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia
trushina.d@mail.ru

Hollow polymeric capsules prepared from Layer-by-Layer coating of colloidal templates with polyelectrolyte multilayers are promising materials for drug delivery and release applications [1]. The aim of the research is to optimize doxorubicin (DOX) loading procedure into the polymer capsules, to minimize the average size of the capsules, and to study antitumor effect of the DOX-loaded polyelectrolyte capsules.

In this study, biodegradable polyelectrolyte multilayer capsules from 3 bilayers of a dextran sulfate (DS) and poly-L-arginine (Parg) couple for intracellular DOX delivery has been developed. The capsules were fabricated by layer-by-layer technique using vaterite particles (500 ± 100 nm) as sacrificial templates. An elegant approach for simultaneous miniaturization of the capsules down to a size of 290 ± 60 nm and DOX loading was elaborated. For this, $(DS/Parg)_3$ capsules were incubated in DOX solution at 90°C for 1 h. These conditions were chosen to decrease average capsule size from 500 to 300 nm [2]. In addition to the size reduction effect in response to temperature treatment, we observe the shell compaction of the shrunken capsules, which allowed to achieve the drug loading capacity of 30±7 wt.%. The sustained DOX release is observed from the shrunken capsules in contrast to the burst release from the intact capsules. Zeta-potential studies prove the stable behavior of the shrunken doxorubicin-loaded capsules in aqueous medium.

Cytotoxicity of the DOX-loaded $(DS/Parg)_3$ capsules was evaluated *in vitro* using human breast adenocarcinoma MCF-7 and DOX-resistant MCF-7/ADR cells [3]. Cell internalization and accumulation of the capsules in the cells were studied by confocal microscopy and flow cytometry. Cell internalization and accumulation of shrunken $(DS/Parg)_3$ capsules exhibit a clear time-dependent manner for both, MCF-7 and drug resistant MCF-7/ADR cell lines. The pronounced accumulation of the DOX-loaded shrunken capsules in MCF-7/ADR cells suggested that the use of there capsules allowed the drug resistance overcoming. After 72 h of incubation IC50 values for free DOX and DOX-loaded 300 nm shrunken capsules are 0.22 and 31.49 μM, respectively. The result of MTT-test proves the DOX activity in the shrunken $(DS/Parg)_3$ capsules. The developed capsules could be promising for both anticancer therapy and diagnostic purposes.

This work was performed using the equipment of the Shared Research Center FSRC "Crystallography and Photonics" RAS and was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (MEGAGRANT Project "Theranostics in urologic oncology," № 075-15-2019-1927).

REFERENCE

1. *Del Mercato L. L. et al.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. N. 1. P. 139–154.
2. *Trushina D. B. et al.* // Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2018. V. 170. P. 312–321.
3. *Trushina D. B. et al.* // Journal of Molecular Liquids. 2019.V. 284. N. 5. P. 215-224.

****

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИАМИННЫХ МАТРИЦ ГЛИЦИДИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Вялов А.И.

Акционерное Общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

okgk@kopozit-mv.ru

NEW DIRECTIONS OF EPOXYAMINE MATRICIES' GLYCIDYL ETHERS' MODIFICATION WITH FUNCTIONAL END-GROUPS

Vyalov A. I.

There is presented a new efficient elasticization method of epoxyamine matricies, which allows the adjusting the physical and mechanical characteristics in a wide range while maintaining the elastic modulus and glass transition temperature.

В настоящее время эпоксидные клеящие материалы до сих пор находят широчайшее применение в самых различных областях из-за сочетания ценного комплекса физико-механических и технологических свойств, устойчивости к различным воздействиям и др. Однако, повышенная хрупкость отвержденных эпоксидиановых смол требует их модификации, например, за счет снижения плотности сшитой полимерной сетки введением гибкоцепных фрагментов в виде ди- и триглицидиловых эфиров алифатических спиртов, что приводит к значительному повышению деформационных и адгезионных характеристик материала, но и существенному понижению модуля упругости и температуры перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние, соответственно снижению теплостойкости.

Для решения данной задачи был предложен новый подход модификации системы ЭД-20/ПО-300 с использованием олигомерных полиэфиров с концевыми вторичными аминогруппами. Данные олигомеры, содержащие гибкоцепочные фрагменты олигопропиленгликолей, участвуют как соотвердители, могут эффективно снижать плотность сшивки эпоксидной матрицы и увеличивать мобильность сегментов полимерной сетки, повышая эластичность отвержденного полимера с незначительным изменением термомеханических свойств.

На основании данного подхода получен новый класс полиэфиров с концевыми пиперазиновыми фрагментами из соответствующих глицидиловых эфиров (типа Лапроксид) и соединений пиперазина. Исследовано их влияние на физико-механические и термомеханические свойства модельных клеевых композиций. Продукт из диглицидилового эфира полиоксипропилендиола и пиперазина оказался наиболее эффективным в качестве модифицирующей добавки (рисунок 1). Клеевые композиции с его применением обеспечивают высокую адгезионную прочность соединений из алюминиевого сплава (АМг6, Д-16) и нержавеющей стали (12Х18Н10Т) более 17.0 МПа, имеют температуру стеклования более 51-53 °С, высокую эластичность – относительное удлинение при разрыве более 10-12 %.

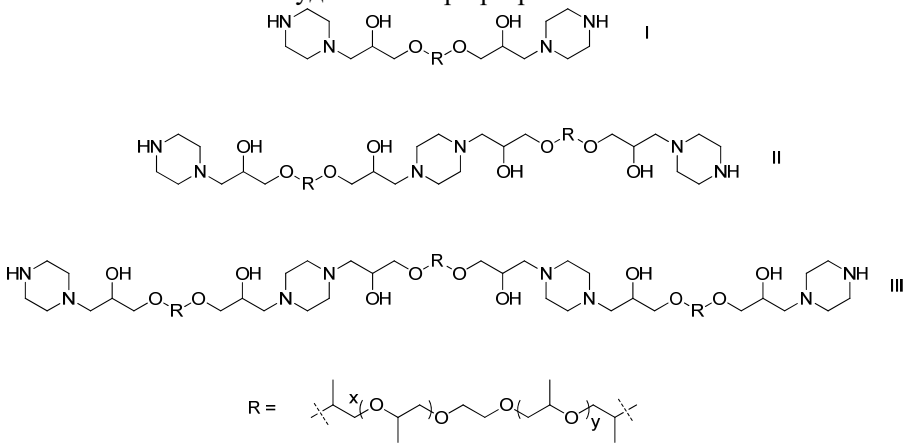


Рисунок 1 – Диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола с концевыми пиперазиновыми группами

****

КЕРНОВЫЕ И БЕСКЕРНОВЫЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЕ ВОЛОКНА

Жигалов Д.В., Щербакова Г.И., Королёв А.П., Блохина М.Х., Воробьёв А.А.

ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Москва, Россия

Zhigalov@eos.su

CORE AND CORELESS SILICON CARBIDE FIBERS

На сегодняшний день всё больше внимания уделяется термостойким керамическим композиционным материалам (ККМ), армированным керамическими волокнами. Материалы типа SiC/SiC, C/SiC, Ti/SiC нашли применения в различных отраслях промышленности, таких как: авиа- и двигателестроение, атомная энергетика, ракетостроение и др. Для армирования ККМ с керамической матрицей используются бескерновые SiC волокна, такие материалы применяют для изготовления ответственных теплонагруженных узлов и деталей, работающих в окислительных средах. Для армирования ККМ с металлической матрицей используются керновые SiC волокна, такие материалы применяют для изготовления высокопрочных и легких конструкций в авиации (стойки шасси, конструкции планера) и ракетостроении.

В ГНИИХТЭОС, на основе разработанных ранее поликарбосиланов (ПКС) [1], создана технология получения бескерновых SiC волокон методом расплавного формования с последующей термостабилизацией (отверждением) в атмосфере воздуха при температуре до 300°C и далее карбидизацией (пиролизом) в вакууме или аргоне при температуре 1100-1300°C. Методами РФА и СЭМ было показано, что полученные волокна представляют собой β-SiC и содержат аморфную фазу SiCO. При диаметре волокон от 8 до 20 мкм, прочность их при растяжении составляла до 2800 МПа.

Исследовали процесс карбидизации полимерных волокон под натяжением: отвержденную нить термообрабатывали в атмосфере смеси аргона и азота при нагрузках 5-50 г на нить (100 филаментов). Полученные результаты показали эффективность такой обработки: прочность волокон и модуль упругости увеличивались на 15%, коэффициент вариации уменьшался в среднем на 35 %, диаметр волокон уменьшался на 5% по сравнению с волокнами, карбидизованными без нагрузки.

В настоящее время в ГНИИХТЭОС разрабатываются бескерновые бескислородные волокна последующих поколений на основе модифицированных различными металлами (Zr, Hf, Ta, Al и Y) поликарбосиланов (МПКС) [2-4]. Синтезированные МПКС, также как ПКС, были охарактеризованы физико-химическими методами: ИК, ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si), ПЭМ, СЭМ, ТГА, ГПХ, элементный анализ. Особое внимание уделялось изучению влияния молекулярно-массового распределения (ММР), полученного методом ГПХ, на стабильность полимеров в процессе расплавного формования. Определены характеристики, позволяющие полимеру формоваться без интенсивного газовыделения.

Бескислородные бескерновые SiC волокна, полученные из МПКС, также перерабатывали методом расплавного формования с последующей термостабилизацией (отверждением) в атмосфере воздуха при температуре до 300°C и далее карбидизацией (пиролизом) в вакууме или аргоне при температуре 1100-1300°C, а введенный в структуру волокон на стадии отверждения кислород удаляли в вакууме при 1500°C, затем волокна спекали в аргоне при 1900°C. Бескислородные бескерновые SiC(M) волокна были исследованы методами СЭМ, РФА. Прочность волокон при растяжении составила до 1700 МПа, а диаметр - в районе 15-25 мкм.

В ГНИИХТЭОС разработан процесс получения керновых SiC волокон на вольфрамовом керне (SiC/W). Получение таких волокон принципиально отличается от расплавного формования и заключается в химическом осаждении (ХГО) SiC из газовой фазы (метилхлорсиланы) на тонкую (12.5 мкм) вольфрамовую проволоку, нагретую до температуры порядка 1400°C с помощью постоянного тока. Были исследованы основные закономерности процесса ХГО: влияние концентрации реакционной смеси и температуры на скорость осаждения карбида кремния и его структуру. Был исследован процесс нанесения пироуглерода из смеси аргона и метана на поверхность SiC/W волокон: определено влияние концентрации реакционной смеси и температуры на скорость осаждения пироуглерода и толщину слоя покрытия. Полученные SiC/W волокна были исследованы методом СЭМ, имели диаметр до 150 мкм, прочность при растяжении до 3500 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент РФ 2108348 (1998).
2. Патент РФ 2258715 (2005).
3. Патент РФ 2679145 (2019).
4. Патент РФ 2712240 (2020).

****

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЕНЕРИАНСКИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ АППАРАТОВ

Алексашкин С. Н., Иванков А. А., Седых О. Ю.

Научно-производственное объединение имени С.А. Лавочкина, Химки, Россия

alexashkin@laspace.ru

NON-METALLIC MATERIALS FOR SPACECRAFT INTENDED FOR VENUS EXPLORATION

Aleksashkin S.N., Ivankov A.A., Sedih O.Y.

The paper presents the main conditions for application of non-metallic materials for space probes designed for Venus research projects and necessary requirements for improvement of their performance.

В настоящее время для дальнейшего изучения планеты Венера необходимы прямые измерения в атмосфере и на поверхности с использованием посадочных аппаратов и атмосферных зондов. Это, в первую очередь, измерения содержания и изотопного состава «летучих» элементов и инертных газов, элементного и минерального состава поверхности, радиогенных элементов, а также выяснение механизма обмена угловым моментом между атмосферой и поверхностью.

Для реализации этих целей необходимо создание перспективных аппаратов нового типа, способных доставить в атмосферу Венеры аэростатные зонды, а на поверхность – посадочные аппараты.

Несомненно, основные особенности Венеры известны: высокая температура поверхности (около 470°С), высокое давление (около 92 бар), сернокислотные облака, на пять порядков меньшее содержание воды по сравнению с Землей, обилие сернистых соединений, отсутствие собственного магнитного поля и совершенно иная геологическая эволюция. Венера – это планета, для которой была впервые продемонстрирована важность парникового эффекта.

Названные выше экстремальные условия в атмосфере и на поверхности Венеры накладывают специальные требования к материалам, используемым в элементах конструкции космических аппаратов (КА), предназначенных для исследования этой планеты.

Доставка исследовательских лабораторий на поверхность и в атмосферу Венеры представляет собой сложную научно-техническую задачу, связанную с организацией спуска и мягкой посадки КА. Одной из основных проблем при реализации входа КА в атмосферу Венеры является проблема их тепловой защиты на этапе аэродинамического торможения. Сложность обеспечения теплового режима КА на этом этапе обусловлена большой скоростью входа в атмосферу (порядка 2-й космической), а также экстремальными значениями давления и температуры газа в атмосфере Венеры, приводящим к значительным нагреву конструкции КА и уносу массы теплозащитных материалов в условиях значительных тепловых (конвективных и лучистых) тепловых нагрузок.

В докладе представлены конструктивные схемы перспективных аппаратов:

- варианты спускаемых аппаратов;
- аэростатный зонд;
- варианты аэростатных оболочек.

В представленных конструктивных схемах предлагается использовать следующие материалы:

- теплозащитные покрытия;
- теплоизоляционные материалы;
- материалы для пневматических тормозных устройств;
- материалы аэростатных оболочек.

В докладе представлены основные условия эксплуатации материалов и необходимые требования для улучшения их эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексашкин С.Н., Пичхадзе К.М., Финченко В.С.* // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2012. №2. 13.

2. *Финченко В.С., Котляров Е.Ю., Иванков А.А.* // Системы обеспечения тепловых режимов автоматических межпланетных станций, Издатель АО «НПО Лавочкина». 2018.

3. *Финченко В.С., Пичхадзе К.М., Ефанов В.В.* Надувные элементы в конструкциях космических аппаратов – прорывная технология в ракетно-космической технике // Издатель АО «НПО Лавочкина». 2019.

****

УЛУЧШЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ И ЭЛЕКРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ Х18Н10Т ЗА СЧЕТ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Ta(Zr)C-Mo-Ni

Антонюк М.Н., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Штанский Д.В.

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»» Москва, Россия

mariya.antonyuck@yandex.ru

IMPROVEMENT OF TRIBOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF STAINLESS STEEL H18N10T DUE TO THE DEPOSITION OF Ta (Zr) C-Mo-Ni COATINGS

Важнейшей проблемой, с которой сталкивается промышленная инфраструктура в прибрежной зоне, является разрушение строительных конструкций, механизмов и оборудования вследствие агрессивных химических, атмосферных и температурных воздействий. Материалы, работающие в агрессивных условиях (при контакте с соленой или грунтовой водой, а также при повышенной влажности) подвержены одновременному влиянию нескольких химических и механических процессов: царапанию, износу, коррозии и трибокоррозии. Одним из перспективных методов защиты поверхности металлических изделий от износа и коррозии является нанесение покрытий.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры, трибологических и электрохимических свойств покрытий Ta(Zr)C-Mo-Ni, полученных методом импульсного электроискрового осаждения в вакууме. Для осаждения покрытий использовались электроды составов Ta(Zr)C-Mo-Ni и TaC-Mo-Ni и размером 6×6×40 мм, полученные методом порошковой металлургии. Покрытия осаждали на подложки из нержавеющей стали марки Х18Н10Т размером Ø30х4.

Структуру покрытий изучали методом растровой электронной микроскопии. Химический состав электродов и покрытий определяли методом энергодисперсионной спектроскопии. Шероховатость поверхности покрытий оценивалась с помощью оптического профилометра. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке с потенциостатом «Voltalab PST050» в 3.5% растворе NaCl. Трибологические испытания по схеме «шарик-диск» проводили в 3.5% растворе NaCl при комнатной температуре. Приложенная нагрузка составляла 5 Н, дистанция пробега 500 м, линейная скорость в ходе испытания составила 10 см/с. Контр-тело - шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм.

Толщина полученных покрытий составляла 20-50 мкм. Трибологические исследования показали, что осаждение покрытий TaC-Mo-Ni и TaC-ZrC-Mo-Ni приводит к снижению значений коэффициента трения в полтора раза, по сравнению с нержавеющей статью, с 0.65-0.5 до 0.35-0.4. Относительно высокая шероховатость электроискровых покрытий не позволили определить скорости изнашивания стальной подложки, так как, в основном, стесывались вершины поверхностных выступов (рис. 1), поэтому была определена скорость износа контртела. Износ шарика Al_2O_3 зависел от шероховатости покрытий и снижался с 1.15×10^{-5} мм^3/(Н×м) (максимальная шероховатость Ra=8.9 мкм) до 5.27×10^{-6} мм^3/(Н×м) (минимальная шероховатость Ra=4.1 мкм). Нанесение покрытий TaC-Mo-Ni позволило снизить значения плотности тока коррозии в три раза, по сравнению со сталью Х18Н10Т (0.2 и 0.6 мкА/см^2, соответственно).

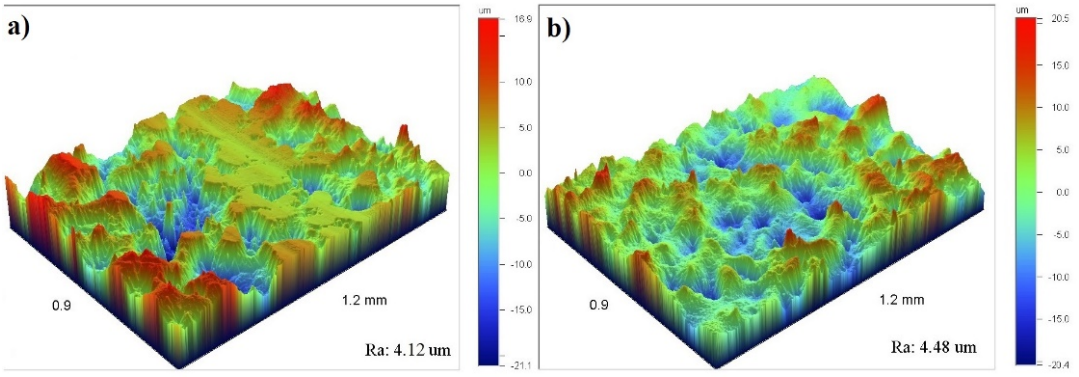


Рис.1- Структура покрытия TaC-Mo-Ni: a) После трибологических исследований; b) Первоначальная структура покрытия.

Работа была выполнена в рамках проекта РФФИ "Исследование процессов трибокоррозии, гидроабразивного и кавитационного износа функционально-градиентных покрытий для защиты сталей и титановых сплавов в морской воде".

****

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ КАПСУЛ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ

Бурова А.С.[1,2], Бородина Т.Н.[2,3], Трушина Д.Б.[2,3], González-Alfaro Y.[4], Букреева Т.В.[2,5]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

[2]ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

[3] Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

[4] Centro de Estudios Avanade's de Cuba (CEAC), CITMA, Cuba

[5]НИЦ "Курчатовский институт"

borodina@crys.ras.ru

THERMO-INDUCED SHRINKING OF POLYMER MULTILAYER CAPSULES MODIFIED WITH MAGNETIC NANOPARTICLES

Burova A.S., Borodina T.N., , Trushina D.B., González-Alfaro Y. ,Bukreeva T.V.

В настоящее время ведется интенсивное развитие технологий адресной доставки лекарственных препаратов. Создаются разнообразные системы целевой доставки биологически активных веществ в организм. Одним из перспективных направлений в этой области является получение полиэлектролитных капсул, оболочка которых модифицирована магнитными наночастицами. Магнитоуправляемые препараты способны аккумулироваться в нужном участке организма под действием приложенного магнитного поля, а также участвовать в биохимических взаимодействиях на клеточном уровне.

В данной работе методом электростатической адсорбции были получены полиэлектролитные капсулы на основе частиц карбоната кальция, оболочка которых модифицирована наночастицами магнетита (нчм). В качестве полимеров, формирующих оболочку капсул, были использованы поли-L-аргинин (PArg) и сульфат декстрана (DS), как поликатион и полианион, соответственно. Были получены образцы капсул следующего состава оболочек: $(PArg/DS)_3$ и (PArg/DS/PArg/нчм/DS/PArg/DS).

Полученные капсулы являются эффективными модельными системами адресной доставки. Однако, для дальнейшего практического применения разработанных систем необходимо уменьшить размер капсул до субмикронного. Для этого была произведена их термическая усадка (параметры термического сжатия: 90 °C, 60 минут; условия температурного воздействия были выбраны с учетом результатов проведенного ранее исследования [1].). Размер капсул $(PArg/DS)_3$ без наночастиц в оболочке после термоиндуцированного сжатия составил 1.1 ± 0.2 мкм, что соответствует степени сжатия капсул, равной 62 ± 7%. Результат нагрева капсул с магнитными наночастицами в оболочке в пределах погрешности совпадает с результатом, полученным для капсул без наночастиц: степень сжатия капсул PArg/DS/PArg/нчм/DS/PArg/DS составила 60 ± 9%, а их размер после нагрева – 1.0 ± 0.3 мкм. Можно сделать вывод, что включение наночастиц в состав полимерной оболочки не препятствует усадке капсул. Это открывает дополнительные возможности для дальнейшего варьирования и совершенствования характеристик исследуемых систем.

Морфология капсул до и после термического сжатия была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Была показана возможность инкапсулирования модельного красителя (Родамин 6Ж) в разработанные системы. Капсулы с красителем были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, степень включения красителя была изучена спектрофотометрически. Молекулы родамина 6Ж имеют небольшой положительный заряд и поэтому могут включаться в оболочку за счет взаимодействия с отрицательно заряженным полиэлектролитом. Эффективность капсулирования составила 79 ± 5% для интактных и 96 ± 5% для термоусаженных капсул.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что капсулы из биополимеров, оболочка которых модифицирована магнитными наночастицами, могут быть подвергнуты термическому сжатию и использованы для инкапсулирования функциональных соединений с целью их дальнейшей доставки.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-53-34007 «Куба_т».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Трушина Д.Б., Бурова А.С., Бородина Т.Н., Солдатов М.А., Клочко Т.Ю., Букреева Т.В.* // Колл. ж. 2018. V. 80(6). P. 1-6.

****

КОНСТРУКЦИОННЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ЖГУТОВЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И РАСТВОРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Выморков Н.В., Моторин Д.В., Разина Г.М., Осипова М.В.

Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия

vymorkov@technologiya.ru

STRUCTURAL CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC BASED ON DOMESTIC UNIDIRECTIONAL FILAMENT CORE AND SOLUTION RESIN

Vymorkov N.V., Motorin D.V, Razina G.M., Osipova M.V.

The results presented indicate the activities in the field of the development of structural carbon reinforced plastic based on domestic unidirectional filament core and ЭНФБ, КПР-150 solution resin produced by UMATEX Company.

It is shown that the manufacturing of the preset thickness prepreg based on unidirectional carbon filament core with the defined physical and chemical properties is a rather difficult task in terms of technology. It requires the expert approach to the research of the resin response during various prepreg manufacturing stages.

Уникальное сочетание конструкционных и специальных свойств углепластиков сделали эти материалы незаменимыми в космической технике. Особенно широко для изготовления конструкций космического назначения используются углепластики серии КМУ-4 на основе растворного связующего ЭНФБ.

Применение растворной технологии нашло широкое применение при производстве препрегов для изготовления изделий из ПКМ . При этой технологии производство имеет дело с полуфабрикатом, в котором наполнитель хорошо пропитан связующим на уровне моноволокна, а летучие от присутствующего растворителя удаляются в процессе сушки и их содержание регламентируется прямой оценкой качества препрега. Растворная технология позволяет более качественно совместить компоненты связующего при изготовлении.

Представлены результаты работ по разработке конструкционных углепластиков на основе отечественных однонаправленных жгутовых наполнителей производства компании UMATEX и растворных связующих марок ЭНФБ и КПР-150.

Приведены исследования теплофизических и физико-механических характеристик связующих , а также исследования возможности изготовления однонаправленных препрегов на основе отечественных углеродных жгутовых наполнителей марок UMT 45S, UMT 290, UMT 430 и данных связующих.

На основании исследований выбраны оптимальные технологические режимы пропитки выбранных углеродных наполнителей. По результатам изучения полученных значений комплексной вязкости и исследования особенностей поведения высококонцентрированных растворов использованы специальные технологические приемы, позволившие получить препрег заданной толщины и определенными физико-механическими свойствами.

Показано, что получение препрега заданной толщины на основе однонаправленных углеродных жгутовых наполнителей с определенными физико-механическими показателями является достаточно сложной в технологическом плане задачей, требующей квалифицированного подхода к изучению характера поведения связующего на разных стадиях изготовления препрега.

Представлены физико-механические характеристики препрегов на основе отечественных углеродных жгутовых наполнителей марок UMT 45S, UMT 290, UMT 430 и растворных связующих ЭНФБ и КПР-150.

****

СОТОВЫЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ И ПОЛИМЕРНЫХ БУМАГ ДЛЯ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Свиридов А.Г., Выморков Н.В., Попов А.Г., Моторин Д.В.

Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», Обнинск, Россия

vymorkov@technologiya.ru

ALUMINIUM FOIL AND POLYMENR PAPER HONEYCOMB CORE INTENDED FOR THE AIRSPACE EQUIPMENT

Sviridov A.G., Vymorkov N.V., Popov A.G., Motorin D.V.

The results presented indicate the activities in the field of aluminum foil and polymer paper honeycomb core industrial manufacturing technology. The production capacity is up to 1500 m³ per year and the modern high-performance equipment intended for intaglio adhesive strips application and honeycomb stack mechanized assembling is used.

The features of aluminum honeycomb core with the density of 200kg/m³ manufacturing and certification technologies are considered.

В настоящее время в конструкциях и деталях авиационно-космического назначения широко применяются сотовые заполнители на основе алюминиевой фольги и полимерных бумаг . В последнее время наблюдается смещение приоритетов в использовании материалов для производства деталей и конструкций авиационного и ракетно-космического назначения в пользу импортных производителей. Как правило, это объясняется более высоким качеством зарубежного аналога и возможностью его серийной поставки.

На сегодняшний день имеющееся в стране производство сотовых заполнителей на основе алюминиевой фольги и полимерных бумаг не позволяет в должной мере удовлетворить потребности тех отраслей, где применяются данные заполнители. Однако, помимо расширения производства и номенклатуры сотозаполнителей необходимо осуществлять и повышение его качества. Повышение требований к прочностным характеристикам деталей современных летательных аппаратов влечет за собой и повышение требований к физико-механическим показателям сотозаполнителя в составе данных деталей, что, в свою очередь, приводит к необходимости усовершенствования старой или разработки новой технологии с применением современного оборудования.

Проведены экспериментально-теоретические исследования по выбору принципиальной технологии изготовления сотового заполнителя на основе отечественной алюминиевой фольги и на основе полимерной бумаги. Представлены результаты работ по разработке промышленной технологии изготовления сотовых заполнителей на основе алюминиевой фольги и полимерных бумаг с мощностью производства до 1500 м³/год с применением современного высокопроизводительного оборудования по нанесению клеевых полос методом глубокой печати и механизированной сборки сотопакетов.

Рассмотрены особенности технологии изготовления и аттестации алюминиевого сотового заполнителя способом растяжки сотопакета, нанесения клеевых полос, резки на листы и сборки сотопакета, склейки сотопакета , механической обработки и растяжки сотодолек с плотностью до 200 кг/м³.

Проведены исследования физико-механических характеристик полимерного сотового заполнителя ПСП-1 с продольным и поперечным нанесением клеевых полос на основе аналогов полимерной бумаги «Nomex».

****

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Галлямова Р.Ф., Сафиуллин Р.Л., Мусин Ф.Ф.

Уфимский институт химии - подразделение Уфимского Федерального Исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

rida_gallyamova@mail.ru

FORMATION THE OXIDE FILM BY THE SOL-GEL METHOD ON THE SURFACE OF CARBON FIBERS

Gallyamova R.F., Safiullin R.L., Musin F.F.

In this study for application to the surface of the carbon fibers of the oxide film, a sol-gel solution based on tetraethoxysilane was used. The kinematic viscosity of the prepared sol-gel solutions was studied. Using SEM, we studied the surface morphology of carbon fibers after deposition of a SiO_2 film. The influence of the processes occurring in the sol-gel solution and the quality of the oxide film formed on the surface of the fibers were evaluated.

В последние годы золь-гель метод является одним из наиболее перспективных способов для получения оксидных пленок. С помощью золь-гель метода возможно получение тонких керамических пленок не только на разного рода волокнах, но и на любых поверхностях различных материалов. Свойства пленок в первую очередь зависит от физико-химических характеристик золь-гель раствора.

Для получения пленок, однородных по составу золь-гель раствор должен содержать определенное соотношение исходного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора [1,2].

В данном исследовании были получены золь-гель растворы на основе тетраэтоксисилана [3]. Для определения срока жизни используемого раствора и оптимизации режимов нанесения SiO_2 пленок была исследована кинематическая вязкость золь-гель раствора. Проводились микроструктурные исследования морфологии поверхности углеродных волокон до и после нанесения защитного слоя. Исследовались влияние параметров пленкообразующего раствора на формирование пленок на поверхности волокон.

Измерение вязкости показало, что в процессе старения золь-гель раствора продолжают протекать процессы гидролиза и конденсации, вследствие чего интенсивно протекает процесс зародышеобразования коллоидных частиц. Выявили, что вязкость пленкообразующего раствора не изменяется в течение 72 ч, при дальнейшей выдержки наблюдется резкое увеличение значений вязкости, свидетельствующее о гелеобразовании раствора. Электронно-микроскопические исследования показали, что при стабильном золь-гель растворе оксидные пленки в основном наносятся равномерно, но присутствуют непокрытые участки. В период созревания золя на поверхности углеродных волокон появляются частицы сферической или пластинчатой формы, что свидетельствуют о протекающих реакциях гидролиза и конденсации. Частицы накапливаются на поверхности пленки, вследствие чего приводят к растрескиванию и отслаиванию SiO_2 пленки в процессе сушки. При значении вязкости 5.5 мм^2/с и выше, начинается процесс гелеобразования раствора и нанесение SiO_2 пленки является нецелесообразным.

Результаты проведенных исследований показывают, что оптимальное время использования золь-гель раствора для нанесения покрытий не превышает 72 ч. Дальнейшее увеличение вязкости приводит к ухудшению качества оксидных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Республики Башкортостан молодым ученым (№ 5ГР/2020 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Wen T., Gao J., Shen J., Zhou Z. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 5923-5926.
2. *Gallyamova R.F., Galyshev S.N., Musin F.F., Badamshin A.G., Dokichev V.A*. Solid state phenomena. 2018. V. 284. P. 1242-1247.
3. *Vix-Gutesrl C., Ehrburger P.* Carbon. 1997. V. 35. P. 1587-1592.

****

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Григорьева Т. А., Ситников П.А.
Институт химии Коми научного центра уральского отделения Российской академии наук, Сыктывкар, Россия
grigorjevatan@gmail.com

ASSESSMENT OF INFLUENCE OF ACID-BASIC FILLER NATURE ON ADHESION PROPERTIES OF EPOXYPOLYMER MATRICES

Спрос на композиционные материалы на основе эпоксидных полимеров возрастает с каждым годом в самых разнообразных областях: нефте- и газодобыча и переработка, машино и судостроение, оборонная промышленность и наземное строительство. Со стороны потребителя расширяются требования к эксплуатационным характеристикам используемых изделий, покрытий и конструкций. В связи с этим область научных интересов множества исследователей связана с вопросами усовершенствования композиционных материалов.

Одним из успешных направлений в части модифицирования эпоксидных материалов является введение в полимерную матрицу нанодисперсных оксидов металлов и переходных элементов. Установлено, что введение оксидных наполнителей позволяет увеличить теплостойкость и улучшить прочностные характеристики, приводит к росту модуля упругости.

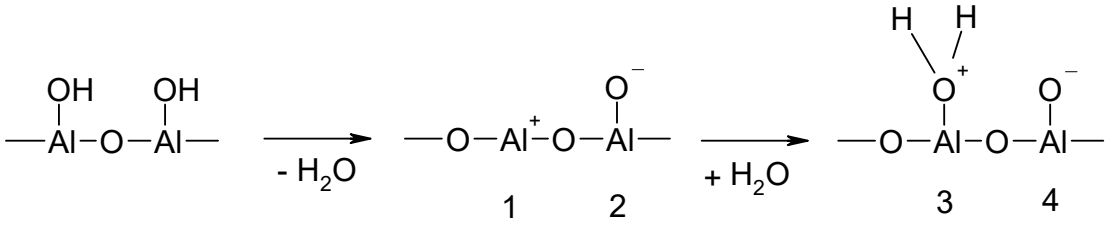
Кроме того, наночастицы некоторых оксидов улучшают устойчивость эпоксидных покрытий к трещинам и дефектам, влияют на температуру отверждения и стеклования и прочие структурные и трибологические свойства модифицированных композитов [1, 2]. Актуальной проблемой остается

совершенствование таких свойств композиционных материалов, как стойкость к вибрационным нагрузкам, удельный вес; а для покрытий на основе эпоксидных полимеров - адгезия, защитное и антикоррозионное действие.

Для прогнозирования свойств модифицированного композиционного материала необходимо понимание характера взаимодействия наночастиц с компонентами полимерной матрицы.

Известно, что поверхность оксидов характеризуется наличием различных функциональных групп, являющихся кислотными и основными льюисовскими и бренстедовскими центрами [3]. Тип и число адсорбционных центров на поверхности оксида одного и того же элемента зависит от способа получения, температуры, кислотности среды и т.д. В зависимости от устанавливающихся на поверхности равновесий изменяется состояние адсобционных центров и их количественное соотношение.

Например в гидроксоформе оксида алюминия, в результате дегидратации, два соседних иона OH- объединяются с образованием на поверхности дополнительных кислотных и основных центров:



Здесь 1 – льюисовский кислотный центр, 2,4 – основные центры, 3 – бренстедовский центр.

С другой стороны, эпоксидные олигомеры, кроме оксирановых циклов, могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью оксида [4]. С этой точки зрения, необходимо понимание взаимосвязи поверхностных энергетических характеристик полимеров в широком спектре кислотно-основной составляющей свободной поверхностной энергии и их адгезионного взаимодействия с различными поверхностями.

Очевидно, что на смачивающую способность и работу адгезии оказывают совокупное влияние содержание полярных групп в поверхностном слое полимера и кислотно-основные характеристики модифицирующего компонента.

Конечной целью исследования автора является получение корреляционной зависимости между кислотно-основной природой различных оксидов и адгезионными характеристиками модифицированных ими эпоксиполиамидных материалов.

К настоящему времени в рамках реализации поставленной цели выполнена работа по изучению кислотно-основных свойств нанодисперсного оксида алюминия и проведен анализ влияния введения данного оксида в полимерную матрицу на ее адгезионные свойства относительно стального субстрата.

В работе использовались эпоксидный олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид марки изо-МТГФА (ТУ 6-09-3321-73) в качестве отвердителя и различные катализаторы: 2,4,6,-трис(диметиламинометил)фенол марки алкофен (ТУ 6-09-4136-75), нанодисперсный оксид алюминия (99,6%) фирмы Nanox. В качестве субстрата определена сталь марки СТ-3.

Изучение кислотно-основных свойств оксида алюминия проводили методом потенциометрического титрования его водных суспензий, с последующей математической обработкой в рамках 2pK-приближения [5]. Из результатов исследований следует, что на поверхности оксида имеется четыре кислотно-основных центра, которые можно соотнести с равновесиями:

$$-Al-OH_2^+ \leftrightarrow -Al-OH+H^+ \qquad pK_{a1}= 4.4$$
$$-Al-OH+H^++A^- \leftrightarrow -Al-OH_2^+\cdots A^- \qquad pK_{a,A}= 6.5$$
$$-Al-OH+M^+ \leftrightarrow -Al-O^-\cdots M^++H^+ \qquad pK_{a,M}= 9.05$$
$$-Al-OH \leftrightarrow -Al-O^-+H^+ \qquad pK_{a2}= 11.15$$

Исследование адгезионных свойств модифицированного полимера производились путем измерения краевого угла смачивания с помощью оптического прибора OCA-15EC DataPhysics Instruments GmbH по методу лежащей капли.

Следует отметить, что степень влияния наполнителя на различные свойства эпоксидного полимера, в том числе на адгезию, зависит не только от его природы, но и от целого ряда факторов: методов его получения, размера и формы модифицирующих частиц, их концентрации и распределения в матричном материале, последовательности и способа введения наполнителя в эпоксидную матрицу, интенсивности, времени и температуры смешивания наполнителя с полимером и т.п. Поэтому, при оценке качественных характеристик модифицированного эпоксидного полимера, крайне важны контроль и регулирование всех вышеперечисленных параметров.

В связи с чем, проведены исследования по подбору условий выполнения эксперимента, обеспечивающих максимальную воспроизводимость результатов: определены оптимальные концентрация наполнителя (0,5-1,0%), температуры (75° - 100°С) и времени контакта наполнителя и полимерной матрицы (180 мин).

Методом измерения краевого угла смачивания показано, что при введении нанодисперсного оксида алюминия в полимерную матрицу при выбранных оптимальных условиях улучшается смачиваемость эпоксидного связующего**.** Взаимодействие между наночастицами оксида алюминия и эпоксидной матрицей, зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц и оказывает большое влияние на дальнейшие процессы, протекающие на границе раздела адгезив/субстрат, кислотно-основное взаимодействие между которыми обуславливает адгезионную прочность соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *In-Yup Jeon, Jong-Beom Baek.* Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. // Materials. 2010. V. 3. P. 3654-3674.

2. *Galy J., Moysan J., El Mahi A. et al.* Controlled reduced-strength epoxy-aluminium joints validated by ultrasonic and mechanical measurements // International Journal of Adhesion & Adhesives. 2017. V. 72. P. 139–146.

3. *Trueba M., Trasatti S.P.* γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. P. 3393–3403.

4. *McCAFFERTY E.* Acid–base effects in polymer adhesion at metal surfaces// J. Adhesion Sci. Technol. 2002. V. 16, N. 3, P. 239–255.

5. *Sitnikov P. A., Vaseneva I. N., Belyy V. A., Kenzhin R. M., Volodin A. M., Vedyagin A. A.* Study on the interfacial interactions of sulfated alumina with epoxy polymer. // Ceramics International. 2019. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.223.

****

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМАЦИИ

Овчинников В.И., Давыдкин В. Н., Рудницкий К. Ф.

Научно-исследовательский институт импульсных процессов, Минск, Беларусь

OvchinnikovVI@yandex.ru

INFLUENCE OF NANOSTRUCTURAL ELEMENTS ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL UNDER CONDITIONS OF DEFORMATION

Ovchinnikov V.I., Davydkin V. N., Rudnitski K. F.

The paper presents the results of computer simulation of the stress state of a multilayer composite material depending on the applied load using the ELCUT software interface. The ELCUT complex can solve problems of elasticity theory in terms of plane stresses, plane deformations, and axisymmetric stress States with isotropic or orthotropic properties of materials. The results of modeling in the ELCUT software package and studies of the effect of the content of SiO_2 nanopowder particles on the strength characteristics and deformation processes occurring in a three-layer dispersed-filled polymer composite based on ed-20 epoxy-Diane resin and 0.5 mm thick fiberglass type E under static loading are presented.

Введение. Одним из направлений в создании дисперсно-наполненных полимеров является их модификация частицами керамик для снижения хрупкости и повышения ударостойкости. Положительные результаты были получены для ударопрочного полистирола, эпоксидных и других матриц [1,2]. *Механизм упрочнения материалов, по-видимому, весьма сложен, но главная роль*

отводится торможению развития трещины керамическими частицами. Многие авторы указывают на целесообразность создания в целях повышения прочности переходного слоя, обладающего высокой адгезией к матричному полимеру и керамической частице [3,4].

Важным моментом при получении композиционного материала с заданными свойствами является моделирование этих свойств на стадии его разработки.

Цель работы - моделирование напряженного состояния в многослойных композиционных материалах при статическом нагружении.

Материал исследования. Для исследования поведения модельных образцов многослойного композиционного материала при статическом нагружении были выбраны следующие компоненты: в качестве полимерной матрицы эпоксидная смола ЭД-20, в качестве наполнителя нанопорошок SiO_2 с размером частиц 100 - 200 нм, в роли промежуточного армирующего слоя использовали стеклоткань типа Е толщиной 0,1 мм, плотностью 1,63 г/см^3 пропитанной эпоксидной смолой ЭД 20.

Для экспериментальных исследований были изготовлены трехслойные образцы из ЭД 20с добавлением различной объемной концентрации - до 20 % нанопорошков SiO_2 и промежуточного слоя из стеклоткани пропитанной ЭД-20. Предел прочности на растяжение и модуль упругости Юнга определялись с помощью машины для прочностных испытаний материалов Zwick/ Roell Z005 (Германия).

Компьютерное моделирование напряженного состояния в многослойных композициях

Программный интерфейс ELCUT

ELCUT - это не только интерактивная система, но и COM-сервер, который можно вызывать из собственных программ, написанных на разных языках программирования, таких как Visual Basic, C++, C#, Delphi, а также на скриптовых языках и языках прикладных пакетов (Excel, Word, Matlab).

Программный интерфейс ELCUT представлен как совокупность объектов с их методами и свойствами. Техника работы с объектами весьма похожа на программирование в среде Microsoft Word или Excel. Совокупность программных объектов, примеров и инструментов для программирования носит название технология Active Field.

К программным объектам ELCUT относится и LabelMover представляющий собой инструмент параметрического анализа. С его помощью можно исследовать зависимости между параметрами задачи (ее геометрией и физическими свойствами) и характеристиками решения задачи. В дополнение к диалоговому интерфейсу пользователя, LabelMover предоставляет два вида программного интерфейса: COM интерфейс и интерфейс командной строки.

Расчет упруго-напряженного состояния применяется при проектировании большинства механических конструкций. В задачах теории упругости интерес представляют перемещения, деформации, и различные компоненты тензора напряжений.

Используя пакет ELCUT можно решать линейную задачу упругости сплошной среды для плосконапряженного, плоскодеформированного или осесимметричного напряженного состояния. Уравнения записаны в терминах напряжений.

Расчет прочностных характеристик полимерного композиционного материала в зависимости от количества наполнителя

Для исследования распределения напряжений, деформаций и перемещений в исследуемом композиционном материале была создана компьютерная модель в программном пакете ELCUT, которая представлена на рисунке 1.

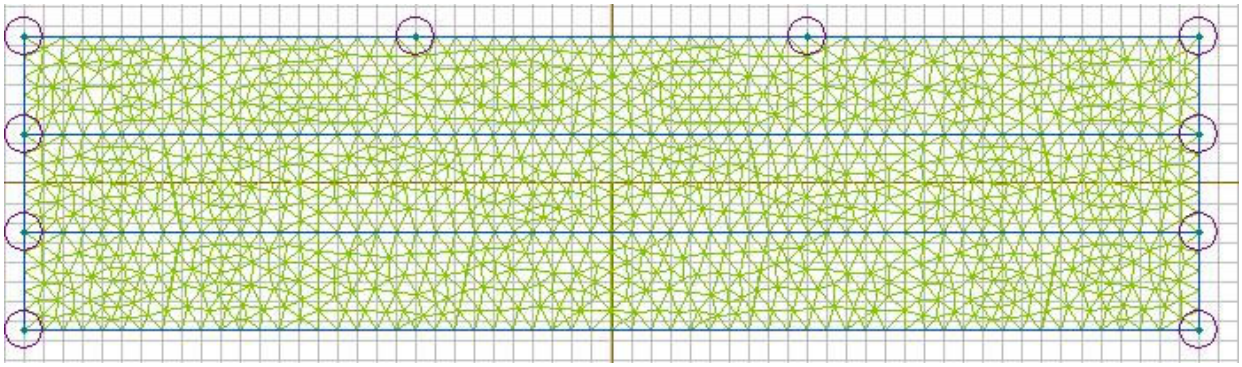
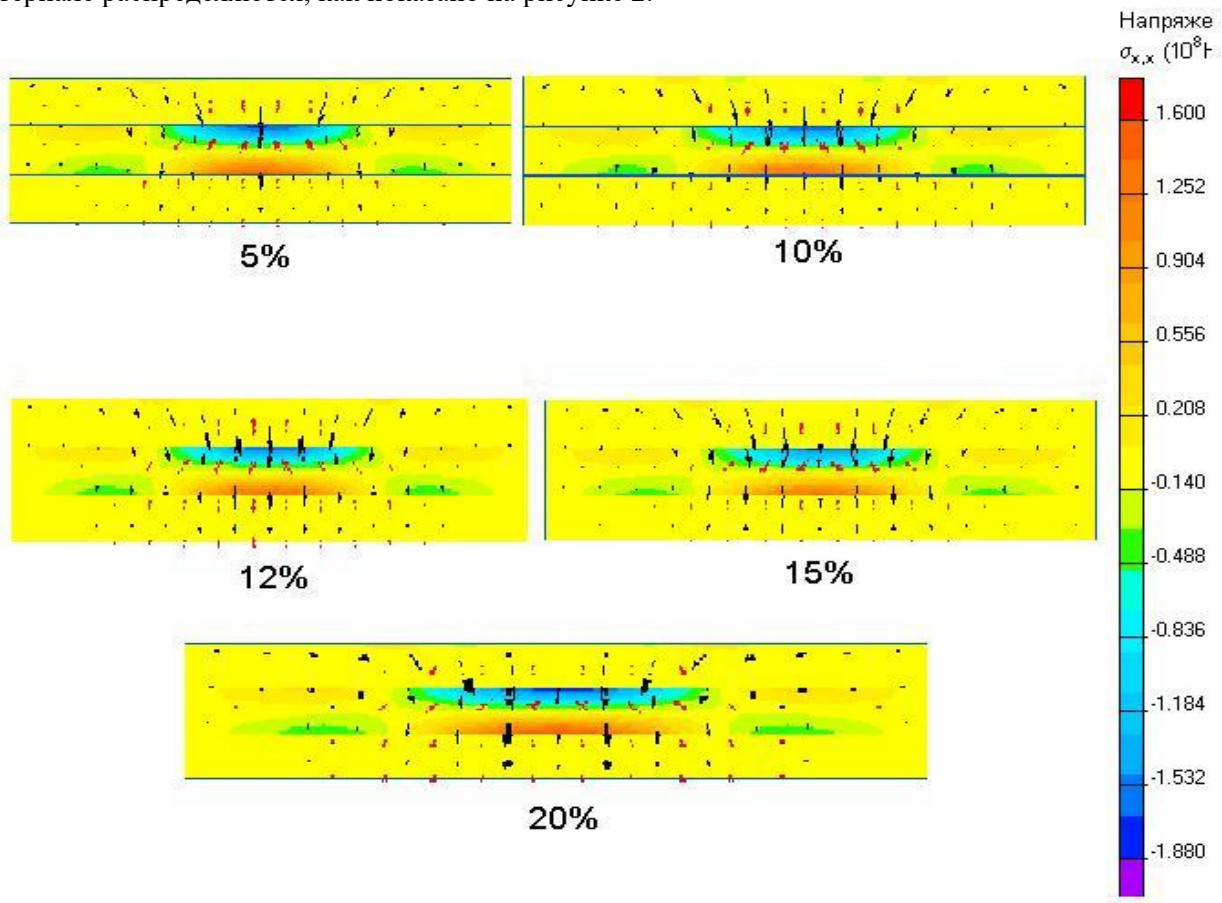


Рисунок 1- Модель образца исследуемого трехслойного материала

Длина исследуемого образца – 10 мм, толщина образца 1,5 мм, толщина слоя – 0,5 мм.

Сетка конечных элементов для каждого слоя состоит из 450 узлов, общее количество узлов 1243. В качестве среднего слоя было использована стеклоткань типа Е пропитанная эпоксидной смолой, внешние дисперсно-наполненные слои изготовлены из эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с различным содержанием наполнителя 5 %, 10 %, 15 %, и 20 % из нанопорошка диоксида кремния фракции 100 - 200 нм.

Для данных образцов приложенное давление было распределено в центральной части образца в области 2 мм. Величина давления $5 \cdot 10^7$ Н/м^2. При таких условиях, поля напряжений в трехслойном материале распределяются, как показано на рисунке 2.



содержание SiO_2 в материале а)5 % б)10 %, в) 15 %, г) 20 %

Рисунок 2 - Распределение полей напряжения в трехслойном композиционном материале

Анализ результатов приведенных на рисунке 2 показал, что наибольшая концентрация напряжений во всех образцах данного трехслойного композита сконцентрирована на границе между нижним слоем эпоксидной смолы с наполнителем SiO_2 и слоем пропитанной стеклоткани, а наименьшее – на верхней границе между слоями эпоксидной смолы с наполнителем и пропитанной стеклоткани. Самый большой градиент между напряжениями на верхней и нижней границах раздела между слоями присутствует в образце с 20 % содержанием нанопорошка диоксида кремния.

Величина напряжений на нижней границе больше, чем на верхней на 15- 20 %.

На рисунке 3 показаны области полей перемещения материала в трехслойной композиции при постоянном давлении $P=5*10^7$ Н/м^2. Самые большие перемещения сконцентрированы в центральной части образца, что определяется областью приложенных давлений на площади примерно 2 мм^2. Наибольшей способностью к сопротивлению перемещениям имеет образец композита с содержанием диоксида кремния 12 %. Даже для образцов трехслойного композиционного материала с минимальным и максимальным содержанием диоксида кремния, 5 % и 20 % перемещение нижнего слоя – имеют минимальные значения, что говорит о высокой сопротивляемости композита разрушению и достаточной прочности.

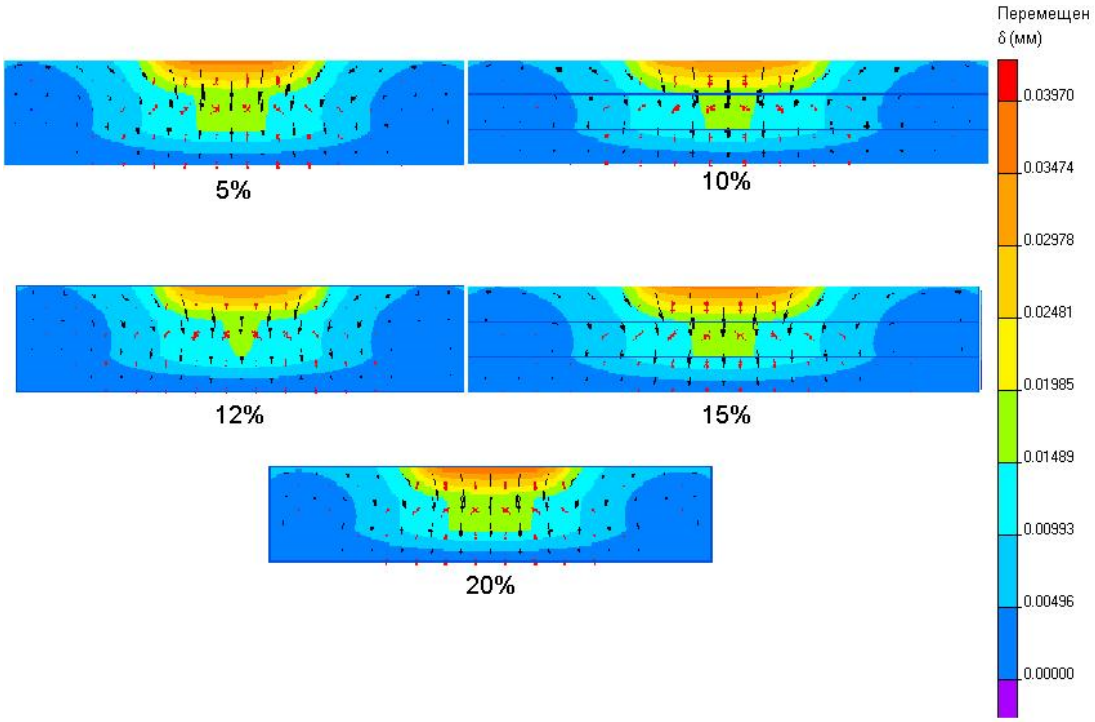


Рисунок 3 - Поля перемещений материала при различном % содержании наполнителя SiO_2

На рисунке 4 представлены расчеты перемещений компонентов материала в трехслойном композиционном материале для композиций с различным содержанием SiO_2..При постоянном давлении $5{,}0 \cdot 10^7$ Н/м^2 минимальное перемещение 0,0357 мм имеется в образце с содержанием наполнителя SiO_2. 12 %, максимальное 0,0398 с содержанием SiO_2 - 20 %. Увеличение процентного содержания наполнителя приводит к увеличению центров торможения распространения трещин, с одной стороны и концентрации напряжений с другой стороны, что может привести к большим смещениям материала вплоть до разрушения с увеличением нагружения.

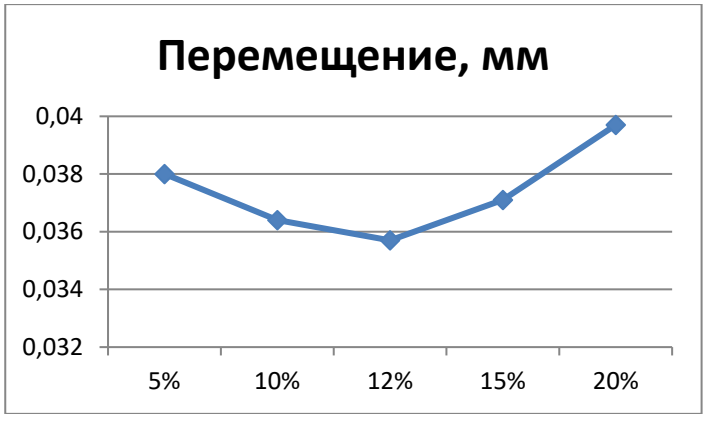


Рисунок 4 - График изменения перемещения материала

По результатам моделирования, можно сделать вывод, что для каждого дисперсно-наполненного композиционного и даже многослойного материала имеет место оптимальный процент наполнения (в данном случае 12 %) при котором материал обладает высоким сопротивлением деформации при нагружениии с постоянной величиной давления, а также хорошими физико-механическими свойствами, что свидетельствует о положительном влиянии армирования керамическими наночастицами.

Для сравнения расчетов, проведенных с помощью программного пакета ELCUT, были проведены испытания предела прочности на растяжение и модуль упругости Юнга на машине Zwick/Roell Z005 для механических испытаний материалов. Результаты расчетов и измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Расчетные и экспериментальные значения модуля упругости для композиционного материала с различным содержанием SiO_2

С - Содержание SiO_2, %	Е-модуль упругости расчетный, ГПа	Е - модуль упругости, экспериментальный, ГПа
5	1,21	1,15
10	1,305	1,205
12	1,34	1,23
15	1,22	1,18
20	1,15	1,1

Из результатов, приведенных в таблице 1, следует, что расчетные и экспериментальные значения модуля упругости композиционного материала на полимерной основе армированного стеклотканью и упрочненного частицами SiO_2 хорошо коррелируют между собой.

Аналогичная зависимость модуля упругости от объемной концентрации установлена для нанопорошков Al_2O_3.. При увеличении концентрации порошка с 0 до 15 % наблюдается рост характеристики и при 15 % достигает максимума. Изменение модуля упругости при этом составило на 23 %. При дальнейшем увеличении концентрации порошка значительного роста механических характеристик не наблюдалось.

Заключение. В работе показаны возможности программного пакета ELCUT в области моделирования прочностных свойств различных материалов и его применение может значительно ускорить и облегчить научные исследования в области разработки новых материалов.

Компьютерные модели полимерных многослойных композитов позволяют выявить аналитические зависимости, показывающие влияние свойств порошков, волокон, матрицы, их адгезионного взаимодействия, структуры материала и механизмов разрушения на макроскопические упругопрочностные характеристики однонаправленного слоя.

Результаты проведенных исследований на модельных дисперсно-наполненных композиционных материалах позволяют оптимизировать распределение наполнителя в матрице по составу и параметрам микроструктуры, установить характер упруго - напряженного состояния при статическом нагружении и могут быть полезны для моделирования других композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТЕРЫ

1. *Липатов Ю.С.* Будущее полимерных композиций // Киев: Наук. думка. 1984. 135 с.

2. *Кацевман М.Л.* Новые высокотехнологичные композиционные термопласты для перспективных моделей автомобилей ВАЗ // Пласт. массы. 2006. № 10. С. 26-28.

3. *Whites K.* Wave Computation of Constitutive Parameters for Lossless Com-posite Chiral Materials // IEEE Trans. Antennas Propagat. 1995. V.43. № 4. P. 376-384.

4. *Жигун И.П.* Свойства пространственно-армированных пластиков // Рига: Зинатне. 1978. 215 с.

5. *Бухаров С.В.* Конструкции из композиционных материалов // 2000. №1. С. 43-49.

6. Наполнители для полимерных композиционных материалов**:** справочное пособие // Пер. с англ. под ред. *Бабаевского П.Г.* М.: Химия. 1981. 736 с.

****

ТЕКУЩАЯ СИТУАЦИЯ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В КИТАЕ

Дай Юй*, Ху Сянлун, Ма Вэйдун

«Advanced Corporation for Materials & Equipments», Чанша, Хунань, Китай

* *jessie@sinoacme.cn*

Резюме. Вместе с постоянным увеличением потребностей рынка в новых материалах, таких как углеродные материалы и композиционные материалы из карбида, углеродные волокна, титановые сплавы и др., техническая потребность в теплотехническом оборудовании, необходимом для получения этих материалов, также постоянно увеличивается. В настоящей статье на основании технологической потребности соответствующих материалов, с учетом технических характеристик существующего оборудования компании «Advanced Corporation for Materials & Equipments», проведен анализ текущей ситуации и тенденции развития технологий теплотехнического оборудования для получения новых видов углеродных материалов (Химическое фазовое осаждение, предварительное окисление, карбонизация и графитизация), термического оборудования порошковой металлургии, а также оборудования термической обработки.

Новые материалы, как фундамент и введение высокой и новой технологии, имеют очень широкую сферу применения. Новое поколение материалов, новое поколение оборудования. Передовое теплотехническое оборудование является базовым условиям для получения композитных материалов из карбида и карбида кремния с высокими характеристиками, углеродных волокон, материалов для 3D-печати и титанового сплава. Некачественные характеристики материалов, на самом деле - это низкий уровень главного технологического оборудования. Теплотехническое оборудование, разработанное компании «Advanced Corporation for Materials & Equipments», представляет самый высокий уровень в Китае в этой области. В настоящей статье, с учетом технических характеристик существующего оборудования компании «Advanced Corporation for Materials & Equipments», проводится короткий анализ текущего состояния теплотехнического оборудования и тенденции развития в Китае, предоставляются справочные данные и руководство для разработки теплотехнического оборудования новых материалов следующего поколения.

1. Теплотехническое оборудование для получения углеродных материалов

1.1. Оборудование химического газового оседания композитных материалов C/C и C/C-SiC.

1.2. Оборудование графитизации углеродных волокон и композитных материалов (C/C、C/C-SiC) при высокой температуре

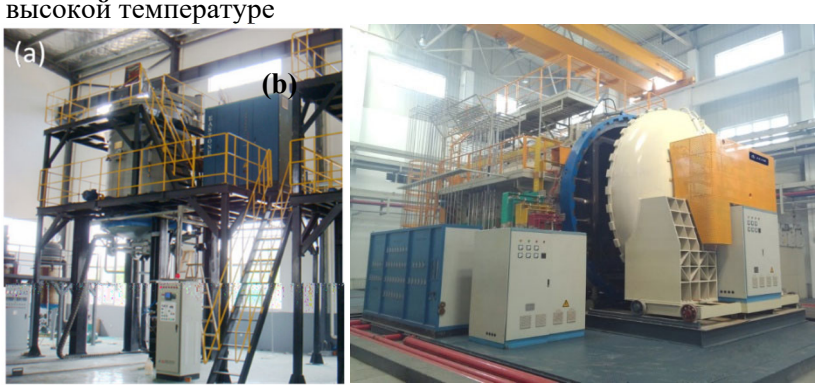


Рис. 1. (a) Крупногабаритная печь графитизации индукционного нагревания при умеренной частоте и (b) крупногабаритная печь графитизации с резистивным нагревом.

2. Теплотехническое оборудование порошковой металлургии

Компания «Advanced Corporation for Materials & Equipments» в последние годы разработало некоторые типы теплотехнического оборудования порошковой металлургии, в том числе разные печи обезжиривания, карбонизации, восстановления, для спекания под давлением, для обезжиривания и спекания и агломерации, необходимые для технологий порошковой металлургии. Это оборудование представляет собой самый высокий технический уровень в настоящее время в Китае.

3. Оборудование вакуумной термической обработки

Технология вакуумной термической обработки является технологией, по которой выбирают подходящую среду охлаждения в зависимости от требований характеристик и закономерности изменения фаз конструктивных материалов, чтобы материалы и конструкции, нагреваемые под вакуумом, по требуемой скорости охлаждения охлаждать до температуры на выходе печи.

Сверхкрупная печь агломерации при сверхвысокой температуре под давлением.

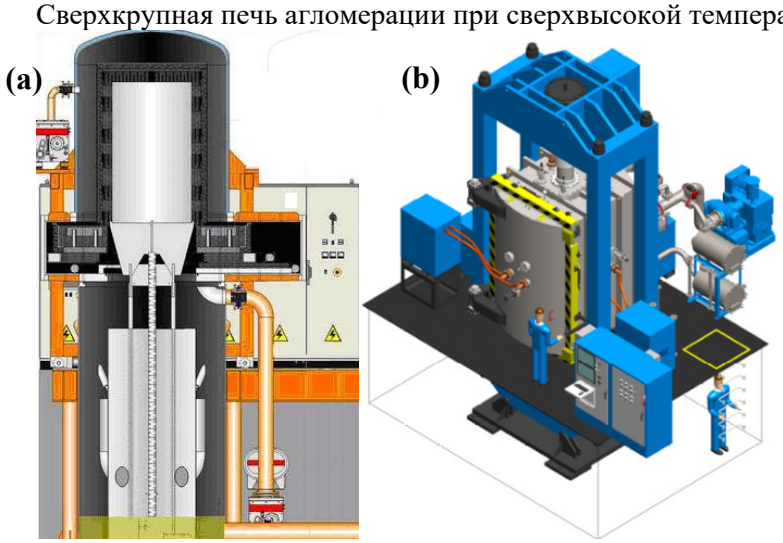


Рис. 2(a). Конструктивная схема вертикальной печи вакуумной водяной закалки (b) и сверхкрупного оборудования агломерации при сверхвысокой температуре.

4. Тенденция развития китайской технологии термического оборудования

4.1. Производство оборудования с большой производительностью

4.2. Интеллектуализация мероприятий управления

4.3. Информатизация проектирования и разработки

4.4. Экологичность в направлении исследования

5. Заключение

В настоящей статье с учетом технических характеристик оборудования «Advanced Corporation for Materials & Equipments» проведено об общение существующих основных технологических особенностей теплотехнического оборудования с новыми материалами: печь химического фазового оседания композитных материалов C/C, C/C-SiC, печь предварительного окисления/карбонизации/графитизации углеродного волокна при высокой температуре, печь обезжиривания/агломерации/восстановления в порошковой металлургии, вакуумная печь вакуумной термической обработки, обобщены тенденции развития теплотехнического оборудования с новыми материалами. Рассмотрены увеличение масштабов, интеллектуализация, информатизация, экологичность и интеграция, что представляет собой определенную справочную значимость для развития китайского теплотехнического оборудования в направлении международного передового уровня.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ, АРМИРОВАННЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Егоров А.С.[1,2], Богдановская М.В.[1,2], Александрова Д.С.[1,2], Ивашкина В.Н.[3], Осипчик В.С.[3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия

[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[3]РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

egorov@irea.org.ru

INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF MODIFICATION OF POLYIMIDE SYSTEMS REQUIRED TO CREATE REINFORCED COMPOSITE MATERIALS BY 3D PRINTING

Для создания термостойких высокопрочных изделий методом трехмерной печати непрерывным волокном был разработан альтернативный способ предварительной пропитки армирующего волокна. Пропитка осуществлялась двухстадийным методом: первоначальным аппретированием волокна растворами мономеров, олигомеров и сополимеров с изоцианатными группами и последующей пропиткой растворами реакто- и термопластичных полиимидов различного химического строения.

Для использования в качестве аппретирующих составов был синтезирован ряд органорастворимых полимеров и сополимеров на основе диангидридов 3,3’,4,4’-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты, 3,3',4,4'-бензофенон тетракарбоновой кислоты и 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-гексафторпропанового ангидрида.

Для использования в качестве пропитывающих составов был синтезирован ряд полиимидных матриц, содержащих различные модифицирующие добавки для улучшения технологических свойств и эксплуатационных характеристик.

Было установлено, что добавление полисилоксан–полиоксиалкиленовых блок-сополимеров (ПСПЭ) существенно снижают вязкость системы, что оказывает положительное влияние на пропитку углеволокна и технологические свойства.

В рамках работы было проведено исследование влияния модификаторов на поверхностное натяжение пленок, полученных из полиимидных матриц. Изготовление пленок осуществлялось методом многоступенчатой имидизации. Было определено, что введение в полимерную матрицу ПСПЭ совместно с циклокарбонатами приводит к увеличению значений полярной составляющей поверхностного натяжения и улучшению адгезии между углеволокном и полимерным связующим.

Также, было изучено влияние модифицирующих добавок на физико-механические свойства полученных пленок. Было уставлено, что введение в полимерную матрицу поливинилформальэтилаля увеличивает деформационно-прочностные показатели пленок за счет образования поперечных связей.

Таким образом, в ходе выполнения проекта были разработаны аппретирующие и пропитывающие полимерные составы и было определено влияние модифицирующих добавок на их технологические и физико-механические свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках Договора № 18-29-18087\19 о предоставлении гранта победителю конкурса и реализации научного проекта.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТРОЙСТВА PUSH-TO-PULL В КОЛОННЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Кирюханцев-Корнеев Ф.В.[1], Логинов П.А.[1], Орехов А.С.[1,2], Левашов Е.А.[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

[2]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

kiruhancev-korneev@yandex.ru

STUDY OF NANOMECHANICAL PROPERTIES OF COATINGS USING “PUSH-TO-PULL” DEVICE IN COLUMN OF TRANSMISSION ELECTTRON MICROSOPE

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Loginov P.A., Orekhov A.S., Levashov E.A.

The purpose of this study was to develop a method for determining the tensile strength of ion-plasma thin-film coatings during their nanodeformation in the column of a transmission electron microscope. The oxidation-resistant coating in the Mo-Zr-Si-B system was chosen as the object for mechanical testing

Целью настоящего исследования являлась отработка методики определения предела прочности по схеме растяжения для ионно-плазменных тонкоплёночных покрытий при их нанодеформации в колонне просвечивающего электронного микроскопа. В качестве объекта для механических испытаний было выбрано защитное покрытие в системе Mo-Zr-Si-B, обладающее сочетанием высокой твёрдости (свыше 20 ГПа) и жаростойкости (сопротивление окислению до T≥1500°C).

Покрытия были получены с помощью магнетронного распыления мишени ($MoSi_2$+10%MoB)-20%ZrB_2 на вакуумной установке типа УВН-2М, оснащённой распылителями ВИ-2 и ионным источником. Подаваемая на магнетрон мощность составляла 1 кВт. Осаждение проводилось в Ar при давлении 0.2 Па. Время осаждения составляло 40 мин. В качестве модельных подложек применялись пластины из поликристаллического оксида алюминия марки ВК-100. Исследование покрытий проводилось с использованием методов рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4, CuKα излучение), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-3400), энергодисперсионной спектроскопии (Noran 7 Thermo), оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (Profiler 2 Horiba Jobin Yvon), рамановской (NT-MDT/SOL) и инфракрасной спектроскопии (спектрометр Vertex 70 Bruker). Фольги для испытаний были изготовлены методом FIB (Strata). Нагружение по схеме растяжения осуществлялось с применением модуля «Push-to-Pull» (Hysitron), установленного в колонне просвечивающего электронного микроскопа (JEM-2100 Jeol). В экспериментах фиксировалась зависимость нагрузки от перемещения, а также проводилась непрерывная видеозапись процесса деформации образца покрытия (рис. 1). Для уточнения данных были проведены измерения покрытий методом наноиндентирования (NanohardnessTester, CSM Instr.) при нагрузках 2-10 мН и последующие вычисления механических характеристик.

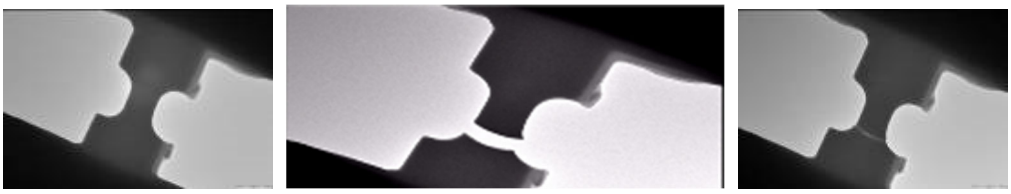


Рис. 1 – Стадии испытания на растяжение в модуле PTP покрытия Mo-Zr-Si-B

Результаты показали, что покрытие имеет композитную структуру и состоит из наноразмерных кристаллитов гексагональной фазы h-$MoSi_2$ с растворёнными в ней атомами Zr, а также аморфной фазы, близкой по составу к MoB. При растяжении наблюдался хрупкий характер разрушения материала. С учётом перемещения зажимов на холостом ходу была определена прочность, которая оказалась значительно выше величины, характерный для объёмной керамики на основе $MoSi_2$. Обсуждены возможные причины столь высоких значений. Проведено сравнение данных, полученных с использованием модуля PTP в высоком вакууме ПЭМ, и результатов наноиндентирования в нормальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 0718-2020-0034) .

****

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

Кобзев В.А.[1,2], Чеченин Н.Г.[1,2], Букунов К.А.[1,2], Воробьева Е.А.[1], Макунин А.В.[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет

kobzzzev@mail.ru

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMER COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES USING COMPUTER MODELS

Kobzev V.A., Chechenin N.G., Bukunov K.A., Vorobyeva E.A., Makunin A.V.

Одной из актуальных задач материаловедения является создание материалов, устойчивых к воздействию скоростных частиц. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются полимер-тканевые композиты, сочетающие в себе свойства различных компонентов и эффективно противостоящие ударным нагрузкам.

Нанокомпозиты – новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Нанокомпозиты способны реализовать высокий уровень как специальных свойств материалов, (электропроводность, магнитная проницаемость, теплопроводность) так и механических свойств (прочность, ударная вязкость, твёрдость). Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокомпозитов являются углеродные нанотрубки. В работе изучено изменение свойств композитных материалов при введении УНТ в матрицу полимера. Сегодня основным методом разработки новых типов композитных материалов для защиты космических аппаратов служит эксперимент. Высокая стоимость материалов и большой объем варьируемых параметров приводят к значительным затратам средств и времени при создании новой конструкции. В связи с этим возрастает потребность в аналитических и численных методах, позволяющих выполнять достоверный анализ динамических процессов, связанных с пробиванием преград со сложной структурой, и прогнозировать поведение всей защитной конструкции. Построение вычислительных моделей позволяет проводить оценку эффективности различных вариантов защитных конструкций при минимальных затратах.

Развитие компьютерных технологий дало толчок применению численных методов для решения задач механики деформируемого твердого тела. Метод конечно-дискретных элементов (МКДЭ, англ. finite-discrete element method, FDEM) – является новым мощным численным методом механики. Объединение преимуществ МКЭ и МДЭ дает возможность моделирования процессов упругого деформирования, образования и роста трещин, фрагментации среды и механического взаимодействия обособленных элементов. В компьютерных программах реализующих такой подход добавляется возможность «связывать» дискретные элементы между собой посредством невесомых идеально упругих связей. Таким образом становится возможным моделирование твердых тел. Связи ведут себя аналогично стержням и способны воспринимать растяжение, сжатие, изгиб и кручение.

Экспериментальные методы

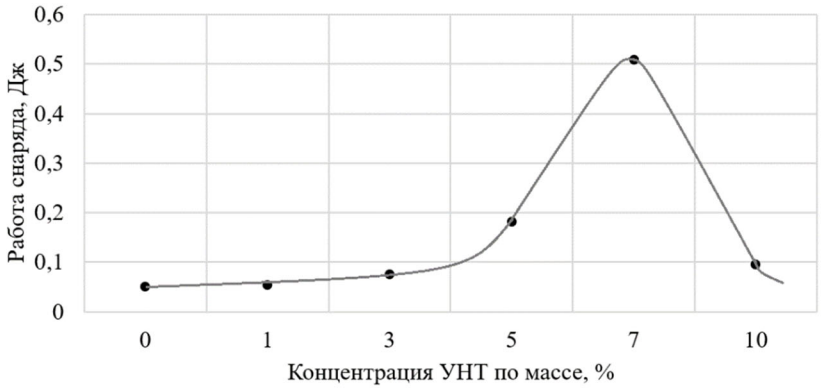
В НИИЯФ МГУ ведётся опытно-экспериментальное производство нанотрубок на установках газ-фазного пиролитического осаждения. А также разработка методов синтеза композиционных материалов на основе эпоксидных смол с армирующими элементами из углеродных нанотрубок и изучение свойств полученных образцов. В работе исследуется изменение ударной вязкости в зависимости от различной конфигурации образцов, определяется наилучшая конфигурация и делаются выводы о влиянии различных параметров на ударную вязкость образца.

Экспериментальная установка

Ускоряющий прибор разгоняет снаряд до скоростей 90-110 м/с. Снаряд представляет из себя медный шар радиусом r = (2,00±0,05) мм и весом m = (0,355±0,005) г. Скорость снаряда измеряется до и после взаимодействия с образцом при помощи хронографов

Для проведения испытаний были изготовлены образцы полимерного композитного материала, армированного нанотрубками с концентрациями 0%, 1%, 3%, 5%, 7% и 10% УНТ по массе. Испытания проводились на специализированной установке. Во время испытаний проводилась видеозапись экспериментов с частотой 120 кадров в секунду.

Качественный и количественный анализ результатов эксперимента показывает, что увеличение концентрации нанотрубок в матрице полимера ведет к улучшению стойкости к трещинам композитного материала. Кроме того, образцы с 7%-ой концентрацией углеродных нанотрубок показывает пиковые значения поглощения энергии снаряда при высокоскоростных воздействиях. Таким образом наилучшая конфигурация для образцов первого типа соответствует 7%-ому содержанию УНТ в матрице полимера.



Зависимость потерь энергии снаряда от концентрации УНТ в матрице полимера.

Выводы

Проведено изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол, армированных углеродными нанотрубками. Разработана численная модель на основе метода конечно-дискретных элементов реалистично описывающая деформирование и разрушение опытных образцов при ударном воздействии.

Обнаружено возрастание ударной стойкости (увеличение ударной вязкости, локализация области деформации, улучшение устойчивости к образованию трещин) при значении 7% по массе содержания УНТ в матрице полимера. На основе этих экспериментальных данных была проведена верификация разработанной численной модели. Несмотря на выбор простых моделей материалов и достаточно грубую аппроксимацию мезоструктуры, расчетный подход позволил получить картины разрушения, близкие к реальным. Проведенная верификация численной модели позволит в будущем проводить моделирование воздействия высокоскоростного снаряда на синтезируемый образец в широком диапазоне скоростей и концентраций УНТ в матрице полимера, не доступных в лабораторных условиях.

Nanocomposites are a new type of materials that differ from conventional composite materials in the size of the hardening phase. One of the most promising fillers for the manufacture of nanocomposites are carbon nanotubes.

Structural and functional properties of polymer composite materials based on epoxy resins reinforced with carbon nanotubes were studied. A numerical model based on the method of finite-discrete elements has been developed that realistically describes the deformation and destruction of experimental samples under impact.

An increase in impact resistance (increase in impact strength, localization of the deformation area, improvement of crack resistance) was found at a value of 7% by weight of the CNT content in the polymer matrix. The verification of the numerical model will allow in the future to simulate the impact of a high-speed projectile on the synthesized sample in a wide range of speeds and concentrations of CNT in the polymer matrix, which are not available in laboratory conditions.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Раков Э.Г.* Углеродные нанотрубки в новых материалах. // Успехи химии. 2013. № 82 (1). С. 27-47.
2. *Макунин А.В., Чеченин Н.Г.* Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. // Университетская книга. 2011.
3. *Раков Э.Г.* Материалы из углеродных нанотрубок. // Лес. Russ. Chem. Rev. 2013. № 82(6). С. 538-566.
4. *Njugunaa J., Pielichowskib K. and Alcocka J.R.* Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites: Current Status. // Advanced engineering materials. 2007. V. 9, Iss. 10. P. 835-847.
5. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E. A., Timofeev O.S. Synthesis and electroconductivity of epoxy/aligned CNTs composites, Appl. Surf. Sci. (2013).
6. *Бабкин А.В., Колпаков В.И., Охитин В.Н., Селиванов В.В.* Численные методы в задачах физики взрыва и удара. // М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2000.
7. High velocity impact dynamics / ed. by *J.A. Zukas*. // New York: WileyInterscience Publication.1990. 935 p.
8. *Gao W., Zang M.* The simulation of laminated glass beam impact problem by developing fracture model of spherical DEM // Engineering Analysis with Boundary Elements. 2014.
9. Веб-сайт разработчиков программного комплекса GranOO, содержащий руководства и документацию http://yakuru.fr/granoo/

****

ПОЛУЧЕНИЕ ФРАГМЕНТОВ КАРБИНОВЫХ ЦЕПОЧЕК В МОЛЕКУЛАХ ФТОРОПЛАСТА, НАНОГРАФЕНА И НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ, РАССЕЯННЫХ В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

Курявый В.Г.[1], Павлов А.Д.[1], Суховерхов С.В.[1], Бузник В.М.[2]

[1]*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

[2]*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов ГНЦ РФ, Москва, Россия*

kvgl@ich.dvo.ru

OBTAINING FRAGMENTS OF CARBINE CHAINS IN MOLECULES OF PTFE, NANOGRAPHEN AND NANOPARTICLES OF METALS SCATTERED IN A CARBON MATRIX

Kuryavyi V.G., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Bouznik V.M.

Проведена деструкция фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда в воздушной среде. Из полученного материала путем его прокаливания выделено воскообразное вещество. Данные пиролитической хроматомассспетроскопии отвечают содержанию в веществе фрагментов карбиновых цепочек (кумуленовых) соединенных с фрагментами молекул фторопласта (пример на рис. 1)

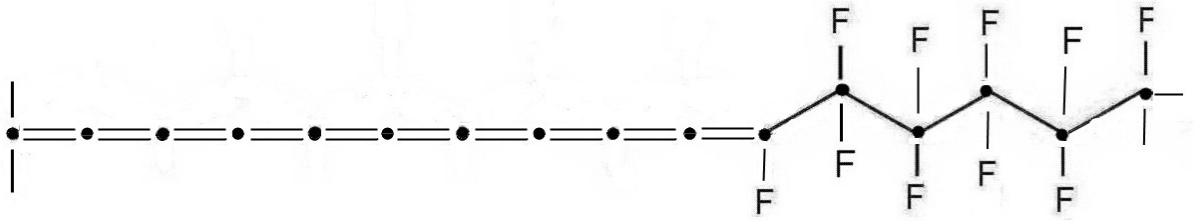


Рис.1. Вариант строения молекулярного фрагмента - продукта пиролиза образца, который отвечает значению массового числа на хроматограмме равного 382. Аналогичное строение, кумуленовая цепочка + фрагмент молекулы ПТФЭ, предложено для выявленных путем хроматомассспектроскопии фрагментов с другими массовыми числами.

Получены ИК и КР данные для этого вещества, обсуждается их соответствие данным хроматомассспетроскопии.

Данные высокоразрешающей просвечивающей микроскопии указывают на наличие в материале, сформировавшемся после прокаливания образцов полученных деструкцией фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда наноразмерных частиц графена.

После прокаливания в аргоновой атмосфере полученного путем деструкция фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда в воздушной среде вещества при использовании металлических электродов образуются композиты, содержащие наночастицы металлов рассеянные во фторуглеродной матрице. Размеры наночастиц менее 10 нм.

****

МАСШТАБНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННЫХ УУКМ

Магнитский И. В., Тащилов С. В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

SCALE EFFECTS IN SPATIALLY REINFORCED C/C COMPOSITES

Magnitsky I. V., Taschilov S. V.

The 4DL C/C composite mechanic behavior was simulated. According results analysis, stiffness scale effect because of the large edge effect exists in this type of composites and may reach level of tens of percent. The most value of scale effect amounts at Y axis direction. Assessment of fiber-matrix interface delamination influence on material stiffness also reaches values of tens of percent at the same direction. The results of this research may be used for elastic constants measuring methods modernization and composite structures modelling.

При моделировании термомеханического состояния элементов конструкции из композиционных материалов, подверженных совместному воздействию тепловых и силовых нагрузок, необходимо учитывать наличие кромочных эффектов [1]. Как правило, их воздействие выражается в виде масштабных эффектов жесткости [2] и прочности [3], то есть зависимостей наблюдаемых термомеханических характеристик материала от размеров моделируемого объекта. Как показывают экспериментальные исследования, данное явление присуще и пространственно армированным углерод-углеродным композиционным материалам (УУКМ) [4].

В настоящей работе были расчетным путем оценены величины масштабных эффектов жесткости для современного высокоплотного мелкоячеистого УУКМ со схемой армирования 4ДЛ. Для этого была разработана конечноэлементная модель конечного объема материала, проведены расчеты в программном комплексе Ansys, оценены средние и локальные величины факторов напряженно-деформированного состояния, в том числе в различных компонентах материала. Также рассмотрен случай материала с дефектами структуры.

Анализ полученных результатов показывает, что краевые эффекты в материалах рассматриваемого типа проявляют себя на значительном, кратно превышающем характерный размер структурной ячейки, расстоянии от граней объемов. Соответствующие величины масштабных эффектов для размеров, характерных для современных образцов для физико-механических испытаний, могут достигать десятков процентов.

Показано, что масштабные эффекты достигают максимальных значений в направлении Y материала, в то время как в направлении наибольшей разориентации с осями армирования они практически отсутствуют. Установлена связь данного эффекта с характером напряженно-деформированного состояния компонентов материала при соответствующих нагрузках.

Кроме того, в работе установлено, что максимальное влияние дефектов структуры материала в виде отслоений армирующих элементов от матрицы на жесткость материала реализуется в направлении Y, где достигает десятков процентов. При этом следует отметить, что ввиду особенностей силовой схемы материала в направлении наибольшей разориентации несущая способность у него отсутствует.

Результаты проведенного моделирования могут быть использованы при уточнении методик измерений жесткостных характеристик материалов, а также при оценке несущей способности конструкций, изготовленных из УУКМ со схемой армирования 4ДЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1 *Соколкин Ю.В. и др.* Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций // М.: Наука. 1996. 236 с.

2 *Магнитский И.В.* О численном моделировании упругих свойств объемно армированных композиционных материалов. // Новые технологии: Материалы X Всероссийской конференции. М.: РАН. 2013. Т. 2. С. 21–32.

3 *Ван Фо Фы Г.А.* Теория армированных материалов с покрытиями. // Киев: Наукова думка. 1971. 232 с.

4 *Ponomarev K.A., Magnitskiy I.V.* Investigation of the scale factor and deformation features during compression of a spatially reinforced carbon composite material // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 683. P. 012053.

****

ОСНОВНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНСТРУКЦИИ АВИАЦИОННЫХ ГТД

Марчуков Е. Ю.[1], Мухин А. Н.[2], Мишуков А. А.[2]

[1]Московский Авиационный Институт, Москва, Россия

[2]ОКБ им. А. Люльки филиал ПАО «ОДК-УМПО», Москва, Россия

andrey.muhin@okb.umpo.ru

MAIN TECHNICAL SOLUTIONS FOR THE USE OF CERAMIC COMPOSITE MATERIALS IN THE CONSTRUCTION OF GAS TURBINE ENGINES

Часть I

Проведён анализ технических предложений по применению керамических монолитных (типа Si_3N_4 и SiC) и керамических композиционных (типа SiC_f/SiC_m и C_f/SiC_m) высокотемпературных материалов в конструкции горячей части ГТД военного назначения. Рассматриваются перспективы модернизации узлов основной камеры сгорания, турбины, форсажной камеры сгорания и регулируемого реактивного сопла. Представлено влияние применения деталей из ККМ на основные характеристики узла за счёт снижения массы, повышения эксплуатационных свойств, снижения расходов охлаждающего воздуха и т.п. Оценивается интегральное влияние применения ККМ на основные характеристики двигателя и перспективы дальнейшего развития конструкции узлов.

Рассмотрены проблемы внедрения деталей из керамических материалов в конструкцию узлов ГТД в части:

- конструкции деталей и их окружения,
- механических и теплофизических свойств материалов,
- технологий изготовления деталей,
- методов неразрушающего контроля,
- методики испытаний образцов и деталей,
- лабораторной и стендовой базы для испытания образцов и деталей,
- сырьевой базы и стабильности свойств отечественных материалов.

Представлен комплексный подход к созданию деталей горячей части ГТД из керамических высокотемпературных материалов и пути практического решения имеющихся проблем.

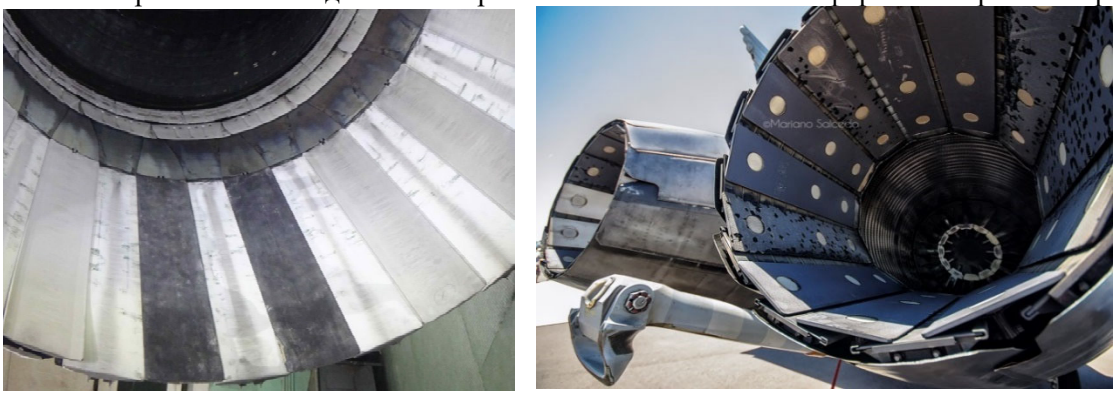
Часть II

Отсутствие отечественного керамического композиционного материала типа SiC_f/SiC_m, а так же его высокая прогнозируемая стоимость побудила специалистов ОКБ им. А. Люльки рассматривать в качестве «учебных» и альтернативных материалов монолитную керамику и керамику, армированную углеродной нитью – углеродный керамический композиционный материал C_f/SiC_m (УККМ). Указанные материалы обеспечивают достаточный ресурс для задач боевой авиации.

При проектировании деталей горячей части ГТД из ККМ использован широкий спектр технологии изготовления деталей в том числе перспективные – 3D-печать монолитной керамики на основе SiC для тонкостенных деталей сложной формы, объёмное 3D ткачество углеродного керамического композиционного материала (C_f/SiC_m).

Разработаны конструкции деталей и узлов с учётом особенностей закрепления и работы деталей из керамических материалов. Выполнен комплекс тепловых и прочностных расчётов. Изготовлен ряд деталей, которые проходят испытания в лабораторных условиях, на автономных стендах и в составе двигателя. При создании деталей из ККМ использован принцип максимальной взаимозаменяемости, что с одной стороны позволяет в сжатые сроки выходить на испытания в натурных условиях, а с другой стороны обеспечивает возможность модернизации серийных двигателей.

В натурных условиях на двигателе прошли испытания проставки регулируемого реактивного сопла (рисунок 1а). Испытаниям на двигателе предшествовали лабораторные испытания на огневом стенде, имитирующем параметры потока в сопле. Конструкция проставок из УККМ позволяет заменять ими штатные проставки из никелевого жаропрочного сплава без доработки реактивного сопла. Испытания показали удовлетворительную работоспособность проставок в натурных условиях с перекладками сопла в темпе приёмистости и длительной работы на максимальных и форсажных режимах работы.



а) б)

Рисунок 1 – Проставки из ККМ в составе РС двигателей АЛ-41Ф-1С (а) и F414-GE-400 (б).

Удовлетворительные результаты испытаний проставок регулируемого реактивного сопла из УККМ в составе двигателя АЛ-41Ф-1С подтвердили достижение 6-го уровня готовности технологии по ГОСТ Р 58048-2017.

Создание деталей из керамических и композиционных керамических материалов - итерационный процесс, требующий доводки, как конструкции деталей, так и технологии её изготовления по результатам испытаний путём совместной работы конструкторов и технологов.

****

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Онучин Д. А., Олихова Ю. В., Горбунова И.Ю.

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

donuchin@muctr.ru

INFLUENCE OF INTERPHASIAL INTERACTION ON THE MECHANIAL PROPERTIES OF EPOXY-RUBBER COMPOSITIONS

In the present study the features of interfacial interaction are correlated with the mechanical properties of epoxy-rubber compositions.

В настоящее время эпоксидные связующие играют важную роль в создании композиционных материалов с необходимыми свойствами. Модификация эпоксидных связующих соединениями, придающими им повышенную эластичность и ударопрочность, один из способов устранения хрупкости и невысокой ударной вязкости, свойственной эпоксидным материалам. С этой целью широко используют соединения различной природы: реакционноспособные, содержащие различные функциональные группы, которые способны взаимодействовать с эпоксидными или вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров, или инертные, образующие при отверждении композиции двухфазную систему. К последнему виду модификаторов относятся и каучуки различной природы. Известно применение в составе эпоксидных композиций уретановых, кремнийорганических, бутадиеновых и других каучуков [1]. Улучшение свойств при этом достигается вследствие образования дисперсии частиц каучука в процессе формирования трехмерной сетчатой структуры в отвержденном эпоксидном олигомере. Эффективность модификации во многом определяется размером частиц дисперсной фазы и равномерностью их распределения в отвержденном материале.

Целью данной работы было создание эпоксидной композиции, обладающей улучшенными прочностными свойствами и повышенной ударной вязкостью.

Основным компонентом связующего являлась эпоксидиановая смола (ЭС) Epikote 828 (эпоксидный эквивалент – 185-190 г/экв, вязкость при 20 °С – 32 Па·с). Отвердителем служил изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (иМТГФА) – жидкость светло-желтого цвета с динамической вязкостью при 20 °С – 0,12 Па·с. В качестве ускорителя использовали УП-606/2. Эластификацию эпоксидной композиции проводили путем введения полибутадиенового каучука, ненасыщенного поликетона ПК-308S (ПБК), содержащего концевую альдегидную группу (молекулярная масса – 5400, динамическая вязкость при 25 °С – 17 Па·с).

Приготовление эпоксидно-каучуковых композиций осуществляли при первоначальном смешении ПБК с низковязким иМТГФА (смесь длительное время стабильна при комнатной температуре), с последующим добавлением ЭС и УП-606/2. Содержание каучука составляло 3-15 м.ч. на 100 м.ч. ЭС. Отверждение проводили при 150 °С в течение 5 часов.

Изучение межфазного взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидное связующее-стекловолокно показало, что граничный слой обеднен каучуковой фазой. Это означает, что в отвержденной эпоксидно-каучуковой композиции полимерная матрица будет обогащена частицами ПБК. Исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что каучуковая фаза распределена в эпоксидной матрице равномерно; размеры частиц составляют 4-7 мкм. Расчеты показали, что работа когезии при введении 5-10 м.ч. ПБК возрастает на 15-20%.

По данным термомеханического анализа введение ПБК не оказывает существенного влияния на теплостойкость эпоксидной композиции: температура стеклования снизилась на 3-5 °С и составляла 124-127 °С в зависимости от содержания каучука. Было установлено, что введение каучука в эпоксидную композицию оказывает позитивное влияние на ее свойства: на 12-20% возрастают работа когезии и прочность при сжатии. Улучшаются деформационные характеристики отвержденных

композиций: прочность при растяжении более чем в 1,5 раза, относительное удлинение – на 15-30%, ударная вязкость – более чем на 50%. Наилучшими свойствами обладают композиции, содержащие 5-10 м.ч. ПБК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I.* Liquid Rubbers as Toughening Agents. // in: Thomas, Sinturel, Thomas, Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends. Ch. 2: Wiley. 2014. P. 31–52.

****

РАЗРАБОТКА СВЯЗУЮЩИХ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Онучин Д.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

donuchin@muctr.ru

DEVELOPMENT OF LINKS WITH IMPROVED TECHNOLOGICAL AND OPERATING CHARACTERISTICS BASED ON EPOXY COMPOSITION MODIFIED BY ALUMINUM OXIDE FIBER

Цель работы: создание на основе разработанной отверждающей системы высокопрочной эпоксиуретановой композиции, применяемой в производстве композиционных материалов на основе армирующих материалов по препреговой технологии. Требования, которым удовлетворяет разработанная отверждающая система:

- прочность при изгибе полимерной композиции на основе ЭД-20 не менее: 60 МПа;
- прочность при сжатии полимерной композиции на основе ЭД-20 не менее: 80 МПа;
- температура отверждения: не более 90 ^{0}C;
- жизнеспособность препрега: не менее 15 суток;
- содержание летучих в пропитанной стеклоткани через 15 суток: не менее 0,4 %;
- содержание в препреге через 15 суток растворимых не менее: 75 %.

С целью регулирования физико-механических свойств использовали готовую дисперсию нановолокон оксида алюминия. Наиболее полно механизмы взаимодействия нанодобавок с эпоксидной матрицей на микро- и макроуровнях аналитически определены в работах [1-3]. Показано, что на микроуровне частицы залечивают дефекты структуры материала и не только повышают его однородность, но и создают дополнительные узлы сшивки. Модифицированную смолу ЭД-20 и отверждающую систему на основе изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) и ускорителя смешивали до однородного состояния и заливали в формы. Образцы помещали в термошкаф, предварительно нагретый до 90 $^\circ$C, выдерживали 3 ч при температуре 90 $^\circ$C, затем охлаждали в термошкафу до 20 $^\circ$C и проводили испытания. В качестве сравнения использовали образцы, полученные с использованием ускорителя УП606/2.

На основе данных термомеханического анализа определены модуль высокоэластичности ($E_в$), молекулярная масса между узлами сшивки (M_c), температура стеклования (T_c) и плотность сшивки (n_c). Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Модуль высокоэластичности ($E_в$), молекулярная масса между узлами сшивки (M_c), температура стеклования (T_c) и плотность сшивки (n_c) для образцов на основе эпоксидного связующего

Состав	$E_в$, МПа	M_c, г/моль	T_c, °C	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см3
ЭД-20 + ИМТГФА + разработанный ускоритель	5	2480	131	0,32
ЭД-20 + ИМТГФА + разработанный ускоритель + ЭД-20 + ИМТГФА + нановолоконо оксида алюминия	5,2	3810	132	0,49
ЭД-20 + ИМТГФА + УП606/2	2,3	5380	128	0,23

Как видно из представленных данных, использование разработанного ускорителя позволяет повысить плотность сшивки (так как действие ускорителя и направлено на создание дополнительных узлов связи) и оказывает эластифицирующий эффект, что проявляется в повышении модуля высокоэластичности. При этом температуры стеклования систем с использованием различных систем отверждения практически не изменяются 131 ^{O}C – система с разработанным ускорителем, 128 ^{O}C – система с УП-606/2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Власов А. Н., Волков-Богородский Д. Б., Корнев Ю. В.* // Изв. РАН. МТТ. 2020. № 3. С. 92. DOI 10.31857/S0572329920030198.

2. *Brantseva T. V., Antonov S. V., Gorbunova I. Y.* // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2018. Т. 82. С. 263. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.01.001.

3. *Мараховский К. М., Осипчик В. С., Панова Д. Н. и др.* // *Пластические массы*. 2018. *№ 11-12*. С. 50. DOI: 10.35164/0554-2901-2018-11-12-50-53

****

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Онучин Д. А., Олихова Ю. В., Горбунова И. Ю.

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

donuchin@muctr.ru

INFLUENCE OF INTERPHASIAL INTERACTION ON THE MECHANIAL PROPERTIES OF EPOXY-RUBBER COMPOSITIONS

In the present study the features of interfacial interaction are correlated with the mechanical properties of epoxy-rubber compositions.

В настоящее время эпоксидные связующие играют важную роль в создании композиционных материалов с необходимыми свойствами. Модификация эпоксидных связующих соединениями, придающими им повышенную эластичность и ударопрочность, один из способов устранения хрупкости и невысокой ударной вязкости, свойственной эпоксидным материалам. С этой целью широко используют соединения различной природы: реакционноспособные, содержащие различные функциональные группы, которые способны взаимодействовать с эпоксидными или вторичными гидроксильными группами эпоксидных олигомеров, или инертные, образующие при отверждении композиции двухфазную систему. К последнему виду модификаторов относятся и каучуки различной природы. Известно применение в составе эпоксидных композиций уретановых, кремнийорганических, бутадиеновых и других каучуков [1]. Улучшение свойств при этом достигается вследствие образования дисперсии частиц каучука в процессе формирования трехмерной сетчатой структуры в отвержденном эпоксидном олигомере. Эффективность модификации во многом определяется размером частиц дисперсной фазы и равномерностью их распределения в отвержденном материале.

Целью данной работы было создание эпоксидной композиции, обладающей улучшенными прочностными свойствами и повышенной ударной вязкостью.

Основным компонентом связующего являлась эпоксидиановая смола (ЭС) Epikote 828 (эпоксидный эквивалент – 185-190 г/экв, вязкость при 20 °С – 32 Па·с). Отвердителем служил изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (иМТГФА) – жидкость светло-желтого цвета с динамической вязкостью при 20 °С – 0,12 Па·с. В качестве ускорителя использовали УП-606/2. Эластификацию эпоксидной композиции проводили путем введения полибутадиенового каучука, ненасыщенного поликетона ПК-308S (ПБК), содержащего концевую альдегидную группу (молекулярная масса – 5400, динамическая вязкость при 25 °С – 17 Па·с).

Приготовление эпоксидно-каучуковых композиций осуществляли при первоначальном смешении ПБК с низковязким иМТГФА (смесь длительное время стабильна при комнатной температуре), с последующим добавлением ЭС и УП-606/2. Содержание каучука составляло 3-15 м.ч. на 100 м.ч. ЭС. Отверждение проводили при 150 °С в течение 5 часов.

Изучение межфазного взаимодействия на границе раздела фаз эпоксидное связующее-стекловолокно показало, что граничный слой обеднен каучуковой фазой. Это означает, что в отвержденной эпоксидно-каучуковой композиции полимерная матрица будет обогащена частицами ПБК. Исследованиями методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что каучуковая фаза распределена в эпоксидной матрице равномерно; размеры частиц составляют 4-7 мкм. Расчеты показали, что работа когезии при введении 5-10 м.ч. ПБК возрастает на 15-20%.

По данным термомеханического анализа введение ПБК не оказывает существенного влияния на теплостойкость эпоксидной композиции: температура стеклования снизилась на 3-5 °С и составляла 124-127 °С в зависимости от содержания каучука. Было установлено, что введение каучука в эпоксидную композицию оказывает позитивное влияние на ее свойства: на 12-20% возрастают работа когезии и прочность при сжатии. Улучшаются деформационные характеристики отвержденных композиций: прочность при растяжении более чем в 1,5 раза, относительное удлинение – на 15-30%, ударная вязкость – более чем на 50%. Наилучшими свойствами обладают композиции, содержащие 5-10 м.ч. ПБК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I.* Liquid Rubbers as Toughening Agents // in: Thomas, Sinturel, Thomas, Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends. Ch. 2: Wiley. 2014. P. 31–52.

****

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМ МЕТОДОМ, В КОНСТРУКЦИЮ УЗЛОВ ГТД

Попарецкий А. В., Шухнин В. С., Ефимов А. С., Говоров А. А.
ПАО «ОДК-УМПО» филиал ОКБ им. А. Люльки
andrey.poparetskii@okb.umpo.ru

EXPERIENCE OF INTRODUCTION OF THE DETAILS RECEIVED BY THE ADDITIVE METHOD IN THE DESIGN OF PARTS GTE

Poparetskii A. V., Shukhnin V. S., Efimov A. S., Govorov A. A.

В работе представлены примеры деталей с новыми конструкторскими и технологическими решениями, реализация которых стала достижима благодаря развитию и применению аддитивных технологий. Конструкторская проработка деталей, приведенных в работе, выполнялась с использованием новых методов проектирования, таких как генеративный дизайн и топологическая оптимизация, позволяющих получать изделия с меньшей массой, рои сохранении необходимого уровня прочностных характеристик, но имеющие более сложную пространственную топологию, что зачастую не позволяет получить деталь традиционными методами производства.

В ходе разработок новых конструкций, а также скрининга уже имеющихся деталей узлов, с целью оптимизации конструкции, акцент ставился на снижении массы, сроков и стоимости производства единицы продукции. Так при оптимизации кронштейна фильтров высокого давления было достигнуто снижении массы исходной конструкции по сравнению с оптимизированной на 40%, а количество деталей, входящих в состав сборочной единицы, сократилось с 29 до 1 элемента (рисунок 1). Данная деталь прошла подтвержденный ресурс 1000 часов в составе изделия, изготовлена из отечественного порошкового материала марки ВТ6, а в данный момент находится на стадии внедрения в конструкцию изделия.

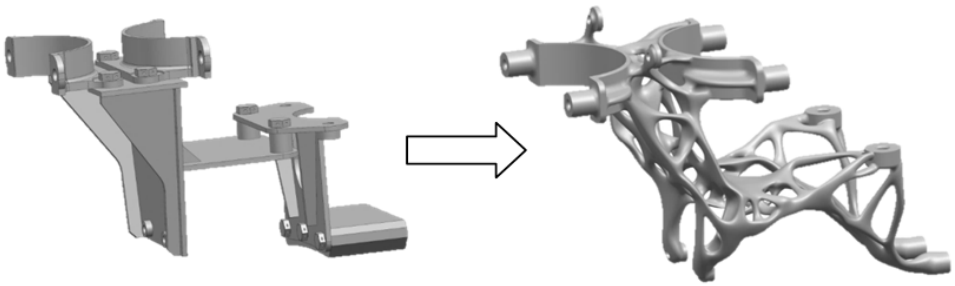


Рисунок 1 – Общий вид оптимизированной детали

Внедрение аддитивных технологий в процесс создания двигателей также направлено на формирование технологий ремонтного восстановления деталей ГТД и изготовления крупногабаритных заготовок. Выполнение ремонтных работ с применением аддитивных технологий позволяет сократить номенклатуру бракуемых деталей, ввиду возможности их восстановления по технологии прямого лазерного сплавления (технология DED).

Одним из возможных применений установок прямого лазерного сплавления является формообразование градиентных материалов, достигаемое путем постепенного изменения пропорции подаваемых порошковых материалов в процессе наплавки. В процессе исследовательских работ была выполнена технологическая проработка и испытания твердосплавных износостойких покрытий, применение, которых позволит увеличить ресурсы КНД.

Аддитивные технологии имеют технологические преимущества по сравнению с традиционными технологиями, но и имеют ряд ограничений, которые в данный момент не решены и освещены в докладе: рециклинг порошковых материалов, анализ тепловых напряжений и деформаций возникающих в процессе формообразования.

****

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛ НИКЕЛЕВОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЭП741НП ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АО «МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД «ЭЛЕКТРОСТАЛЬ»

Логачёва А.И.[1], Ромашов А.С.[1], Кабанов И.В.[2], Токарева Н.В.[2], Сидорина Т.Н.[2], Лисовский А.В.[2]

[1]Акционерное общество «Композит», Королев, Московская обл., Россия

[2]Акционерное общество «Металлургический завод «Электросталь», Электросталь, Московская обл., Россия

info@kompozit-mv.ru

PRODUCTION OF GRANULES OF NICKEL HEAT-RESISTANT ALLOY EP741NP FROM PRODUCTION ELECTRODES JSC «METALLURGICAL PLANT «ELECTROSTAL»

Logacheva A.I., Romashov A.S., Kabanov I.V., Tokareva N.V., Sidorina T.N. , Lisovsky A.V.

The article discusses two technological schemes for the manufacture of electrodes for plasma centrifugal spraying. It has been established that for spraying, the press-feed requires additional processing (hot isostatic pressing).

Развитие авиационной промышленности имеет важное значение для любого государства. Поэтому в авиации при производстве и конструировании авиационного двигателя реализуются наиболее прогрессивные научные и технологические решения, используемые в дальнейшем и в других изделиях машиностроения [1]. Диски последних ступеней компрессоров и турбин газотурбинных двигателей (ГТД) подвержены высоким нагрузкам и неравномерному нагреву [2]. Кроме этого, в дисках содержится большое количество концентраторов напряжений. В связи с этим, к дисковым материалам предъявляются жесткие требования. Дисковые материалы на основе никеля представляют собой сложнолегированные сплавы, трудно поддающиеся деформированию. Подавление ликвации в сложнолегированных дисковых материалах обеспечивает использование металлургии гранул. Технология изготовления дисков из порошковых (гранульных) материалов требует тщательной очистки гранул от кислорода. Наличие окисных пленок на поверхности гранул значительно ускоряет скорость разрушения изделия.

Для производства электродов под установку центробежного плазменного распыления, были выбраны две технологические схемы. Первая схема включала в себя получение литого электрода из металла, прошедшего вакуумную индукционною плавку. Вторая - производство электрода из прессprутка, полученного горячей экструзией на прессе слитка, полученного вакуумно-индукционной плавкой с последующим вакуумно-дуговым переплавом.

В электродах, выплавленных в вакуумной индукционной печи, присутствуют усадочные раковины (рисунок 1). После распыления литых электродов выход годного рабочей фракции (50-140 мкм) составляет порядка 60 %. Содержание кислорода в гранулах, оказывающего значительное влияние на конечные свойства изделий, после распыления не превышает предельно допустимый уровень 0,007 % масс.



Рисунок 1 – Внешний вид усадочной раковины на торце оплавляемого электрода, полученного вакуумной индукционной плавкой

Первые попытки распыления электродов, изготовленных из прессованной заготовки, привели к появлению неоправленных частиц распыляемых электродов, частиц несферической формы (рисунок 2).

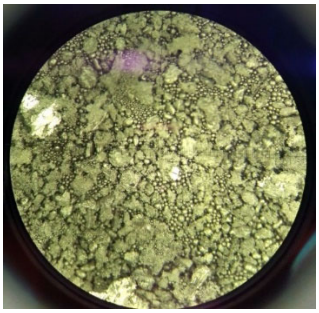


Рисунок 2 – Внешний вид гранул, полученных при распылении пресспрутка

Для подготовки структуры электродов, полученных из прессованных заготовок, к распылению, следующая партия электродов подверглась горячему изостатическому прессованию (ГИП).

При дальнейшем распыление электродов, прошедших ГИП, в отобранной пробе гранул не обнаружены неоплавленные частицы распыляемого электрода и частицы несферической формы. Выход годного рабочей фракции 50-140 мкм, при содержании кислорода в гранулах ~0.006 % масс., выше, чем при распылении литого электрода.

Таким образов, горячее изостатическое прессование позволяет повысить технологические свойства пресспрутка при распылении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ромашов А.С.* // Дисс.на соис.учен. степ. к.т.н. 2015.

2. *Абраимов Н.В., Елисеев Ю.С., Крымов В.В.* Авиационное материаловедение и технология обработки металлов // М.: 1998. 444 с.

****

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПЛЕНОК ТИТАНА РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ

Иванов Д.В.[1], Антонов А.С.[1,2], Сдобняков Н.Ю.[1], Семенова Е.М.[1], Романовская Е.В.[3], Афанасьев М.С.[4,5]

[1]Тверской государственный университет, Тверь, Россия

[2]Тверская государственная сельскохозяйственная академия, Тверь, Россия

[3]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

[4]МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

[5]Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Московская область, Фрязино, Россия

nsdobnyakov@mail.ru

MEASUREMENT OF THE FRACTAL DIMENSION FOR TITANIUM FILMS OF DIFFERENT THICKNESS

Ivanov D.V.[1], Antonov A.S.[1,2], Sdobnyakov N.Yu.[1], Semenova E.M.[1], Romanovskaia E.V.[3], Afanasiev M.S.[4,5]

The surface topography of *Ti* films (65, 90, 110 nm thick) was studied at room temperature on a SolverNext SPM. As a probe, the cantilever of the MFM10 series was used, designed for measurements with high spatial resolution. The estimation of the fractal dimension of titanium films of various thicknesses is sold.

Для зондовой микроскопии актуальны проблемы анализа и выделения границ объектов и проблемы развития и апробации методик расчета структурных характеристик наноразмерных (по толщине) пленок, включая фрактальную размерность. В [1, 2] экспериментально установлено, что пленки Au, Ag, Ni и Cu на диэлектрических подложках могут образовывать фрактальные структуры.

Работа посвящена апробации методик, использованных в [1, 2], на наноразмерные пленки *Ti* различной толщины. Исследования топографии поверхности пленок *Ti* (толщиной 65, 90, 110 нм) были выполнены при комнатной температуре на СЗМ SolverNext. В качестве зонда использовался кантилевер серии MFM10, предназначенный для измерений с высоким пространственным разрешением. Пленки *Ti* формировались на подложке из слюды методом электронно-лучевого напыления на установке A700QE/DI12000. Оценка фрактальной размерности и обработка графических материалов производилась в программном комплексе [3].

В Таблице даны результаты расчетов высотных параметров: среднего арифметического из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины S_a,, среднеквадратичного отклонения S_q, суммы средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины S_{10z}, среднего значения фрактальной размерности D_c.

Таблица. Морфологические характеристики *Ti* на слюде (масштаб 1000 нм)

Толщина пленки, нм	S_a, нм	S_q, нм	S_{10z}, нм	D_c
65	1.078	1.421	12.897	2.48-2.54
90	1.219	1.535	11.136	2.51-2.59
110	2.576	3.273	22.424	2.43-2.56

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007), а также Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов № 18-03-00132, № 18-29-11029, № 19-07-00271, № 19-29-03042, № 20-37-70007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. и др.* Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. №. 11. С. 138-152.

2. *Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В.* Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях // монография. Тверь: ТвГУ. 2019.

3. Image Analysis P9. Manual. Версия 3.5.30.19856. M.: NT-MDT SI, 2019.

****

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО СТРУКТУРНОФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРАХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Давыденкова Е.М., Колосов А.Ю., Ершов П.М., Вересов С.А.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

nsdobnyakov@mail.ru

MONTE CARLO SIMULATION OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS OF TITANIUM-BASES NANOCLUSTERS DURING CRYSTALLIZATION

Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Davydenkova E.M., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Veresov S.A.

In this paper, we intend to model and analyze a change in the structure of nanometer-sized bimetallic titanium-based clusters (TiAl and TiV) during cooling.

В данной работе мы намерены моделировать и анализировать изменение структуры биметаллических титансодержащих кластеров (TiAl и TiV) нанометрового размера в процессе охлаждения. Для задания межатомного взаимодействия был выбран многочастичный потенциал сильной связи. Использовались известные числовые параметры потенциала для титана, ванадия и алюминия [1, 2]. Моделирование проводилось методом Монте-Карло на ПО [3]. Начальная конфигурация из 500 атомов (включая 250 атомов Ti) подвергалась нагреву до полного разупорядочения. Далее наночастица охлаждалась до 100 K с шагом в 10 K. Энергетический спектр частиц представлен на рис. 1 и выполнен в ПО Ovito [4]. Анализ показывает существенную разницу как в диапазоне энергий частиц, так и в величине средней энергии, что может быть фактором, влияющим на стабильность.

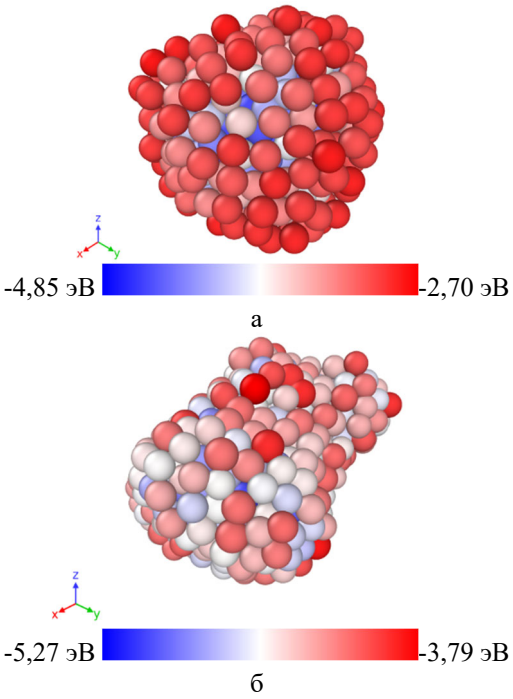


Рис. 1. Энергетический спектр наночастиц TiAl (а) и TiV (б) при T=650 K.

Работа выполнена в ТвГУ при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007), а также при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-03-00132, № 20-37-70007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karolewski M.A.* // Radiation Effects and Defects in Solids. 2001. V. 153 (3). P. 239-255.
2. *Pan'kin N.A.* // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2014. V. 118 (6). P. 856-862.
3. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis. 11.09.2019.
4. *Stukowski A.* // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18 (1). 015012.

****

К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ГРУНТОВОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНО-КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Солдатова И. В. [1], **Михайлов Д. Н.** [1], **Богачев В. А.** [1], **Харитонова Е. В.** [1], **Баженова О. П.** [1], **Пепеляев Д. В.** [1], **Токарь С. В.** [2]

[1] *Научно-производственное объединение имени Семена Алексеевича Лавочкина, Химки, Россия*
[2] *Композит, Королёв, Россия*
nio27laspace@l.ru

DEVELOPMENT OF SPECIAL PRIMER COATINGS FOR POLYMER COMPOSITION MATERIALS

Soldatova I.V., [1], Mihailov D.N. [1], Bogachev V. A. [1], Kharitonova E. V. [1], Bazhenova O.P. [1], Pepelaev D.V. [1], Tokar S.V. [2]

The work is devoted to the relevance of the developing of special primer compositions for polymer-composite materials.

В настоящее время космические аппараты характеризуются значительным увеличением применения полимерно-композиционных материалов, что позволяет при сохранении прочностных характеристик снижать массу изделия [1]. Широкая замена металлических материалов на элементы из ПКМ влечет за собой необходимость отработки технологий нанесения на них различных лакокрасочных покрытий, применяемых до этого при окрашивании металлических поверхностей, или разработку новых систем покрытий для обеспечения надежного функционирования неметаллических материалов в составе КА [2].

При окрашивании неметаллических поверхностей, в том числе углепластика, такие характеристики, как чистота поверхности, сродство к лакокрасочному покрытию, способность к протравливанию органическими растворителями, имеют первостепенное значение [3]. Для обеспечения адгезионных свойств поверхность углепластика должна хорошо смачиваться лакокрасочными материалами. Однако смачивание часто является недостаточным условием для обеспечения адгезии. На величину адгезии сильное влияние оказывает шероховатость поверхности и наличие полярных и химически активных групп. Поэтому основные процессы подготовки поверхности неметаллических материалов заключаются в её обезжиривании, придании шероховатости и нанесения адгезионных подслоёв (грунтовочных покрытий). Актуальным является разработка грунтовочных покрытий, нанесение которых, позволит решить следующие задачи:

- улучшение адгезионной прочности покрывных слоев ЛКП к окрашиваемой поверхности;
- выравнивание поверхности, если есть такая необходимость;
- уменьшение впитывающей способности углепластика и, как следствие, снижение расхода эмали.

Описанные аспекты подготовки поверхности при этом не исключают необходимость проверки перспективных разрабатываемых грунтовочных покрытий на соответствие ряду требований, предъявляемых к материалам, применяемым в космических аппаратах. При этом программы отработки перспективных грунтовочных покрытий необходимо разрабатывать под конкретные изделия, что обуславливается неразрывностью комплексной цепочки исследований "материал-изделие-технология"[4]. Кроме того, грунтовочное покрытие должно обеспечивать хорошую адгезионную прочность не только с окрашиваемой поверхностью, но и с покрывными слоями лакокрасочной системы, имеющей заданные характеристики.

На сегодняшний день существует практика применения на углепластике грунтовочных покрытий, разработанных для металлических поверхностей, поэтому актуальной является задача разработки специальных грунтовочных композиций для ПКМ, в частности для углепластика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреева А.В.* Основы физикохимии и технологии композитов // Учеб. Пособие для вузов. М.: ИПРЖР. 2001. 192 с.

2. *Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П.* // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. 393. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.

3. *Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г., Чесноков Д.В.* // Защитные и функциональные покрытия. №4(49). P. 70. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-70-76.

4. *Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А.* // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. P. 96.

****

КЕРАМОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ SiC/SiC$_f$

Фролова М.Г.[1], Лысенков А.С.[1], Истомина Е.И.[2], Титов Д.Д.[1], Ким К.А.[1], Каргин Ю.Ф.[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия

[2] Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

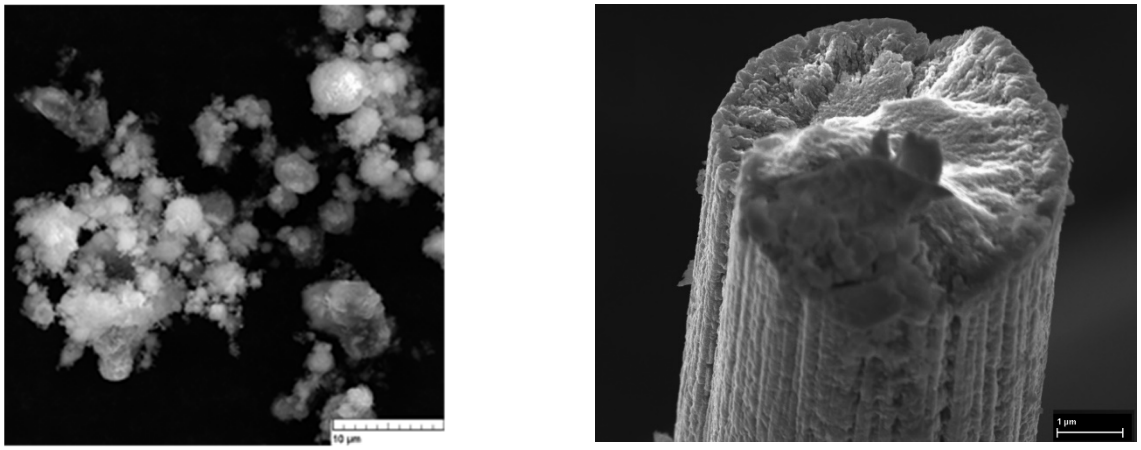
frolovamarianna@bk.ru

Карбид кремния и материалы на его основе широко известны в различных отраслях промышленности. Их применение обусловливаются высоким показателем физико-химических и механических свойств. На сегодняшний день особый интерес представляют керамоматричные композиты SiC/SiC$_f$. Благодаря армирующей способности волокон SiC, композиты SiC/SiC$_f$ обладают

выгодным преимуществом в сравнении с монолитной керамикой из карбида кремния в виду более сложного механизма разрушения [1]. Сочетание низкого термического коэффициента линейного расширения матрицы и наполнителя обеспечивает стойкость геометрических размеров изделия SiC/SiC_f в условиях резких перепадов температур. SiC/SiC_f материалы находят применение в авиастроении в качестве лопаток и иных деталей двигателя ГТД, в автомобилестроении – износостойкие подшипники, элементы автомобильного торможения. Также, материалы SiC/SiC_f используют в качестве защитного слоя в конструкции термоядерного реактора [2].

В работе методом горячего прессования получены композиты SiC/SiC_f с высоким уровнем механических свойств. В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида кремния, полученные методом самораспространяющегося синтеза (СВС), и волокна SiC, полученные методом силицирования углеродной ткани парами SiO согласно методике [3]. Армирующий компонент в виде волокон SiC добавляли в количестве 3, 5 и 7 мас.%. Использование армирующего компонента свыше 7 мас.% не представляется возможным в виду большой объемной доли, и как следствие, затруднение при равномерном распределении его в объеме. В качестве добавки, интенсифицирующей процесс спекания, использовали YAG в соотношении оксидов $3Y_2O_3{-}5Al_2O_3$.

Смешение компонентов проводили в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Далее осуществляли сушку и грануляцию полученной смеси, формование проводили методом полусухого одностороннего прессования. Обжиг осуществляли методом горячего прессования при удельном давлении 30 МПа и температуре 1850°С с выдержкой 30 минут в атмосфере аргона.



а *б*

Рисунок 1 – Исходные компоненты: а – СЭМ порошка карбида кремния, полученного методом СВС; б – СЭМ волокно SiC

Свойства полученных композитов SiC/SiC_f определяли по стандартным методикам: прочность на изгиб методом трехточечного нагружения согласно ГОСТ Р 57749-2017 на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX; коэффициент трещиностойкости – методом индентирования [4] при вдавливании в образец пирамиды Виккерса (исследования проводили на испытательной машине ТП−7р−1).

Наблюдается повышение механических свойств с увеличением содержания армирующего компонента. Таким образом, установлено, что наиболее высокие свойства наблюдаются у композита SiC/SiC_f с содержанием армирующего компонента 7 мас.%: прочность на изгиб 580 МПа, коэффициент трещиностойкости 5,9 МПа·м$^{1/2}$.

Работа проводилась при финансовой поддержке программы УМНИК №14009ГУ/2019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frolova M.G. et al.* // J. Ceram. Int, 2020, V. *46,* P. 18101-18105
2. *Giancarli L.et al.* // Fusion eng. and design. 2002. V. 61. P. 307-318
3. *Istomina E. I. et al.* // 2019. V. 525. 012059
4. *Башта А.В., Гогоци Г.А.* // Пр. прочн. 1990. М. V. 9. С.49-54

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОГРИДНЫХ СОТОВЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Чугунов С.А.[1], **Корнейчук А.Н.**[1], **Кулагина И.В.**[1], **Хазиев А.Р.**[2, 3], **Наумов А.И.**[2], **Киселев Д.А.**[2]

[1] *АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», Обнинск, Россия*

[2] *ООО «Анизопринт», Москва, Россия*

[3] *«МГТУ им. Н.Э. Баумана, кафедра СМ-13»*

korneychukan@technologiya.ru

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF RECEIVING ANIZOGRID CELLULAR STRUCTURES BY 3D-PRINTING METHOD

Chugunov S.A.[1], Korneychuk A.N.[1], Kulagina I.V.[1], Khaziyev A.R.[2, 3], Naumov A.I.[2], Kiselev D.A.[2]

The purpose of this paper is the research of the possibility of anisogrid net structures manufacturing with the 3D printing method, which provides the alternative to adhesive honeycomb core technology.

The studies have shown that samples of anisogrid honeycomb structures have high specific strength characteristics; it is possible to control physical and mechanical properties by changing the configuration of the anisogrid honeycomb structure; it becomes possible to automate the technological process.

В различных узлах авиационно-космической и ракетной техники широко применяются многослойные, преимущественно трехслойные, конструкции. В качестве внутреннего заполнителя в основном применяются соты. Благодаря малым значениям плотности и высоким соотношениям прочность-вес и жесткость-вес применение сотовых заполнителей (СЗ) позволяет значительно снизить вес конструкций, а значит повысить топливную эффективность летательных аппаратов (ЛА) и увеличить полезную нагрузку.

Одним из перспективных решений является применение сетчатых анизогридных конструкций. Также в настоящее время все большее распространение получают технологии 3D-печати, позволяющие создавать композитные материалы, обладающие уникальными свойствами.

Одной из таких технологий является технология анизопринтинг. Анизопринтинг – технология для проектирования и производства оптимальных конструкций с помощью коэкструзии (совместного нанесения) непрерывного армирующего волокна с термопластичным полимером.

Цель данной работы – исследование возможности получения анизогридных сетчатых структур, полученных методом 3D-печати, как альтернативы сотовым заполнителям, получаемым по клеевой технологии.

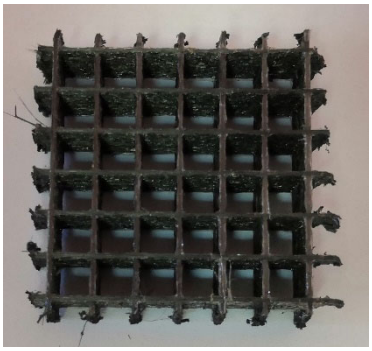


Рисунок 1 – фото образца для испытаний

Для проведения исследований были напечатаны на 3D-принтере образцы сотовых заполнителей с четырехгранной формой ячеек (рисунок 1) на основе различных термопластичных матриц полиэтилентерефталата, нейлона и поликарбоната, армированных углеродной нитью, пропитанной реактопластом. Образцы представляли собой параллелепипеды размерами 55х55 мм и высотой 15 мм с размерами граней ячеек 8 мм.

Основными характеристиками сотовых заполнителей являются плотность и прочность при сжатии. Были определены показатели плотности и прочности при сжатии полученных сотовых структур. Результаты испытаний сравнивали с прочностными показателями серийно выпускаемых в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» стеклопластиковых сотовых заполнителей.

Испытания показали, что 3D-печатные соты обладают высокими прочностными характеристиками. Сравнительный анализ показал, что 3D-печатные соты по показателям удельной прочности не уступают серийно выпускаемым стеклосотопластам.

Таким образом проведенные исследования показали, что:

- Образцы анизогридных сотовых структур, изготовленные по технологии анизопринтинга, обладают высокими удельными прочностными характеристиками;
- Существует возможность управления физико-механическими показателями путем изменения конфигурации анизогридной сотовой структуры;
- Предложенная технология представляет новый подход производства ССП и ее реализация в перспективе позволит автоматизировать технологический процесс производства сотовых заполнителей и сократить производственные издержки.

****

ТЕРМОСТОЙКИЕ НАПОЛНЕННЫЕ ОЛИГОЭЛЕМЕНТОСИЛАЗАНЫ И КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ

Жукова С.В.[1], Рыжова О.Г. [1], Стороженко П.А.[1], Драчев А.И.[1], Тимофеев И.А.[2], Тимофеев П.А,[2] Кузнецова М.Г[1], Куришев А.О. [1]

[1]Научно-исследовательский Институт Химии и Технологии Элементоорганических Соединений
[2] «Композит»
svetik-zh@ya.ru, djiolta@mail.ru

FILLED HEAT-RESISTANT OLIGOELEMENTSILAZANES AND CERAMICS BASED ON THEIR BASIS

Zhukova S.V.[1], Ryzhova O.G. [1], Storozhenko P.A.[1], Drachev A.I.[1], Timofeev I.A.[2], Timofeev P.A.[2], Kuznetsova M. G[1], Kurishev A.O.[1]

Интерес к предкерамическим пропитывающим олигосилазанам, обусловлен возможностью использования их в качестве матрицы при получении керамоматричных композитов (КМК) на основе нитрида-, карбонитрида кремния с высокой термоокислительной стабильностью в условиях термоциклических нагрузок и термоудара. Перспективными полисилазанами являются: «Полисилазан ПС-17(3)», «Полисилазан ПС-11», а также модифицированные олигосилазаны с фрагментами Si-N-M, где M=B, Ti, Zr и др. тугоплавкие металлы. Разработка новых КМК с улучшенными термомеханическими характеристиками, повышенной плотностью и однородностью полученных матриц, может быть осуществлена путем введения в полисилазаны наполнителей (наночастиц, нанотрубок). В процессе жидкофазной пропитки наполненные наночастицами олигоэлементосилазаны не подвергаются объемному сжатию во время термической обработки и совместимы с материалом матрицы, что позволяет достичь существенного привеса плотности КМК, снизить усадку и образование пор в материале композита в процессе эксплуатации, уменьшить общее количество циклов «пропитка-пиролиз», тем самым сократить время обработки и повысить производительность и срок службы материала.

Поэтому в представленной работе были исследованы наполненные олигосилазаны на основе «Полисилазана ПС-17(3)» и наноразменных наполнителей SiC, ZrB_2, Si_3N_4, B в различных комбинациях при суммарной концентрации наполнителей не более 5% мас.

Проведено сравнительное исследование способа введения бора в состав в «Полисилазан ПС-17(3)»: путем наполнения наночастицами и в результате химического взаимодействия с борсодержащими модификаторами. В зависимости от способа введения бора в состав полисилазана были установлены существенные различия в изменении кинематической вязкости полученных композиций. Так, при наполнении полисилазана наноразмерным бором в отличии от химической модификации удалось достичь большей концентрации бора, при сохранении оптимальной кинематической вязкости пропитывающих композиций. При средним размере частиц бора равного 0,363мкм распределение размера частиц каждой фракции составило 0.786 мкм, 0.314 мкм, 0.0782мкм %мас. содержанием каждой фракции -7.7, 82.7, 9.6, соответственно.

Для исследований были выбраны в качестве наполнителей наночастицы SiC, Si_3N_4, B (табл. 1), которые имеют близкие значение коэффициента термического расширения с керамикой SiCN, что должно препятствовать образованию дефектов при разработке ККМ. Состав наполнителя приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав наполнителя в исследуемых композициях

№ наполнителя	Состав наполнителя, м.ч.		
	1.0	1.0	8.0
1	Si_3N_4	-	SiC
2	ZrB_2	-	Si_3N_4
3	ZrB_2	-	SiC
4	ZrB_2	B	Si_3N_4
5	Si_3N_4	B	SiC
6	-	-	Si_3N_4
7	-	B	-

Кроме того, использование порошков нанометрового размера позволяет повысить однородность заполнения открытых пор волокнистых композитов при отсутствии влияния на аморфную или нанокристаллическую структуру матрицы, и тем самым сохранить высокие механические показатели КМК.

На рисунке 1 приведена зависимость кинематической вязкости наполненных композиций от природы и комбинации наполнителей, состав которых приведен в таблице 1.

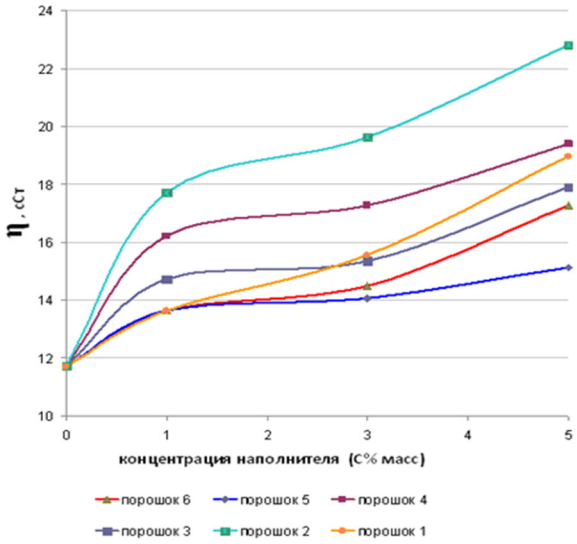


Рисунок 1. Зависимость кинематической вязкости наполненных композиций от природы и концентрации наполнителя. Кинематическая вязкость исходного олигосилазана ПС-17(3) равна 11.8сСт. Номера наполнителей соответствуют номерам композиций таблицы 1.

На основе наполненных композиций в результате высокотемпературной обработки при 1100 ºС, 1350 ºС получена керамика в аргоне. Термическую стабильность керамики оценивали по потери массы образцов при разных температурах термообработки (рисунок 2). Показано, что наибольшей термической стабильностью в аргоне характеризуется композиция 4 на основе олигосилазана ПС-17(3) и наноразмерных наполнителей состава Si_3N_4, ZrB_2, B. Потеря массы этой композиции, по сравнению с остальными композициями, в три раза меньше.

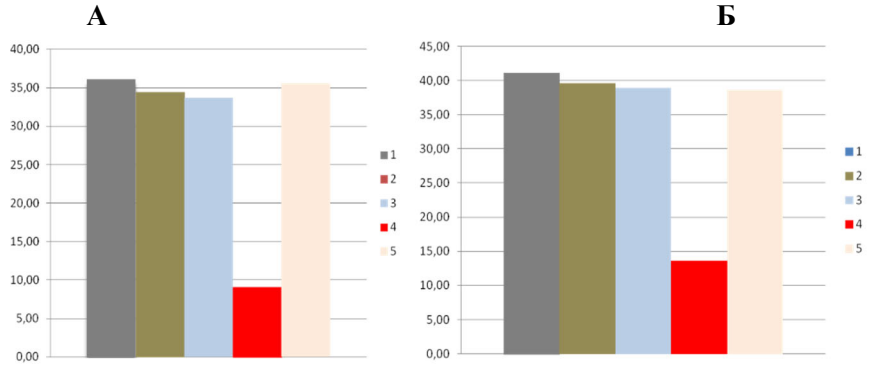


Рисунок 2. Диаграммы потери массы образцов керамики, полученных на основе наполненных композиций олигосилазанов после термообработки при разных температурах: А) 1100 ºС; Б) 1350 ºС.

Исследованием методом SEM керамики композиции 4 установлено образование нанотрубок на поперечном срезе керамики. Образование нанотрубок на поперечном срезе может обуславливать наименьшую потерю массы керамики образца 4, поскольку керамика композиции 5, содержащая нанотрубки только на поверхности керамики не сопровождается стабилизацией потери массы при повышении температуры до 1350ºС.

****

ПРОПИТЫВАЮЩИЕ ОЛИГОЭЛЕМЕНТОСИЛАЗАНЫ С ПОВЫШЕННЫМ ОЛЕОФИЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ

Рыжова О.Г. [1], Стороженко П.А.[1], Герасимов К.Н.[1], Куришев А.О.[1], Тимофеев И.А.[2], Тимофеев П.А.[2], Драчев А.И.[1], Кузнецова М.Г.[1]

[1]Научно-исследовательский Институт Химии и Технологии Элементоорганических Соединений

[2]АО «Композит»

djiolta@mail.ru

IMPREGNATING OLIGOELEMENTSILAZANES WITH INCREASED OLEOPHILIC EFFECTS

Ryzhova O.G.[1], Storozhenko P.A.[1], Gerasimov K.N.[1], Kurishev A.O.[1], Timofeev I.A.[2], Timofeev P.A.[2], Drachev A.I.[1], Kuznetsova M.G.[1]

Создание новых композиционных материалов, работоспособных в экстремальных условиях и превосходящих по физико-механическим свойствам металлы и легированные сплавы, является одной из важнейших задач. Олигоорганоэлементосилазаны (ОЭС - М), содержащие фрагменты Si-N-M, где M = Ta, Ti, Zr, Hf в различных комбинациях с Y**,** являются перспективными компонентами при разработке керамоматричных композиционных материалов (ККМ), работоспособных в окислительных средах при экстремальных тепловых и механических нагрузках. Получение ОЭС–М основано на взаимодействии олигометилгидридсилазанов (ОМГС) с метиламидными соединениями тугоплавких металлов - $M[NMe_2]_4$ в различных комбинациях с $Y[NSiMe_3)_2]_3$ согласно методике, приведенной в работе [1], преимущественно по приведенным ниже схемам (1-2).

$$m[\text{-MeHSiNH-}] + M[NMe_2]_4 \rightarrow [\text{-MeHSiN}]_m M[NMe_2]_{(4-m/2)} + mHNMe_2, \text{ где M = Zr, Hf ,Ta, Ti} \quad \textbf{(1)}$$

$$m[\text{-MeHSiNH-}] + Y[N(SiMe_3)_2]_3 \rightarrow [\text{-MeHSiN}]_m Y[N(SiMe_3)_2]_{(3-m)/2} + mHN(SiMe_3)_2 \quad \textbf{(2)}$$

Исследуемые ОЭС-М обеспечивают при пиролизе формирование окислительностойких керамических нитридо-, карбонитридкремниевых матриц по новой «полимерной технологии». Получаемая при этом керамика, является более совершенной по сравнению с технической керамикой, на основе традиционных методов (спекание порошков оксидов, карбидов, нитридов, силицидов).

Выбор эффективных пропитывающих составов при разработке ККМ определяется характером взаимодействия пропитывающих составов с поверхностью материала, который зависит от свойств поверхности (олеофобная или олеофильная). Поэтому в представленной работе проведено сравнительное исследование характера взаимодействия растворов ОЭС-М в толуоле с поверхностью углеродных материалов. Пропитывающая способность, а, следовательно, и смачивание ОЭС-М поверхности определяются краевым углом смачивания (КУС), который измеряли по методу Юнга-Лапласа (рисунок 1).

Так, взаимодействие олигосилазана ОЭС-Zr с поверхностью углеродного материала, характеризуемое олеофобным КУС=124° (рисунок 1а), меняется при переходе к ОЭС-(Zr,Y) на олеофильный КУС= 24.1° (рисунок 1b). Олигосилазан ОЭС-(Zr,Y) получали путем совместного введении на стадии синтеза иттрий и цирконийсодержащих модификаторов в реакционную смесь. При этом, как видно из рисунка 1b, достигается полное смачивание поверхности углеродного материала.

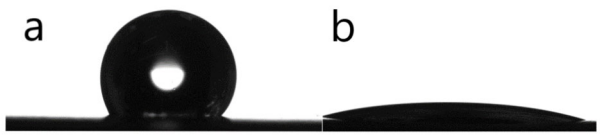


Рисунок 1. Микрофотографии капли олигосилазана ОЭС-М на поверхности углеродного материала; а) капля ОЭС- Zr; b)- капля ОЭС- (Zr,Y).

Установлено, что за исключением ОЭС-Zr, все ОЭС –М хорошо смачивают поверхность углеродного материала. Наилучшие характеристики пропитывающей способности получены (рисунок 2b) для пропитывающего состава на основе ОМГС-(Ta,Hf).



Рисунок 2. Микрофотографии капли олигосилазана ОЭС -М на поверхности углеродного материала: a) -ОМГС-Zr; b)- ОМГС- (Ta,Hf).

В зависимости от величины КУС все исследуемые олигоэлементосилазаны могут быть расположены в интервале от 0° до 124° в следующей последовательности:

ОЭС – (Ta, Hf) > ОЭС – (Ta,Y) > ОЭС – (Zr,Y) > ОЭС– (Ti,Y) > ОЭС-Zr.

Использование олигосилазанов ОЭС-М с повышенным олеофильным эффектом в качестве пропитывающих составов обеспечивает достижение заданной плотности композиционного материала за меньшее количество пропиток углеродных каркасов.

Анализ термической стабильности (ОЭС-М), по данным методов ТГА и ДТА показал, что введение фрагментов Si-N-M в ОМГС приводит к повышению выхода неорганического остатка (ВНО) на каждом этапе потери массы, а, следовательно, повышает их термическую стабильность. При этом, чем выше содержание М, тем выше показатели термической стабильности.

Проведенные исследования показали, что среди характеристик пропитывающих составов на основе олигосилазанов ОЭС–М (вязкость, выход неорганического остатка после пиролиза, содержание нелетучих веществ) наиболее важными и определяемыми в первую очередь являются характеристики взаимодействия олигосилазанов с поверхностью углеродного материала.

Исследования олигосилазанов ОЭС–М проводили методами: элементного анализа; спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H,^{29}Si; ИК- спектроскопии; методами ТГА ДТА. Взаимодействие ОЭС–М с поверхностью углеродного материала определяли по краевому углу смачивания на приборе ОСА 15 Pro.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Герасимов К.Н., Тимофеев П.А., Куришев А.О., Якимова А.Я., Драчев А.И., Тимофеев И.А., Кузнецова М.Г.* // Известия АН Серия химическая. 2020. № 8. С.1503-1510.

****

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Алтыншина Г.Р. [1], **Лачинов А.Н.**[2]

Институт физики молекул кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

guzel_altynshina7@mail.ru

ELECTRONIC PROPERTIES OF SUBMICRON FILMS OF POLYMETHYL METACRYLATE

В докладе представлены результаты исследования электрофизических свойств границ раздела субмиронных диэлектрических пленок полиметилметакрилата. Ранее [Nature] сообщалось о возможности формирования квазидвумерного электронного газа вдоль границы раздела двух органических кристаллов. Позднее [APL] аналогичные свойства были обнаружены вдоль границы раздела двух пленок функционального полимера. Была установлена важная роль поверхностной поляризации слоев органического диэлектрика при формировании квазидвумерной проводимости. Для выяснения универсальности поляризационного критерия был выбран ПММА, боковой фрагмент мономерного звена которого обладает относительно большим дипольным моментом. Образцы представляли собой многослойную структуру сформированную на стеклянной подложке. Границы

раздела полимер/полимер получали путем последовательного центрфугирования растворов полимера в циклогексаноне. Электроды встраивались в границу раздела на стадии изготовления первой пленки методом вакуумного термодиффузионного напыления. Расстояние между электродами составляло 60 мкм. Толщины пленок и структура границы раздела контролировались методом атомно-силовой микроскопии. Суммарная толщина пленок составляла ~ 560 нм. Исследования проводились классическим методом вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерения проводились по двух электродной/двухзондовой схеме, которую отличает существенный недостаток – сложность учета контактных явления на контакте трехмерный электрод/двумерная электропроводящая область. В этом случае велика вероятность влияния инжекционных механизмов. Но анализ в рамках известных моделей может позволить рассчитать подвижности носителей заряда.

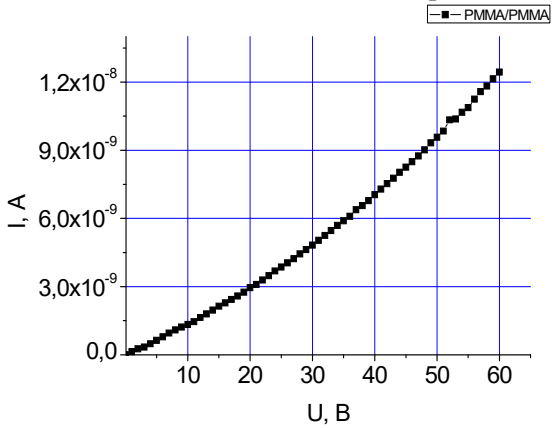


Рис.1. Вольт-амперная характеристика границы раздела ПММА/ПММА при 300 К.

На рисунке 1 представлена типичная ВАХ границы раздела ПММА/ПММА. ВАХ нелинейна и анализ показывает, что она имеет две функциональные области. При малых напряжениях выполняется закон Ома, который при повышении напряжения переходит в сверхлинейную зависимость. Подобный вид ВАХ ранее наблюдался для границ раздела полимеров класса полиариленфталидов []. В докладе представлены результаты расчетов параметров носителей заряда в двумерной структуре границе раздела, выполненных в рамках инжекционной модели. Результаты расчета показали, что вдоль границы раздела ПММА/ПММА формируется квазидвумерное состояние с аномально высокой подвижностью носителей заряда при низкой концентрации собственных носителей: $1{,}06\cdot10^{-2}$ см^2/В·с, $3{,}56\cdot10^{18}$ м$^{-3}$ соответственно. В докладе представлены результаты экспериментального моделирования плотности поверхностных дипольных состояний и представлен критический анализ возможных путей протекания тока вне границы раздела полимер/полимер. Проведено сравнение полученных результатов с известными литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гадиев Р.М., Лачинов А.Н., Корнилов В.М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. В.11. С.821-825.
2. *Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M. and others*. // Appl. Phys. Lett. 201.V. 98. 173305.
3. *Гадиев Р. М. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. №. 4., С. 276-280.

****

РАСЧЕТНЫЕ ОЦЕНКИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХМЕРНО АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Антанович А.А.[1], Колесников С.А.[2], Максимова Д.С.[2]
[1]Институт физики высоких давлений Российской Академии наук, Москва, Россия,
[2]НИИ конструкционных материалов на основе графита г. Москва, Россия,
antanov@hppi.troitsk.ru

CALCULATED ESTIMATES OF THE ELASTIC MODULUS OF THREE- AND FOUR-DIMENSIONAL REINFORCED CARBON-CARBON COMPOSITES OBTAINED DURING THE ISOSTATIC PROCESS OF CARBON MATRIX FORMATION

Based on the results of experimental studies of the properties and structure of carbon reinforcing elements and the carbon matrix of volumetrically reinforced carbon-carbon composite materials manufactured using isostatic technology, numerical estimates of the elastic modulus of these materials in various directions of reinforcement are carried out. A good agreement between the calculated and experimental data allows us to use the proposed estimation model in predicting the properties of new materials and products.

Объемно армированные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) отличаются высокой степенью гетерогенности структуры, как в объеме композиционного материала в целом, так и в объеме его матрицы (высокая пористость и анизотропная система микротрещин), и в объеме армирующих волокон (гексагональная кристаллическая структура и субмикропористость). В таких условиях рассмотрение вопросов формирования механических свойств композита на микроуровне становится необходимым и единственно возможным. При этом под уровнем микроскопического описания понимается уровень структурной неоднородности материала, масштаб которого определяется характерным размером единицы включения (диаметр углеродного волокна или толщина армирующего стержня). Для численных оценок прочностных свойств композитов в различных направлениях необходимо определить элементарные структурные ячейки, свои для каждого направления армирования. Такие оценки были проведены для УУКМ, изготовленным по изостатической технологии [1], со стержневыми структурами армирования 3D и 4D-L. Структура армирования УУКМ формируется при сборке каркаса из углеродных стержней. Армирующие стержни имели диаметр 1.22 мм и содержали до 15000 параллельных филаментов диаметром до 7 мм каждый. В трехмерно армированной схеме 3D стержни армирования расположены вдоль ортогональных осей координат X, Y, Z, а особенностью структура 4D-L является послойная укладка стержней армирования по горизонтальным осям *X, Y, R*, разориентированным между собой на 120°, между вертикальными стержнями Z. В проведенных оценках использованы экспериментально определенные данные по модулям упругости армирующих стержней и углеродных волокон в поперечном направлении Для УУКМ со схемой армирования 3D расчетное значение модуля упругости материала в каждом ортогональном направлении армирования составило 50 ГПа, что хорошо согласуется с данными контроля серийно выпускаемых заготовок материала. Оценка модуля упругости материала для этой схемы армирования в направлении наибольшей разориентации стержней армирования (под углом 45º) дает значение ~ 3 ГПа. Для УУКМ со схемой армирования 4D-L численная оценка модуля упругости материала в направлении стержней Z дает величину ~ 54.2 ГПа, а в направлении X (Y, Z) с учетом долевого вклада стержней по двум остальным направлениям ~ 46.3 ГПа. В приведенных оценках долевой вклад углеродной матрицы в общую сумму модуля упругости УУКМ оценивался, исходя их значения модуля упругости конструкционного графита (~ 9 ГПа). Проведенные оценки и хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных, свидетельствуют о том, что предложенная статистическая структурная модель может применяться при прогнозировании свойств новых материалов и изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антанович А.А., Колесников С.А.* Материалы международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». 2017. г. Витебск, Беларусь. Часть 1. С. 21-25.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СВАРИВАЕМОСТИ СПЛАВА INCONEL 718, ИЗГОТОВЛЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Фомин И.А., Теленков А.А., Недашковский К.И., Аминов А.Б., Кузнецов Р.В., Аносова Л.А., Висячкин А.М., Семенов Д.С., Воронкова Е.В., Ким А.А., Сатаев А.А., Ничитайло А.Я

АО «НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко», Химки, Россия

lns.energomash@yandex.ru

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES AND WELDABILITY SLM MANUFACTURED INCONEL 718 ALLOY

The Article presents the results of Mechanical Properties Investigation of SLM manufactured Inconel 718 alloy in depending on the heat treatment and approbation of weldability without/with ЭП367 alloy filler wire, that is related to rocket engines welded assembly production.

The dependence of mechanical properties level on the heat treatment modes and axis of grow is established. The dependence of weld modes on weld cracks is revealed. Weld modes ensuring the quality of weld joints are optimized.

В статье представлены результаты исследования механических свойств в зависимости от режимов термообработки сплава Inconel 718, полученного с применением аддитивных технологий, и апробирования свариваемости без присадки и с присадкой из сплава ЭП367, применительно к изготовлению сварной конструкции ЖРД. Выявлена зависимость уровня механических свойств от режимов термообработки и направления выращивания образцов. Установлено влияние режимов сварки на склонность к трещинообразованию. Оптимизированы режимы сварки, обеспечивающие качество сварных соединений.

В конструкции ЖРД имеется сварной узел из жаропрочного железоникелевого сплава ХН43БМТЮ-ВД (ЭП915-ВД), в состав которого входят детали различного сортамента и сечений, свариваемых в окончательно термически обработанном состоянии с присадочной проволокой ЭП367 и без присадки. В связи с развитием аддитивных технологий, с целью уменьшения трудоемкости изготовления, было решено вырастить большую часть деталей из порошка сплава Inconel 718, с использованием технологии SLM.

Учитывая, что сплав ЭП915-ВД в сравнении со сплавом Inconel 718 имеет меньшие прочностные характеристики, представлял интерес апробировать сокращенный режим старения сплава Inconel 718, для повышения пластичности и ударной вязкости, и улучшения свариваемости. Также, необходимо было оценить влияние направление выращивания на уровень механических свойств.

Применительно к изготовлению сварного узла требовалось исследовать склонность к трещинообразованию при сварке без присадки и с присадкой из сплава ЭП367 на различных режимах. Оценка свариваемости проводилась на «жестких пробах», сочетающих продольный и кольцевой шов, а также на кольцевых имитаторах без присадки.

Для оценки качества исходного материала и сварных соединений применялся метод капиллярной дефектоскопии Ц1 и радиографический контроль. После механических испытаний и сварки проводились металлографические исследования микроструктуры.

В микроструктуре образцов основного материала сплава Inconel 718, поставленных по ТУ1479-704-56897835-20 с применением аддитивных технологий, не подвергавшихся ГИП, металлографическим анализом были выявлены микропоры размером Ø 0,01 – 0,04 мм, не выявленные неразрушающими методами контроля.

Апробировано два варианта термической обработки сплава Inconel 718 со стандартным режимом термообработки для сплава Inconel 718 по AMS 5664 и сокращенным режимом старения. Прочностные характеристики после стандартного режима термообработки для сплава Inconel 718 по AMS 5664 выше, чем после сокращенного режима старения, а пластичность ниже, особенно относительное сужение, ударная вязкость незначительно ниже. Выявлена анизотропия механических свойств в зависимости от направления выращивания. Механические свойства основного материала сплава Inconel 718 по обоим вариантам термообработки превышают требования КД для сплава ЭП915-ВД.

Апробирование сварки «жестких проб» выявило зависимость образования сварочных дефектов от скорости сварки, при увеличении скорости сварки в сварном шве образуются дефекты типа горячих трещин.

Оптимизированы режимы сварки с присадочной проволокой Св-06Х15Н60М15 (ЭП367) в сочетании: Inconel 718 + Inconel 718, и Inconel 718 + ЭП915-ВД, и имитаторов торцевого соединения (корпус + крышка) без присадочной проволоки, в сочетании Inconel 718 + ЭП915-ВД, позволяющие получать качественные сварные швы.

Таким образом, в результате проведенных работ были оптимизированы режимы термообработки и сварки, позволяющие получить конструкцию из сплава Inconel 718 с механическими свойствами, превышающими свойства сплава ЭП915-ВД, уменьшить трудоемкость и цикл изготовления, за счет исключения сварных швов и объема механической обработки.

****

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КАРКАСНЫХ МАТЕРИАЛОВ В БИОЭЛЕКТРОНИКЕ

Герасименко А.Ю. [1,2], Савельев М.С.[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет – МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия

[2]Первый Московский государственный университет им. И.М. Сеченова - МГМУ, Москва, Россия

gerasimenko@bms.zone

INFLUENCE OF LASER RADIATION ON CARBON NANOTUBES FOR FORMATION OF FRAME MATERIALS IN BIOELECTRONICS

Gerasimenko A.Yu., Savelyev M.S.

Abstract

The principles of the formation of scaffold materials from single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) under the influence of pulsed laser radiation of nanosecond duration were determined. These principles formed the basis for the creation of biocompatible electrically conductive materials having a frame structure in biopolymer matrices created by laser transfer of liquid dispersed media to a solid phase state. It has been determined that SWCNTs covalently bind to oxygen atoms of surface amino acid residues of biopolymers. The internal structure of the materials was a branched tree-like nanotubes frame, which provided an increase in electrical conductivity to 1 S/m. Frame materials had a bimodal pore distribution (1-5 and 100-200 μm), due to this, the vital activity of cells in the bulk of the material was demonstrated. The effect of increasing the cell proliferation factor due to electrical stimulation of cells on frame materials was obtained. The infarcted region of the heart of the laboratory animal was restored during implantation of the skeleton material with incubated cells.

Аннотация

Определены принципы формирования каркасных материалов из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) под действием импульсного лазерного излучения наносекундной длительности. Данные принципы легли в основу создания биосовместимых электропроводящих материалов, имеющих каркасную структуру в биополимерных матрицах, за счет лазерного перевода жидких дисперсных сред в твердое фазовое состояние. Определено, что ОУНТ ковалентно связываются с атомами кислорода поверхностных аминокислотных остатков биополимеров. Внутренняя структура материалов представляла собой разветвленный древовидный каркас из нанотрубок, который обеспечил увеличение электропроводности до 1 См/м. Каркасные материалы имели бимодальное распределение пор (1-5 и 100-200 мкм), за счет этого, продемонстрирована жизнедеятельность клеток в объеме материала. Получен эффект увеличения коэффициента пролиферации клеток при их электростимуляции на каркасных материалах. Восстановлена инфарктная область сердца лабораторного животного при имплантации каркасного материала с инкубированными клетками.

На сегодняшний день материалы на основе углеродных нанотрубок применяются от наноэлектроники до медицины. Нанотрубки привлекательны для электроники благодаря их высокой механической прочности и превосходным электрическим, тепловым и магнитным свойствами, при этом, нанотрубки имеют размеры, близкие к размерам основных компонентов природного матрикса биотканей, их механические свойства подобны свойствам протеиновых структур [1,2]. При воздействии на нанотрубки внешним электромагнитным полем возможно их структурирование и создание упорядоченных сред [3]. Лазерное излучение преимущественно в УФ или ближнем ИК диапазоне спектра способствует связыванию нанотрубок за счет образования ковалентных связей [4]. Эффект достигается в дефектных областях нанотрубок за счет образования пентагонов и гептагонов из атомов углерода, а также за счет образования графитизованного углерода в местах соединения [5,6]. Таким образом, все преимущества отдельных изолированных углеродных нанотрубок становятся преимуществами всей каркасной конструкции из такого материала. В связи с этим, при варьировании параметров лазерного воздействия происходит управление функциональными свойствами материалов. В случае формирования каркаса из нанотрубок в биополимерных матрицах, такие материалы могут использоваться в качестве имплантируемой в организм части биоэлектронного прибора и для восстановления дефектных участков [7,8]. Целью работы является определение принципов формирования биосовместимых электропроводящих наноматерилов для инженерии сердечной ткани.

В качестве матриц для каркасных материалов использовались биополимеры: белки – альбумин, коллаген и аминосахар – хитозан. Альбумин выполняет функцию переноса биологически активных веществ в крови. При добавлении в состав имплантационных материалов выполняет связующие функции. Коллаген является основным белком соединительной ткани, вырабатываемым фибробластами (клетками соединительной ткани). Коллагеновые волокна по своему диаметру соизмеримы с диаметром одностенных углеродных нанотрубок, они имеют высокую прочность благодаря близкому расположению полипептидных цепей, это позволяет обеспечить эластичность тканям. Аминосахар хитозан является мощным сорбентом природного происхождения, состоящий из линейных полимеров, которые образуют трехмерно-спиральную конфигурацию, стабилизированную водородной связью. Использовались одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) с диаметром 1.4-1.6 нм, длиной 0.3-0.8 мкм и удельной поверхностью - 400 $м^2$/г. Изготавливались гомогенные водные дисперсии из биополимеров и ОУНТ (0,1-0,001 мас.%). Дисперсии послойно наносились на подложку и облучались лазерным излучением. Разработан лазерный комплекс, который генерировал импульсное лазерное излучение с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 100 нс, частотой 100 кГц и мощностью до 10 Вт. Лазерное излучение перемещалось по слою дисперсии с помощью зеркал гальванометрического сканера по траектории, заданной компьютерной моделью.

В результате облучения происходил фазовый переход из жидкости в твердое тело при контроле температуры. Установлен механизм функционализации ОУНТ молекулами биополимеров внутри композита с помощью колебательной спектроскопии (ИК, Рамановской). Определено, что ОУНТ ковалентно связываются с атомами кислорода поверхностных аминокислотных остатков биополимеров.

Внутренняя наноструктура материалов представляла собой разветвленный древовидный каркас из нанотрубок. Образование связей С–С происходило в областях дефектов соседних ОУНТ в каркасе при лазерном нагреве. Получено, что диаметр ОУНТ увеличился на несколько нанометров за счет их функционализации биополимерами. Каркасные материалы имели бимодальное распределение пор: 1-5 и 100-200 мкм. Такая пористость материалов необходима с одной стороны для неоиннервации и неоваскуляризации, а с другой стороны для проникновения в них клеток. Наличие углеродного нанокаркаса внутри материала обеспечило электропроводность ~1 См/м.

Продемонстрирована улучшенная жизнедеятельность клеток (фибробластов, мезенхимальных стволовых) на каркасных материалах, чем на контрольных покровных стеклах. Это достигалось за счет значительной степени адгезии клеток к материалам с заданной структурой. Получен эффект увеличения коэффициента пролиферации клеток за счет их электростимуляции на каркасных материалах. Восстановлена инфарктная область сердца лабораторных животных при имплантации каркасного материала с инкубированными клетками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zanello L.P., Zhao B., Hu H., Haddon R. C.* // Nano Letters. 2006. V. 6(3). P. 562-567.

2. *Hirata E., Uo M., Nodasaka Y., Takita H., Ushijima N., Akasaka T., Watari F., Yokoyama A*. // Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials. 2010. V. 93B(2). P. 544.

3. *Gerasimenko A.Yu., Kitsyuk E.P., Kuksin A.V., Ryazanov R.M., Savitskiy A.I., Saveliev M.S., Pavlov A.A.* // Diamond & Related Materials. 2019. V. 96. 104.

4. *Gerasimenko AYu., Slepchenkov M.M., Telyshev D.V., Glukhova O.E.* // Materials. 2019. V. 12(19). P. 3083.

5. *Yuan Y., Chen J.* // Nanomaterials. 2016. V. 6. 36.

6. *Zhang Y., Gong T., Jia Y., Liu W., Wei J., Ma M., Wang K., Zhong M., Wu D.* // Applied Physics letters. 2007. V. 91. 233109.

7. *Gerasimenko A.Yu., Ten G.N., Ryabkin D.I., Shcherbakova N.E., Morozova E.A., Ichkitidze. L.P.* // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. V. 227.117682.

8. *Gerasimenko A.Yu., Glukhova O.E., Savostyanov G.V., Podgaetsky V.M.* // Journal of Biomedical Optics. 2017. V. 22(6). 065003.

****

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MAX ФАЗ В СИСТЕМЕ Cr-Mn-Al-C

Горшков В.А., Милосердов П.А., Хоменко Н.Ю., Сачкова Н.В.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук,

г. Черноголовка, Россия.

gorsh@ism.ac.ru

HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS OF COMPOSITE CERAMIC MATERIALS BASED ON MAXPHASES IN THE SYSTEM: Cr-Mn-Al-C

Материалы на основе MAX фаз обладают большим потенциалом для использования в аэрокосмической, автомобильной и индустриальной сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей, как металлов, так и керамики с высокими механическими, химическими, магнитными и электрическими свойства. Из способов получения MAX фаз в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования, плазменного - искрового спекания, элементарных порошков и т.д. Большинство этих процессов проводят при повышенных температурах, высоких давлениях прессованияи сложном оборудовании. Они малопроизводительны и энергозатратны [1 - 3]. Наиболее перспективным способом получения таких материалов является одностадийный метод – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), одним из направлений которого

является СВС–металлургия. В этом способе в качестве исходных смесей используют шихты, состоящие из оксидов металлов, металла-восстановителя (алюминия) и неметалла (углерод, бор, кремний). Температуры горения таких смесей превышают, как правило, температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне горения в жидкофазном («литом») состоянии [4-6]. В данной работе проведено исследование закономерностей высокотемпературного синтеза литых композиционных материалов на основе МАХ фаз в системе Cr-Mn-Al-C. В экспериментах использовали смеси порошков оксидов марганца (II) и (IV) марки «Ч», оксида хрома (III) марки «Ч», оксида кальция (IV) марки «Ч», алюминия АСД – 1 и графита марки ГМЗ с размером частиц менее 100 мкм. Исходные смеси готовили в фарфоровой ступке или планетарном смесителе. В экспериментах в качестве базовых использовали стехиометрические смеси, состав которых рассчитывали из следующих реакций:

$6MnO + 7Al + 3C = 3Mn_2AlC + 2Al_2O_3$ (I),

$Cr_2O_3 + 3Al + C = Cr_2AlC + Al_2O_3$ (II),

$6MnO_2 + 11Al + 3C = 3Mn_2AlC + 4Al_2O_3$ (III),

$3CaO_2 + 2Al = 3CaO + Al_2O_3$ (IV),

а также их комбинаций в различных соотношениях. Готовые шихты помещали в прозрачные кварцевые стаканчики диаметром 20-25мм, высотой 50-60мм. Масса смеси во всех экспериментах составляла 30г. Синтезы проводили в СВС - реакторе объемом 3л при начальном избыточном давлении аргона 5 МПа. В экспериментах определяли скорость горения (u) по формуле $u = h / t$, где: h – высота слоя смеси в кварцевом стаканчике, t – время горения, относительный выход металлической фазы в слиток $\eta^{в} = m / M_1$ и относительную потерю массы смеси при горении $\eta^{д} = (M_1–M_2)/M_1 \times 100$ %, где: M_1– масса исходной смеси, M_2 – масса конечных продуктов горения и m– масса металлического слитка. Время горения смеси замеряли с помощью секундомера и по видеозаписи. Фазовый состав продуктов синтеза проводился методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М на излучении Cu с монохроматором на вторичном пучке. Количественный анализ проводился методом Ритвельда. Исследование микроструктуры и элементного анализа образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ULTRA plusZeiss с системой микроанализа INCA 350 OxfordInstruments. Эксперименты на стехиометрических смесях (I) и **(**II**)**, показали, что данные составы являются слабоэкзотермическими. После поджига образцов с помощью инициирующей спирали и поджигающей смеси (IV), фронт горения распространяется на 5-20мм, после чего происходит его остановка. Поэтому в дальнейших экспериментах опыты проводили составах (III) и сочетаниях (II) с (IV) и (III). Смесь, состав которой рассчитан на основе реакции (III**)**, горит в нестационарном режиме с неровным фронтом и сильным дымовыделением. Средняя линейная скорость горения Uo = 0,8 см/с, выход целевого продукта в слиток составляет $\eta^{в}$ = 36%, а разброс (диспергирование) массы - $\eta^{д}$ = 5%. Конечный целевой продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из тройных карбидов ($AlMn_3C$, $Al_xMn_yC_z$) и алюминидов (AlMn) марганца. Для синтеза композиционных материалов в системе Cr-Al-C использовали смесь, состав которой рассчитывали на основе реакций (II) и (IV) в соотношении 0,7 : 0,3. Эта шихта горит в нестационарном режиме с ровным фронтом и небольшим дымовыделением. Средняя линейная скорость горения Uo = 0,7см/с, выход целевого продукта в литок составляет $\eta^{в}$ = 35%, а разброс (диспергирование) массы - $\eta^{д}$ = 6%. Конечный целевой продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из Max фазы Cr_2AlC, карбидов ($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3) и алюминидов (CrAl, $CrAl_2$) хрома. Дифракционные линии MAX - фазы Cr_2AlC узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры. Параметры элементарной ячейки экспериментально полученной Max фазы Cr_2AlC (a=0,286, c=1,283) практически совпадают с теоретическими данными (a = 0,286, c = 1,282) параметров ячейки соответствующей фазы кристаллографической базы данных PDF2. Локальный микроструктурный анализ показал, что материал имеет слоистую наноламинантную структуру, характерную для MAX фаз. Для синтеза композиционных материалов в системе Mn-Cr-Al-C использовали смеси, состав которых рассчитывали на основе сочетания (**α**) реакций (II) и (IV) в соотношении 0,7 : 0,3 с реакцией (III**)**. При этом **α** меняли в интервале от 0,15 : 0,85 до 0,5 : 0,5. Эти смеси горят в нестационарном режиме с неровным фронтом и небольшим дымовыделением. Средняя линейная скорость горения находится в интервале Uo = 0,5 – 0,65см/с, выход целевого продукта в литок - $\eta^{в}$ = 28 - 36%, а разброс (диспергирование) массы $\eta^{д}$ = 3 - 6%. Конечные продукты представляют собой композиционные материалы, состоящие из твердых растворов на основе Max фазы Cr_2AlC, допированной Mn, а также карбидов и алюминидов хрома и марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №19-08-00053.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xiao Li.O., Li S.B, Song G., Sloof W.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011.V. 31. P. Is. 9 1497. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009.

2. *Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. Is. 5.P. 1393.DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008.

3. *Hamm C. M., Bocarsly J. D., Seward G., Kramm U. I., Birke C. S.*// J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 3. P. 5700. DOI: 10.1039/C7TC00112F.

4. *Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Luginina M.A., Sachkova N.V., Belikova A.F.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. №. 3. P. 271.DOI: 10.1134/S0020168517030062.

5. *Kovalev I.D., MiloserdovP. A., GorshkovV. A., Kovalev D. Yu.* // Rus. J. of Non-Ferrous Metals. 2020. Vol. 61. №. 1. P. 126. DOI: 10.3103/S1067821220010083.

6. *Gorshkov V.A., Miloserdov P. A., Khomenko N. Yu., Sachkova N. V.* // Rus. J. of Non-Ferrous Metals. 2020. V. 61. №. 3. P. 362. DOI:10.3103/S1067821220030086.

****

НАПЫЛЕНИЕ ПЛЁНОК НИЗКООМНОГО КРЕМНИЯ НА ПОДЛОЖКУ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДУАЛЬНЫХ ПЛАНАРНЫХ МАГНЕТРОНОВ

Иванов Н. А., Ленковец А. С., Лабутин А. А.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

SPRAYING LOW RESISTANCE SILICON FILMS ON A SILICON CARBIDE SUBSTRATE USING DUAL PLANAR MAGNETRON

Ivanov N. A., Labutin A.A., Lenkovec A. S.

This work describes the deposition of thin films of low-resistance silicon by dual planar magnetrons. A comparative analysis of the characteristics of low-resistance silicon films is carried out depending on the negative bias voltage on the substrate.

В современном мире покрытия из кремния и его соединений применяются во многих областях промышленности и медицины. Их используют для создания оптических систем в электронной информационной технике (дисплеев, средств записи – считывания и т. Д.), автомобилестроении (светоотражающие, светопоглощающие и энергосберегающие стеклянные ограждения), в качестве различных защитных и износостойких покрытий, при изготовлении солнечных батарей, в том числе в качестве переходных градиентных слоев в жаростойких покрытиях [1, 2].

Существуют физические и химические методы получения пленок кремния и его соединений. В данный момент набирает популярность магнетронное напыление. Метод позволяет получать как простые, так и сложносоставные покрытия с высокой адгезией и низкой пористостью. В работе описывается процесс напыления тонких плёнок низкоомного кремния дуальными планарными магнетронами. Проводится сравнительный анализ характеристик пленок низкоомного кремния в зависимости от отрицательного напряжения смещения на подложке. Для исследования полученных пленок низкоомного кремния использовали: рентгенофазовый анализ, и электронную микроскопию.

Для выполнения задачи была проведена модернизация установки «Булат ННВ-6.6-И1». В установку установлены дуальные магнетроны планарного типа и ионный источник (рисунок 1). Так как требуются распылять катод из полупроводникового материала, использовались источники питания с частотой 40 кГц в дуальном режиме со стабилизацией по току. Данная схема позволяет получать покрытия из полупроводниковых и низкоомных материалов и соединений. Для определения оптимального режима работы магнетронов были сняты и проанализированы вольтамперные характеристики разряда на подложках из низкоомного кремния.

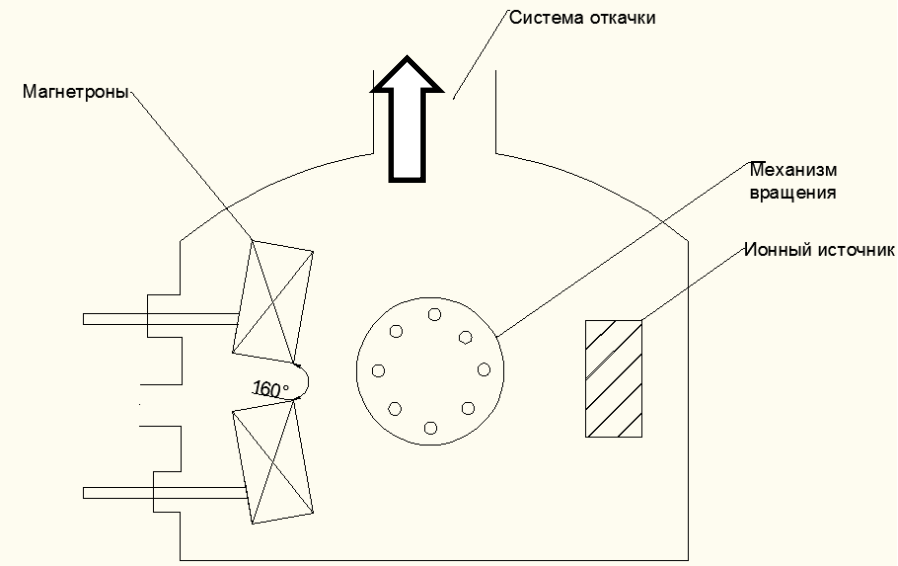


Рисунок 1. Схема модернизированной установки «Булат ННВ-6.6-И1»

В качестве подложек использовались образцы из карбида кремния размерами 10 × 10 × 10 мм. Мишени были изготовлены из низкоомного кремния в которых использовался сплав с содержанием 96%Si/4%Al. Подготовку образцов проводили в ультразвуковой ванне с изопропиловым спиртом. Далее оснастка с образцами устанавливалась в механизм вращения и перемещения установки и вакуумировалась до остаточного вакуума 10^{-4} мм рт. ст. Перед напылением образцы очищались при помощи ионного источника в течение 5 минут. После очистки ионным источником проводился процесс напыления кремния при частоте тока 40 кГц в течение 120 минут.

Для выбора оптимального режима формирования покрытия процесс напыления проведен при различном напряжении смещения от 0 до -300 В с шагом в 100 В. Затем проведен рентгенофазовый анализ и исследована микроструктура каждого образца.

Таким образом, описан процесс получения плёнок низкоомного кремния на подложки из карбида кремния, полученных при дуальном магнетронном распылении. По результатам исследований выбраны оптимальные режимы напыления. Показана работоспособность и перспективность предложенной схемы напыления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольпян О.Д., Кузничев А.И.* // Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты. 2008.

2. *Клюева В.А.* // Обзор методов нанесения кремниевых покрытий // Журн. Молодой ученый. 2016. №10. С. 236-246.

****

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Калашников И.Е.[1], Михеев Р.С.[2], Кобелева Л.И.[1], Быков П.А.[1], Катин И.В.[1], Колмаков А.Г.[1]

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

kalash2605@mail.ru

[2]Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г.Москва, Россия

NANOMODIFIED CAST COMPOSITE MATERIALS FOR FUNCTIONAL PURPOSES

Kalashnikov I.E., Mikheev R.S., Kobeleva L.I., Bykov P.A., Katin I.V., Kolmakov A.G.

Abstract. The influence of reinforcing phases introduced into the melt ex-situ and formed in-situ directly during mechanical mixing in the melt on the structure, mechanical and tribological properties of cast composite materials (CM) with a matrix of aluminum alloy АК12М2МгН, strengthened by inclusions of intermetallides, TiC, SiC particles and nanoscale refractory particles is studied. The structure and tribological behavior of

composite materials based on the AO20-1 alloy produced by casting method by mixing particles of the Ti_2NbAl intermetallic compound into the melt were studied. It has been established, that as a result of a decrease in Al grain size during the rapid crystallization of the matrix alloy and the introduction of a discrete powder of an intermetallic compound into the alloy, the friction coefficient of the CM decreases by half. The wear resistance of CM increases by 2.5 times, which is associated with the influence of particles of solid intermetallic metal, limiting plastic deformation and entrainment of the matrix material.

Возрастающие требования к удельным нагрузкам, температурным условиям эксплуатации, надежности, стабильности и функциональным свойствам требуют новых все более совершенных материалов. Поэтому на сегодняшний день все чаще применяются материалы с гетерогенной структурой. К перспективным гетерогенным материалам относятся и литые дискретно армированные композиционные материалы (КМ). Высокая удельная прочность и модуль упругости, а также износостойкость в широком температурном интервале эксплуатации, небольшая чувствительность к тепловым ударам и поверхностным дефектам, хорошая теплопроводность и электропроводность, относительная простота технологии получения изделий обусловливает перспективность применения литых КМ с металлической матрицей.

Одним из перспективных направлений развития КМ является синтез металломатричных композиционных материалов с использованием наноразмерных тугоплавких порошков в качестве компонентов полиармирования или модификаторов, изменяющих их структуру и механические свойства. Влияние наноразмерных добавок может быть прослежено на примере изменения структуры КМ, полученных в жидкофазном процессе в результате экзотермических реакций in-situ [1]. Химические реакции in-situ между матричными расплавами и реакционно активными металлическими порошками формируют в матрице интерметаллидные армирующие фазы, термодинамически стабильные, не имеющие загрязнений на поверхности, с лучшими межфазными свойствами (смачиваемостью). В присутствии наноразмерных тугоплавких частиц может происходить измельчение интерметаллидных фаз, изменение фазового состава, дисперсности структуры и свойств КМ [2]. Как правило, для получения КМ, используемых в технике, применяются промышленные высоколегированные алюминиевые сплавы, обладающие высокими прочностными и служебными свойствами. С целью дальнейшего повышения свойств материалов применяют их армирование высокопрочными тугоплавкими частицами и получают КМ на их основе. Такие материалы могут быть рекомендованы для использования в промышленных целях [3].

Дальнейшее совершенствование свойств дисперсно наполненных КМ функционального назначения возможно за счет реализации идеи многоуровневого упрочнения, при котором комплекс физикомеханических и повышение служебных свойств обеспечивается не только армированием матриц микронными высокопрочными наполнителями и синтезированием новых термодинамически стабильных упрочняющих фаз, но и наноструктурированием - при введении в матрицу наноразмерных тугоплавких модификаторов и осуществлении режимов самосмазывания в процессах трения скольжения при содержании в матрице углеродных наноструктур.

Вместе с тем, создание новых поколений КМ сопряжено с решением нескольких проблем. Так, наряду с выбором методов совмещения компонентов (литейные или методы порошковой металлургии), принципиально важными являются и технологии подготовки армирующих компонент, особенно наноразмерных, предотвращающих их агрегирование. В этой связи однородная дисперсность наночастиц и предотвращение их агрегирования, является первым шагом в процессе создания нанокомпозитов.

Так, разработанные КМ на основе алюминиевого сплава, армированного частицами карбидов титана и кремния, обладают достаточной несущей способностью для работы в реальных трибосопряжениях, например, в качестве материала радиальных подшипников в электрических центробежных насосах для добычи нефти. Проведена апробация КМ с интерметаллидным упрочнением и полиармированием в присутствии наноразмерных модификаторов в узлах трения электрических центробежных насосов предприятия - изготовителя "ПК Борец" (Центр разработки нефтедобывающего оборудования). В качестве матричного сплава выбран промышленный сплав АК12М2МгН (ГОСТ 1583-93), обладающий высокими механическими свойствами ($\sigma_в$-186 МПа, δ-0,5%, твердость - 90 НВ). Для модифицирования сплава применяли порошки TiCN размером 30нм. Втулки подшипника для пар трения изготавливали из литых заготовок КМ, а защитные втулки - из твердого сплава ВК8.

Проведены стендовые испытания втулок в три этапа: 1 – в имитате пластовой жидкости + сжатый воздух; 2 – в 100% H_2O; 3 – в смеси H_2O+сжатый воздух. Результаты испытаний по определению интенсивности износа радиальных пар трения из КМ и результаты замера величины шероховатости на рабочей поверхности в зоне трения втулки подшипника после всех этапов испытаний на стенде СТИЗ-1 предприятия - изготовителя "ПК Борец" показали, что все радиальные пары трения выдержали испытания на износостойкость по методике «МИВ-1» при удельном радиальном давлении 100 Н/см².

Другим способом повышения механических и функциональных свойств матричных сплавов является их армирование предварительно синтезированными интерметаллидными соединениями, обладающими необходимым комплексом физико-механических свойств. Так, потребность в новых легких жаропрочных материалах для авиационной и нефтеперерабатывающей промышленности, транспортного и энергетического машиностроения активизировала разработку сплавов на основе алюминидов титана.

Исследованы структура и трибологическое поведение композиционных материалов на основе сплава АО20-1, изготовленных литейным способом путем замешивания в расплав частиц интерметаллидного соединения Ti_2NbAl [4]. Установлено, что в результате уменьшения размеров зерен Al при быстрой кристаллизации матричного сплава и введения в сплав дискретного порошка интерметаллидного соединения коэффициент трения КМ уменьшается в два раза. Износостойкость КМ возрастает в 2,5 раза, что связано с влиянием частиц твердого интерметаллида, ограничивающих пластическое деформирование и унос материала матрицы.

В результате выполнения экспериментов установлены механизмы и закономерности фазовых превращений на различных стадиях формирования металломатричных КМ, что позволило разработать технологию их получения, обосновать выбор модификаторов и легирующих элементов сплавов основы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. 67-71.

2. *Чернышова Т.А., Калашников И.Е., Болотова Л.К.* Трибологические свойства литых алюмоматричных композитов, модифицированных нанопорошками. // Металлургия машиностроения. 2010. № 2. С. 21-26.

3. *Chernyshova T.A., Mikheev R.S., Kalashnikov I.E., Akimov I.V., Kharlamov E.I.* Development and testing of Al-SiC and Al-TiC composite materials for application in friction units of oil-production equipment. // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Т. 2. № 3. С. 282-289.

4. *Касимцев А.В., Левинский Ю.В.* Гидриднокальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. // М.: Изд-во МИТХТ. 2012. 248 с.

****

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ СОЗДАНИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Колмаков А.Г., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Мухина Ю.Э., Пруцков М.Е., Баранов Е.Е.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

akolmakov@imet.ac.ru

USE OF SUBMICRON CERAMIC POWDERS IN THE CREATION OF HIGH-PERFORMANCE LUBRICANTS FOR MECHANICAL ENGINEERING

Improving the lubricants tribological properties by introducing ceramic spherical particles of different dispersion have been studied. Microspherical powders of refractory oxides (Al_2O_3 ά и γ - modifications) with a particle size of 50-20 microns were introduced as active additives in various lubricants, after which the thermophysical, rheological and tribological characteristics of the modified oils have been investigated. The test results showed that adding a small amount of microspherical powders to the oils leads to a noticeable decrease in the friction coefficient and increases the value of the setting force of the materials of the rubbing pair when exposed to high loads. A method of ultrasonic spray pyrolysis has been developed to produce aerosol powders with unique properties: submicron powders have an ideal spherical shape and narrow dispersion. Modification of the base lubricant with new aerosol powders significantly increased its compressive strength and reduced the shear resistance of sliding surfaces.

Одним из эффективных путей повышения износостойкости и долговечности машин и механизмов является совершенствование смазочных материалов (СМ) путем модифицирования их специальными керамическими присадками. Развитие разнообразных способов получения модифицированных высокодисперсных (нано и субмикронных) керамических частиц предопределяет активное их использование в качестве модификаторов трения. Такие частицы обладают уникальными свойствами, обусловленными размерными эффектами, что позволяет получать трибосистемы с принципиально новыми характеристиками. Однако использованию их на практике препятствует склонность частиц к образованию прочных многочастичных агломератов, что существенно затрудняет получение коллоидно-стабильных СМ. Закономерностях формирования структуры смазочного слоя, модифицированного ультратонкими частицами, для разработки новых СМ этого класса изучены мало. Поэтому изучение механизмов антифрикционного и противоизносного действия СМ, содержащих такие частицы, является актуальной задачей. Были исследованы перспективы повышения триботехнических свойств пластичных смазок за счёт введения в их состав керамических сферических частиц различной дисперсности. Была получена партия микросферических порошков из тугоплавких окислов (Al_2O_3 ά и γ -модификаций) с размером частиц 50-20 мкм. Эти порошки были введены в качестве активных добавок в различные смазочные материалы, после чего были изучены теплофизические, реологические и триботехнические характеристики модифицированных масел. Результаты испытаний показали, что добавление небольшого количества микросферических порошинок в масла марок Литол и ЦИАТИМ-201 приводит к заметному снижению коэффициента трения и повышает значение усилия схватывания материалов трущейся пары при воздействии высоких нагрузок.

Использование микросферических порошков на основе оксидов в качестве наполнителей существенно улучшает триботехнические характеристики смазок, особенно при работе в высоконагруженных узлах трения. Однако для достижения большего эффекта желательно применять порошки меньшей дисперсности. С этой целью был разработан способ ультразвукового распылительного пиролиза, позволяющий получать аэрозольные порошки с уникальными свойствами. Синтезируемые данным методом субмикронные порошинки обладают идеальной сферической формой и узкой дисперсностью.

Отличительной чертой этих порошков является наличие у них нанофрагментарной поликристаллической структуры, повышающей их активность. Однако несмотря на указанное свойство, синтезируемые субмикронные частицы не собираются в многочастичные трудно разрушаемые агломераты. Для получения таких порошков используются жидкие растворы солей металлов, впоследствии распыляемые ультразвуковым генератором в виде аэрозольного тумана с размером капель 4-8 мкм, из которых в процессе высокотемпературного пиролиза формируются субмикронные сферические керамические порошинки. Полученные аэрозольные порошки были включены в состав смазочных материалов, предназначенных, в первую очередь, для смазки тяжело нагруженных узлов агрегатов в большегрузном машиностроении. Смазочные материалы для таких узлов должны обладать достаточным запасом несущей способности с целью предотвращения схватывания и катастрофического разрушения взаимодействующих поверхностей. Одновременно с этим важно снижать сопротивление фрикционному взаимодействию (коэффициент трения), определяющему температурную напряженность и энергоэффективность в узле трения. Попадая в смазочный материал, субмикронные аэрозольные сферические порошки в процессе контактно-сдвигового взаимодействия трущихся поверхностей заполняют впадины микрошероховатостей на поверхности материала, повышая фактическую площадь контакта. Это снижает фактическое давление в зоне трения, уменьшает вероятность перегрева и разрыва смазочной пленки, что способствует повышению несущей способности смазки, а также увеличивает долговечность и безопасность узла в целом. Кроме того, модификация базовой смазки новыми аэрозольными порошками заметно повысила ее прочность при сжатии и одновременно снизила сопротивление сдвигу при скольжении трущихся поверхностей. В таблице 1 представлены результаты испытаний ряда смазок с наполнителем из микросферических аэрозольных порошков.

Таблица 1. Результаты испытаний смазочных материалов, модифицированных микросферическими аэрозольными порошками.

№ п/п	Тип смазки и её состав	Коэффициент трения статический (трогания)	Коэффициент трения динамический (установившийся)	Интенсивность изнашивания материала пары трения
1.	Масло компрессорное	0,12	0,1	3,1
2.	Масло компрессорное + микросферич. порошок	0,106	0,09	2,7
3.	Масло моторное	0,25	0,115	2,9
4.	Масло моторное + микросферич. порошок	0,07	0,054	2,5
5.	Масло силиконовое	0,296	0,099	3,5
6	Масло силиконовое + микросферич. порошок	0,063	0,051	2,2

Из таблицы 1 видно, что наличие микросфер заметно снижает динамический коэффициент трения и существенно понижает усилие страгивания нагруженной пары трения в момент начала движения. Это важно для узлов трения тяжелонагруженных механизмов, поскольку способствует снижению мощности холостого хода. Благодаря обнаруженному эффекту открывается возможность использования в большегрузных машинах менее мощных двигателей при одновременной экономии затрат энергии. Наблюдается снижение степени изнашивания трущихся поверхностей, что происходит, по-видимому, из-за проявления “эффекта шарикоподшипника” в зоне контакта сопряжённых поверхностей. При этом, возможно протекает процесс последующего “выглаживания” микрошероховатостей на трущихся поверхностях с одновременным упрочнением (наклёпом) тонкого приповерхностного слоя материала. Это должно положительно сказаться на триботехнических характеристиках смазываемого узла. Были проведены стендовые испытания модифицированной микросферическими частицами пластической смазки в условиях работы бурового инструмента, используемого при бурении нефтедобывающих скважин. Лабораторные испытания показали, что модифицированная смазка позволяет повысить в 2 раза нагрузку бурения, что должно увеличивает производительности буровых работ на 20 – 30%. Пятикратно возрастает износостойкость бурового инструмента и в 1.5 – 2 раза увеличивается время его непрерывной работы. Это позволит на 20% повысить суммарную производительность буровых работ по сравнению с используемой для данных целей смазкой XG – 304 производства США.

****

КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ АЛЮМИНИЕМ

Колмаков А.Г., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Мухина Ю.Э., Пруцков М.Е., Баранов Е.Е.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия
akolmakov@imet.ac.ru

KINETICS OF WETTING CARBON MATERIALS WITH ALUMINUM

The kinetics of wetting of various carbon materials, such as graphite, glass carbon and carbon fibers with liquid aluminum and an alloy of the Al-Ni eutectic composition have been investigated. The influence of SiC + Ni and TiC + Ni coatings on the wetting angle of carbon fibers in the temperature range of 640-700 °C have been analyzed.

При создании композиционных материалов алюминий-углеродные волокна одним из главных требований жидкофазной технологии является обеспечение смачивания и пропитки. Известно, что алюминий не смачивает углеродные материалы при температурах, близких к температуре плавления. Это связано с наличием на алюминии трудноудаляемой оксидной пленки. Известно, однако, что энтальпия реакции образования карбида алюминия отрицательная (- 171 кДж/моль при 660 °С). Это говорит о том, что жидкий алюминий при температуре плавления должен смачивать поверхность углерода.

В данной работе для очистки капли жидкого алюминия от оксидной пленки применяли графитовый капилляр с поршнем из графита той же марки. При достижении необходимой температуры углеродной подложки производили нагрев капилляра и выдавливание капли жидкого алюминия. Таким образом происходила наиболее эффективная очистка капли от оксидов. Вакуум в процессе эксперимента был 6,6 х 10^{-3} Па

Результаты смачивания графитом марок ГМЗ, АРВ и ВПП проводили при различных температурах. Установлено, что алюминий начинает смачивать графит марки ГМЗ уже при 900 ºС. Уже через 10 минут краевой угол смачивания составляет 48º. На графите марки АРВ смачивание также начинается при 900 ºС и через 7,5 минут угол смачивания равен 74º. Затем наступает разрушение графитовой подложки вследствие объемного эффекта, связанного с образованием карбида алюминия. Графит марки ВПП смачивается жидким алюминием уже при температуре 850 ºС. Краевой угол смачивания изменяется от 126º до 43º за 12,5 минут, затем происходит растрескивание графита. Увеличение температуры опыта приводит к более быстрому уменьшению краевого угла смачивания на всех исследованных графитах и сокращению времени, прошедшего от момента контакта металла с подложкой до ее разрушения. Следует отметить, что графиты марок АРВ и ГМЗ имеют общую пористость 23 и 27 %, соответственно, графит марки ВПП 13 %.

Из углеродных материалов наиболее близок по структуре к углеродным волокнам стеклоуглерод. В связи с этим исследовали смачивание стеклоуглерода жидким алюминием по изложенной методике. Установлено, что смачивание стеклоуглерода начинается при 700 ºС, через 12 минут угол смачивания равен 60ºи далее остается неизменным. При температуре 880 ºС через 4 минуты краевой угол равен 22º и дальше не меняется. Установлено, что никелевое покрытие улучшает смачивание: за 5 – 10 минут краевой угол уменьшается от 120º до 40 – 50º, что связано с образованием эвтектики Al – Ni. Исследовали также смачивание стеклоуглерода сплавом Al – Ni эвтектического состава.

Для исследования смачивания углеродных волокон применяли углеродную ленту. Представляет интерес исследовать смачивание этой ленты с барьерными покрытиями. В работе изучали также смачивание ленты с никелевым покрытием сплавом Al – Ni эвтектического состава в интервале температур 640 – 700 ºС. Во всех случаях наблюдается хорошее смачивание. Уже через 4 – 5 секунд краевой угол равен 15 – 20º. Однако при этом идет процесс рекристаллизации, приводящий к разупрочнению волокон, поэтому перед нанесением покрытия никеля на углеродную ленту наносят покрытие SiC и TiC методом осаждения из газовой фазы. Известно, что карбидное покрытие не снижает прочности карбидных волокон до температур ниже 1100 ºС. Следовательно, получение композиционных материалов алюминий – углеродная лента необходимо проводить на волокнах с покрытиями SiC + Ni и TiC + Ni. При этом используется жидкий сплав алюминий – никель эвтектического состава при температурах 640, 660 и 700 ºС. Во всех случаях наблюдается хорошее смачивание.

****

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛУФАБРИКАТОВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АЛЮМИНИЙ – УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА

Колмаков А.Г., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Мухина Ю.Э., Пруцков М.Е., Баранов Е.Е.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

akolmakov@imet.ac.ru

FORMATION FEATURES OF SEMIFINISHED COMPOSITE MATERIALS OF ALUMINUM-CARBON FIBERS

The paper describes the features of forming semifinished composite materials of a metal matrix reinforced with carbon fibers. The chemical Ni-plating of carbon bundles and tapes have been investigated, and the influence of the plasma method of applying a metal matrix on the strength of carbon fibers with a barrier coating of SiC and a Ni-technological coating have been studied. The research results on a scanning electron microscope are presented.

Технологии изготовления композитов алюминий – углеродные волокна сложна и требует выполнения ряда условий: сохранение прочности волокон, прочное сцепление волокон с матрицей, равномерное распределение волокон в матрице, получение прочности близкой к расчетной. Применяемые в настоящее время процессы для композитов алюминий – углеродные волокна можно условно разбить на три категории: твердофазные, жидкофазные и осаждения из растворов. Следует заметить, что, исходя из малых диаметров углеродных волокон и малым расстоянием между ними в пучке (порядка нескольких микрон), отсутствие предварительных покрытий на волокнах не позволяет полностью использовать их свойства. В связи с этим нанесение никеля позволяет улучшить пропитку. Повышение стойкости волокон от взаимодействия с алюминием требует нанесения барьерных покрытий. Одним из наиболее перспективных способов нанесения алюминиевой матрицы является метод плазменного напыления. Поэтому технология получения этих композиционных материалов связана с нанесением барьерных покрытий, последующим никелированием и плазменным нанесением алюминия. Это позволяет получать компактный композиционный материал при горячем прессовании в режимах контактного плавления с образованием эвтектики между алюминием и никелем.

В работе представлены результаты исследования осаждения никеля химическим методом на углеродную ленту с барьерным покрытием из карбида кремния. Сложность работы заключалась в том, что предварительная обработка и сам процесс никелирования должны обеспечить покрытие всех элементарных волокон, прочную связь металлов основы, не снижая при этом прочности волокон и не нарушая целостности барьерного слоя. Предварительная обработка волокон заключалась в сенсибилизации и активации их поверхности. Сенсибилизация проводится в растворе двуххлористого олова, а активация в растворе хлористого палладия. Необходимой толщина покрытия составляет около 1 мкм. Качество покрытия и его толщину определяли при электронномикроскопических исследованиях на растровом микроскопе JSM-U3 с разрешающей способностью 200 ангстрем.

Напыление алюминиевой матрицы проводили методом плазменного напыления. Критерием изменения свойств углеродных волокон с покрытиями служило разрывное усилие на образцах, испытанных после воздействия плазменной струи или частиц на различном расстоянии от плазматрона и стравливания никеля и алюминия в соляной кислоте. Эксперименты показали, что воздействие плазменной струи не снижает прочности волокон с покрытием из карбида кремния и никеля начиная с дистанции 100 мм. Таким образом, создаются все условия для получения углеалюминиевых полуфабрикатов. Возможные нарушения сплошности алюминиевого покрытия не отражаются на свойствах композита, так как в процессе горячего прессования растворение никеля в алюминии идет как поперек, так и вдоль волокон. Образующаяся жидкая фаза эвтектического состава пропитывает филаменты по всему объему жгутов углеродного волокна.

****

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АЭРОЗОЛЬНОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Колмаков А.Г., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Мухина Ю.Э., Пруцков М.Е., Баранов Е.Е.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

akolmakov@imet.ac.ru

USING THE AEROSOL SPRAY METHOD TO PRODUCE NANOSTRUCTURED CERAMIC POWDERS

Submicron nanostructured spherical powders of ZrO_2 + 12 mol. % CeO_2 composition were obtained by ultrasonic spray pyrolysis. The influence of the production process parameters on the properties of synthesized powder particles was studied, as well as their propensity to sintering. The structure of sintered ceramic samples is characterized by a uniform distribution of equiaxed grains with a small size deviation. Mechanical tests have shown that the properties of samples from the new ceramics are close to the characteristics of ultrafine powders products. Obtained ceramic has high resistance at working in hot solutions.

Методом ультразвукового распылительного пиролиза получены субмикронные наноструктурированные сферические порошки состава ZrO_2 + 12 моль. % CeO_2. Проведено исследование влияния параметров процесса получения на свойства синтезированных порошковых частиц, а также изучена их склонность к спеканию. С помощью рентгенофазового анализа аэрозольных частиц выявлена нанофрагментарная структура, средний размер внутричастичных зёрен которой

составляет около 10.7 нм. Указанная особенность исследуемых порошков при спекании делает их более активными, причем в исходном состоянии они не образуют прочных агломератов. Размер зёрен в структуре компакта после спекания составляет 0.63мкм, что на 0.21 мкм меньше диаметра исходного аэрозольного порошка. Структура образцов спеченной керамики характеризуется однородным распределением равноосных зерен с малым отклонением по размерам.

Проведенные механические испытания показали, что свойства образцов из новой керамики близки к характеристикам изделий из ультрадисперсных порошков. Так, средний предел прочности составил 683 МПа. Но керамика на основе исследуемых аэрозольных порошков ZrO_2 + 12 моль. % CeO_2, отличатся от керамики из ультрадисперсных порошков на основе оксида циркония (ZrO_2 + 3 моль. % Y_2O_3) тем, что обладает повышенной стойкостью при работе в горячих растворах.

Полученные нанопорошки целесообразно использовать при создании смазочных материалов для прецизионных изделий авиационной промышленности.

****

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПОДХОДОВ, СЫРЬЯ И МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ УУКМ

Лахин А. В.[1, 2], Тащилов С. В.[1], Зайченко О. В.[1], Симачко А. И.[1], Ломтев Д.В.[1]

[1]Акционерное общество «Композит», Королев, Московская обл., Россия

[2]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

info@kompozit-mv.ru

APPLICATION OF NEW APPROACHES AND RAW MATERIALS IN CARBON-CARBON COMPOSITES TECHNOLOGY

Anton V. Lakhin[1, 2], Sergey V. Tashchilov[1], Olga V. Zaichenko[1], Artem I. Simachko[1], Dmitrii V. Lomtev[1]

The purpose of this work was to analyze the main trends in the development of carbon-carbon composites technology. As a result, it was found that the creation of new composites is impossible today without the use of new approaches to their development, as well as raw materials and methods for its processing.

Рост требований к характеристикам изделий техники, где углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) на сегодняшний день находят свое применение или могут быть применены в ближайшей перспективе, обусловливает необходимость создания новых видов УУКМ. Следует также отметить, что вопросам экономической эффективности применения УУКМ сегодня отводится немаловажная роль.

УУКМ представляют собой большой класс материалов, характеризуются широкой областью их использования. УУКМ могут иметь как военное применение - боевая ракетная техника, так и гражданское - энергетическое, транспортное машиностроение и другие виды техники [1]. Их свойства характеризуются широким диапазоном варьирования в зависимости от предъявляемых к ним требований с точки зрения применения в изделиях. Они также используются в качестве заготовок для УККМ, в частности, C-SiC [2].

В связи с этим УУКМ подразделяются на различные типы. В целом можно выделить два основных типа УУКМ. К первому типу можно отнести материалы, основным требованием к которым является сопротивление воздействию высоких нагрузок, высоких температур, скоростных газовых потоков и агрессивных сред. Последние два требования важны с точки зрения минимизации уноса материала в ходе функционирования в указанных условиях. Другой тип УУКМ – теплозащитные материалы, основным требованием к которым является низкая теплопроводность. В первом случае требуемые характеристики, как правило, достигаются за счет высоких значений плотности. Для таких материалов её значения могут превосходить 1.9 г/см^3 [3]. Во втором случае теплоизолирующие свойства обеспечиваются низкими значениями плотности [4].

На сегодняшний день трудно говорить об УУКМ только лишь как о материалах конструкционного или функционального назначения. Как правило, такие материалы совмещают в себе и конструкционные, и функциональные признаки, некоторые из которых могут быть ярче выражены в зависимости от назначения применения материала. Вследствие развития техники первый тип материала приобретает признаки материала второго типа, а второй – признаки первого. В первом случае снижение жесткости при сохранении приемлемой теплопроводности будет способствовать

повышению термопрочности материала. Высокая теплопроводность в сопловых вкладышах ракетных двигателей твердого топлива (РДТТ) может привести к перегреву конструкции соплового блока, куда входят детали, изготовляемые из металла и материалов на полимерной основе, в связи с чем снижение теплопроводности УУКМ позволит избежать этого. Во втором случае повышение прочности и стойкости теплозащитного материала к воздействию среды будет способствовать повышению долговечности и несущей способности конструкций на его основе. Таким образом, в результате наметившейся тенденции развития материалов, обусловленной соответствующим развитием техники, границы между рассматриваемыми типами материалов становятся не столь резкими, поскольку возможно появление множества материалов промежуточных типов.

В связи с этим, решения по созданию новых УУКМ не могут быть основаны только лишь на традиционном подходе, но требуют развития, в основе которого лежит вовлечение новых характеристик сырья и исходных материалов, а также применение сырья, обладающего более широким спектром как самих характеристик, так и диапазоном их значений. Это позволит расширить возможности по созданию рецептур УУКМ, новых технологических решений.

Так, в случае конструкционных УУКМ структуры армирования 4ДЛ использование графитированного некрученого волокна, в отличие от работы [3], где сообщается о применении волокна ВМН-4, позволяет повысить прочность и теплоэрозионную стойкость материала по сравнению с УУКМ на основе карбонизованного волокна марки УКН-М-6К. При этом удается избежать повышения жесткости УУКМ [5].

Размер структурной ячейки УУКМ наряду с высокой плотностью является важнейшим фактором, определяющим теплоэрозионную стойкость материала. Уменьшение структурной ячейки высокоплотных конструкционных УУКМ удается обеспечить за счет применения иглопробивных каркасов. За счет этого достигается повышение теплоэрозионной стойкости, повышение характеристик в отдельных направлениях армирования, удешевление продукции. Как показывает зарубежный опыт, подобные типы материалов могут успешно применяться в сопловых вкладышах РДТТ, в том числе крупногабаритных [2].

В аспекте внедрения иглопробивных каркасов в технологию УУКМ использование пироуглерода в виде матрицы УУКМ обретает повышенное значение ввиду его более высокой жесткости и твердости по сравнению графитированным коксом, применяемым в высокоплотных УУКМ. Применение УУКМ на основе иглопробивных каркасов и пироуглерода перспективно в изделиях, функционирующих в средах, характеризующихся высоким теплоэрозионным воздействием. К таким средам можно отнести продукты сгорания РДТТ, где теплоэрозионное воздействие обусловлено содержанием К-фазы. Следует отметить, что УУКМ на основе иглопробивных каркасов и пироуглеродной матрицы характеризуются меньшей стоимостью по сравнению с УУКМ на основе пеко-коксовой матрицы и УУКМ на основе пироуглеродной матрицы и плетеных крупноячеистых каркасов.

Применение ткани Урал ТМ/4 в новом аспекте, основывающемся на её деформируемости в направлении утка, которая, в свою очередь, реализуется за счет объемной структуры и искривленности волокон в данном направлении, позволяет получить теплозащитный УУКМ, характеризующийся высокими степенями деформации и низкой жесткостью. Эффект достигается при совместном использовании ткани с нежесткой неграфитированной пеко-коксовой матрицей для материалов с относительно невысокой плотностью. Характеристики материала могут варьироваться посредством изменения плотности материала, которая, в свою очередь, определяется количеством стадий пропитки пеком и карбонизации при его получении [6].

Совершенствование процессов уплотнения конструкционных УУКМ углеродной матрицей согласно жидкофазной технологии видится в применение новых специализированных видов пеков с особыми свойствами. Это позволит достичь преимуществ в части сокращения числа циклов уплотнения заготовок углеродной матрицей методом жидкофазной пропитки и в возможности достижения более высоких значений плотности УУКМ [7].

Таким образом, создание новых УУКМ на сегодняшний невозможно без применения новых подходов к их разработке, а также сырья и методов его переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буланов И.М., Воробей В.В.* Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учеб. для вузов. // М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 1998 г.

2. *Lacombe A., Pichon T., Lacoste M.* 3D Carbon-Carbon composites are revolutionizing upper stage Liquid Rocket Engine performance by allowing introduction of large nozzle extension // 50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference
17th 4 - 7 May 2009, Palm Springs, California. AIAA 2009-2678.

3. *Маянов Е.П., Проценко А.К., Колесников С.А*. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. // Сборник статей. М.: Научные технологии. 2015. С. 4.

4. *Перминов Я.О., Лысенко А.А., Асташкина О.В., Свешникова Е.С*. Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2017. 1. С. 108.

5. *Зайченко О.В., Лахин А.В., Тащилов С.В.* VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматриалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г. // Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. 2018. С. 224.

6. *Ломтев Д.В., Скудин В.В., Лахин А.В*. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматриалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г. // Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. 2018. С. 174.

7. *Симачко А.И., Лахин А.В., Скудин В.В.* VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматриалы и высокочистые вещества». Суздаль. 1-5 октября 2018 г. // Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. 2018. С. 239.

****

УДК 620.17:666.3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МИШЕНЕЙ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЙ–ТИТАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ МЕТОДОВ ПРЕЕССОВАНИЯ

Лученок А.Р., Судник Л.В., Смирнов Г.В., Ткачук В.С.

ОХП «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством» государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

** impuls@bn.by*

TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING POWDER TARGETS BY ALLOY OF AN ALUMINUM-TITANIUM USING EXPLOSIVE PRESSING OF POWDERS

Luchenok A.R., Sudnik L.V., Smirnov G.V., Tkachuk V.S.

Мишени для вакуумного распыления на основе титан – алюминий находят широкое применение для нанесения термостойких и износостойких покрытий.

Получение изделий из сплавов алюминий – титан возможно литейным методом и методом порошковой металлургии, путем прессования и последующего спекания в вакууме либо защитной атмосфере смеси мелкодисперсных порошков алюминия и титана. Данный метод отличается нестабильностью процесса получения, связанной с возможностью инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (далее - СВС) в процессе спекания материала, приводящему к разуплотнению прессовки, дороговизной оборудования для спекания полученных прессовок. Литейный метод также отличается дороговизной применяемого оборудования, сложностью корректировки химического состава и последующей механической обработки изделий.

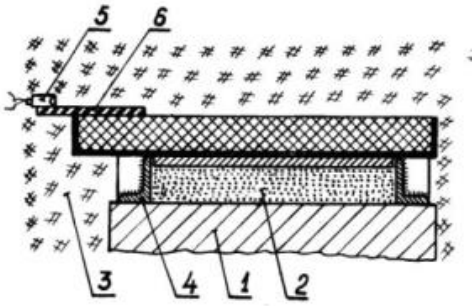
Предложены технологические приемы получения мишеней из порошка - сплава на основе алюминий – титан - импульсными методами прессования с использованием бризантных взрывчатых веществ.

Данная технология получения материалов мишеней позволяет в широких пределах корректировать состав мишеней путём подшихтовки порошков титана, алюминия и других добавок в прессуемый порошок.

В качестве исходного материала для изготовления мишеней были выбраны порошки, полученные путем размола слитков сплава алюминий – титан (50%/50%вес.), изготовленного литейно – импульсным способом [1].

Как показали микроструктурные исследования материал слитков сплава алюминий - титан имеет двухфазное строение и микротвердость, достигающую 395 кгс/см^2.

Применение методов импульсного прессования позволяет получать высокоплотные прессовки из порошков различных материалов, в частности из порошков сплава алюминий – титан. Процесс спекания прессовок из порошков сплава алюминий - титан не сопровождается инициированием процесса СВС и разрушением прессовки.



1 - основание, 2 - прессуемый порошок, 3 - грунт, 4 - формообразующая рама,
5 - электродетонатор, 6 - заряд ВВ с детонирующим шнуром
Рисунок 1. Плоская схема импульсного прессования с линейным фронтом детонации.

В процессе отработки оптимальных режимов импульсного прессования проведены исследования влияния размеров частиц порошка на плотность прессовок. Порошок, полученный в результате размола слитков сплава алюминий титан изготовленных литейно – импульсным способом подвергался рассеву на ситах на фракции меньше 160 мкм, меньше 400 мкм, меньше 630 мкм, и меньше 1 мм. После рассева на фракции навески порошка помещались в формообразующие контейнеры и подвергались импульсному прессованию по плоской схеме с линейным фронтом детонации [2] (рисунок 1). Было использовано взрывчатое вещество аммонит № 6 ЖВ со скоростью детонации порядка 4000 м/с. При этом по оценочным данным амплитуда давления составляла 3 - 5 ГПа, длительность импульса давления порядка 10 мкс.

В результате импульсного прессования получены заготовки мишеней с относительной плотностью 77 – 90 %. Максимальная плотность 90 % была получена для прессовок из порошка фракции меньше 400 мкм.

Спекание заготовки мишени производили при температуре 1000 0С в вакуумной печи СНВ 1.3,1/20 - И1 в вакууме не хуже 10-3 мм. рт. ст. Выдержка на режиме – 1,5 ч.



а) б)

Рисунок 2. Заготовка мишени из порошка сплава AlTi до (а) и после (б) механической обработки (размер частиц меньше 400 мкм)

В результате импульсного прессования, спекания и механической обработки получены мишени состава алюминий – титан (50%/50%вес.) с относительной плотностью порядка 90 % (рисунок 2).

Микротвердость материала мишени после спекания составила 405 кгс/см^2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ильющенко А.Ф., Купченко Г.В., Лученок А.Р., Лученок А.А., Киршина Н.В., Майонов А.В.* Литейно-импульсный метод получения изделий из сплавов на основе титан-алюминий //журнал «Литье и металлургия». № 4. 2012. С. 130-135.

2. *Крупин А.В.* Обработка металлов взрывом для инженерно-технических работников и специалистов // М.: Металлургия, 1983, 469 с.- Библиогр.: 170 назв.

****

АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОРПУСА ПРИБОРНОГО ОТСЕКА БЕСПИЛОТНОГО ЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ НАРУЖНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Ермолаев А.Ю., Зуев А.А., Матковский Н.О.
АО «ГосМКБ «Вымпел» им. И.И. Торопова», г. Москва
matkovskiyno@yandex.ru

ANALYSIS OF STRESS CONDITION OF UNMANNED AIRCRAFT EQUIPMENT COMPARTMENT STRUCTURE USING AN EXTERNAL COMPOSITE MATERIAL

Annotation

The maximum speed values in the initial sections of the flight of an unmanned aircraft are located in the hypersonic region, because of this, the object is subjected to intense aerodynamic heating. As the temperature increases, the mechanical properties of materials fall, so that the classic design of the equipment compartment made of titanium alloy VT-20 and the inner layer of thermal insulation ATM-6 provides the specified strength during operation in prospective application conditions (trajectories), at the limit of possibilities. There is also an overheating of the equipment blocks inside the equipment compartment, they lose their functionality, because the value of the permissible maximum elevated temperature for them rarely exceeds 85 °C.

The purpose of this work is to modify the original structure, the main difference of which is the presence of a 5-mm heat-resistant layer of erosion-resistant laminated plastic STP-6A based on glass fibers on the outer surface.

Introduction the external thermal insulation coating leads not only to lower the temperature inside of the compartment (in spite of the reduction of heat-shielding material layer ATM-6), enabling the operating temperature range, but also reduces the temperature on the skin, reducing its thickness from 2-mm to 1-mm without losing strength characteristics.

Conclusions

Analysis of the combined effect of temperature and load stresses revealed a significant contribution of external load to the stress state of the structure. The stress analysis confirmed the strength of the structure of the unmanned aircraft compartment with an external heat protection coating for autonomous operation along a prospective trajectory.

Максимальные значения скорости на начальных участках полета беспилотного летательного аппарата (БЛА) находятся в области гиперзвука, из-за этого объект подвергается интенсивному воздействию аэродинамического нагрева. С ростом температуры механические свойства материалов падают, вследствие чего классическая конструкция приборного отсека из титанового сплава ВТ-20 и внутреннего слоя теплоизоляции АТМ-6 обеспечивает заданную прочность при эксплуатации на перспективных режимах применения (траекториях), на пределе возможностей. Также происходит перегрев блоков аппаратуры внутри приборного отсека, они теряют свою работоспособность, т.к. значение допустимой предельной повышенной температуры для них редко превышает 85 °С.

Создание силовой конструкции полностью из композиционного материала не представляется возможным из-за сложной формы, множества отверстий под крепления, наличия технологических лючков для обслуживания. Проведена модернизация исходной конструкции, принципиальным отличием которой является наличие 5-мм теплозащитного эрозионно-стойкого слоя на внешней поверхности из слоистого пластика СТП-6А на основе стеклянных волокон. Теплозащитное покрытие (ТЗП) блокирует тепловой поток вовнутрь конструкции за счет малой теплопроводности, а также сбрасывает часть тепловой энергии в окружающую среду посредством радиационной составляющей теплопереноса, имея высокое значение степени черноты. Введение наружного теплозащитного покрытия приводит не только к снижению температурного режима внутри отсека (несмотря на уменьшения теплозащитного слоя материала АТМ-6), позволяя реализовать рабочий температурный диапазон, но и снижает температуру на обшивке, позволяя снизить её толщину с 2 мм до 1 мм без потери прочностных характеристик. При оценке эффективности конструкции требуется не только расчет распределения температуры по конструкции, но и определение поля деформации, как от температурных нагрузок, так и совместного действия температуры и внешнего нагружения.

На первом этапе проведен расчет распределения температуры по конструкции корпуса, проводился при помощи комплекса SolidWorks FlowSimulation 2015. Полученные расчетные данные по распределению полей температур напрямую экспортировались в модуль SolidWorks Simulation, где проводился расчет напряженно–деформированного состояния (НДС) силового корпуса с внешним ТЗП при неравномерном распределении температур и комплексном (тепловым и механическим) нагружении. Схема внешнего нагружения приведена на рисунке 1.

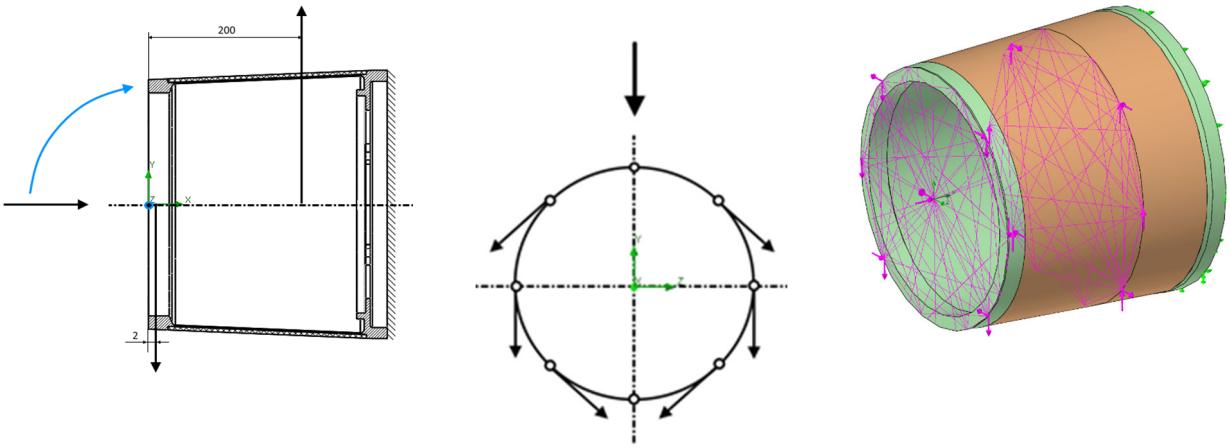


Рисунок 1. Схема нагружения силового корпуса и задание распределения действующей силы в сечениях 2 и 200 мм от левого края. Задание внешних нагрузок в SolidWorks Simulation

Использование ТЗП обеспечивает существенное снижение температуры на титановом корпусе Наличие перепада температуры по толщине и различие в коэффициентах температурного расширения у ТЗП и титанового сплава ВТ-20 приводят к возникновению температурных напряжений, растягивающих на титановом корпусе 60 МПа и сжимающих на поверхности ТЗП порядка 190 МПа. Когда температура на теплоизоляционной вставки достигает максимального значения, но титановый корпус не успевает еще нагреться, вследствие распределения тепла по всей массе корпуса за счет большой теплопроводности титана. При равенстве температур по толщине ТЗП и сплава ВТ-20 картина напряжений на поверхности меняется.

Выводы

Анализ совместного действия напряжений температуры и нагрузки выявил значительный вклад внешней нагрузки в напряженное состояние конструкции. Анализ НДС подтвердил прочность силовой конструкции отсека БЛА с внешним ТЗП для случая автономной работе по перспективной траектории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авиационные материалы. Том 7 Полимерные композиционные материалы. – М.: Справочник ВИАМ. 2010г.
2. *Никитин П.В.* Тепловая защита // Учебник. М.: Изд. МАИ 2006г.
3. *Алямовский А.А.* SolidWorks. Компьютерное моделирование в инженерной практике. - СПб.: БХВ – Петербург, 2005г.
4. *Волков В.Н., Гусев А.Н., Иваха В.В.* Конечноэлементные модели слоистого композиционного материала. – М.: Вестник МАИ. Т.16. № 6, 2009г.
5. *Дудченко А.А.* Расчет напряженно-деформированного состояния элементов авиационных и ракетных и машиностроительных конструкций из композитных материалов – М.: НПУ Федеративная информационная система, 2013г.

****

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ УПЛОТНЕНИЙ КРИОГЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Недашковский К.И., Теленков А.А., Новиков В.И., Яйляев С.С., Цевкова В. А.
АО «НПО «Энергомаш», Химки, Россия
lns.energomash@yandex.ru

HIGH-STRENGTH STEELS FOR CRYOGENIC METALL SEALS

Nedashkovskii K.I., Telenkov A.A., Novikov V.I., Yaylyaev S.S., Tcevkova V.A.

The present Research Paper states the results of approbation of EK94 steel for Liquid Propellant Rocket Engines (LPREs) detachable connections cryogenic metal seals manufacturing. In forgings manufactured with the axis changing deformation, fine-grained structure, of 20-30 micron grain size has been received. The mechanical properties of EK94 steel exceed the mechanical properties of EK49 steel on tensile strength by ~20% and yield strength by ~30%. Positive results of forging approbation, high level of mechanical properties, sufficient corrosion resistance, allow to utilize EK94 steels for metal seals and other prospective LPREs cryogenic details manufacturing.

В настоящей работе представлены результаты апробирования стали ЭК94 для изготовления металлических уплотнений разъемных соединений ЖРД. В поковках, изготовленных ковкой на молотах с переменой оси деформации получена мелкозернистая структура с размером зерна №7, 8 балл по ГОСТ 5639. Механические свойства превышают прочностные характеристики стали ЭК49-ВД по пределу прочности на ~20%, пределу текучести на ~30%. Положительные результаты технологического апробирования, высокий уровень механических свойств и достаточная коррозионная стойкость, позволяют рекомендовать стали ЭК94-ВД для изготовления уплотнений и других деталей криогенного назначения перспективных ЖРД.

В связи с высокими требованиями к герметичности многочисленных разъемных соединений криогенных магистралей и агрегатов ЖРД, работающих при воздействии высоких статических и динамических нагрузок, для обеспечения контактного взаимодействия с уплотнительными поверхностями фланцев применяются упругие металлические уплотнения из нержавеющей малоуглеродистой мартенситностареющей стали ЭК49-ВД (03Х10Н8К4МФ-ВД). Использование сталей аустенитного класса невозможно из-за низких прочностных характеристик. Нержавеющие стали переходного класса, аустенито-мартенстиные, например 07Х16Н6-Ш, имеющие необходимый уровень механических свойств, также невозможно использовать из-за склонности к замедленному разрушению.

Сталь ЭК49-ВД (03Х10Н8К4МФ-ВД) работоспособна в диапазоне температур от минус 253°С до +350°С, не склонна к охрупчиванию, не чувствительна к концентраторам напряжений во всем диапазоне криогенных температур, имеет достаточно высокую ударную вязкость, и используется для изготовления большого числа упругих уплотнений ЖРД. Однако, имеются трудности с обеспечением прочностных характеристик. Апробирование различных режимов термообработки для повышения прочностных характеристик до уровня требований ТУ14-1-3451-82 не дало положительного результата.

В настоящей работе приведены результаты апробирования стали ЭК94-ВД (09Х9Н9К5М3-ВД), имеющей более высокие значения пределов прочности и текучести при нормальных и криогенных температурах, чем сталь ЭК49-ВД. Сталь ЭК94-ВД предназначена для использования в том же диапазоне температур что и сталь ЭК49-ВД.

На первом этапе работы было проведено исследование исходного прутка стали ЭК94-ВД Ø120мм, с целью подбора режима термической обработки для обеспечения оптимальной микроструктуры и комплекса механических свойств в продольном и поперечном направлении волокна.

На втором этапе исследований была изготовлена опытная партия поковок. Осадка заготовок Ø120мм производилась со сменой оси деформации, прошивка центрального отверстия, подогрев и раскатка на оправке на молоте в окончательные размеры Ø225±4×Ø160±4×60±4. Далее поковки были термически обработаны по режиму, выбранному на первом этапе работ.

Механические свойства поковок полностью соответствуют требованиям ТУ14-1-4469-88 и превышают прочностные характеристики стали ЭК49-ВД по ТУ14-1-3451-82 по пределу прочности на ~20%, пределу текучести на ~30%. Исследования микроструктуры на половинках ударных образцов показали, что в поковках удалось получить мелкозернистую структуру, с размером зерна №7, 8 балл по ГОСТ 5639.

Для оценки коррозионной стойкости стали ЭК94-ВД были проведены испытания в растворе соляного тумана.

Для расширения области применения стали ЭК94-ВД были проведены испытания на кручение.

В связи с положительными результатами технологического апробирования, горячей деформации, термической обработки, высоким уровнем механических свойств и достаточной коррозионной стойкостью, рекомендовано использовать стали ЭК94-ВД для изготовления уплотнений и других деталей криогенного назначения перспективных ЖРД.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Громыко Б.М.* Металлические уплотнения для разъемных соединений сверхмощных жидкостных ракетных двигателей. // Металловедение и термическая обработка металлов. №6. 2003г.

2. *Недашковский К.И., Железняк О.Н., Громыко Б.М., Козыков Б.А., Михалев И.А.* Влияние низких температур на механические и физические свойства высокопрочного никелевого сплава ЭК61-ИД и нержавеющей мартенситностареющей стали ЭК49-ВД. // Металловедение и термическая обработка металлов. №6. 2003г.

****

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПОЛУЧЕНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОНСТРУКЦИОННОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА

Прохоров Д.В.[1], Карпов М.И.[1], Внуков В.И.[1], Гнесин Б.А.[1], Гнесин И.Б.[1], Желтякова И.С.[1], Строганова Т.С.[1],Логачева А.И.[2], Логачев А.В.[2], Григорович К.В.[3]

[1]ИФТТ РАН, Москва, Россия

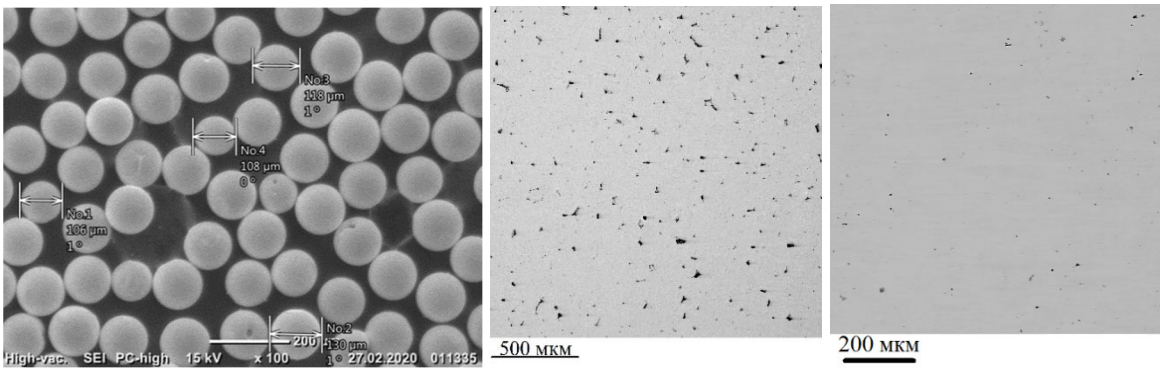
[2]Акционерное общество «Композит», Королев, Россия

[3]ИМЕТ РАН, Москва, Россия

prohorov@issp.ac.ru

Молибден и его сплавы находят широкое применение как конструкционный материал в аэрокосмической, электронной промышленности, ядерной энергетике. В настоящее время существуют две технологии изготовления изделий из молибдена и его сплавов: классическая порошковая технология и плавильная технология. Принципиальное отличие между ними состоит только в методе получения исходной заготовки. В классической порошковой технологии это прессование и последующее спекание, в плавильной - это электронно-лучевая и/или вакуумная дуговая плавка. Примерно 80% продукции из молибдена производится методом порошковой металлургии. Эта технология более экономична, обладает относительно низким расходным коэффициентом. Однако она ограничена возможностями получения легированных сплавов (возможно только твердофазное механическое легирование) и получения сплавов высокой чистоты по наиболее вредной примеси – кислороду. У плавильной технологии отсутствуют проблемы с получением легированных сплавов, а содержание кислорода в слитках значительно, на порядок, ниже. Эксплуатационные характеристики продукции, полученной из слитков методом последующей обработки давление и термообработки, существенно выше, чем изготовленные по порошковой технологии. Однако эта продукция менее экономична из-за высоких расходных коэффициентов основного металла.

В настоящей работе предпринята попытка получения продукции из сплава Mo-0,4% Ta (масс.%), используя положительные стороны двух этих технологий Слитки сплава изготавливали последовательным проведением электронно-лучевой и вакуумной дуговой плавки. Далее слитки экструдировали в прутки диаметром 60 мм и длиной 600 мм. После термообработки и механообработки прутки в специальной установке центробежного распыления превращали в гранулы. Гранулы имели вид правильных сфер, без сателлитов (Рис.1а). Гранулы помещали в специальный контейнер, вакуумировали и подвергали горячему газостатическому прессованию. После извлечения из контейнера образец прокатывали в вакуумном прокатном стане при температуре 1000 °C с суммарным обжатием 70%. Структура образца после спекания имела остаточную пористость 1,8% (доля площади пор на шлифе) – рис.1б, после прокатки эта величина снижалась до 0,3% - рис.1в. Это обычная пористость деформированных образцов. Среднее расстояние между порами в образце после спекания составляло 102 мкм, т.е. соответствовало среднему диаметру гранул.



а б в

Рис.1 Вид полученных гранул в диапазоне размеров 80-125 мкм – а, структура образца после горячего газостатического прессования – б, структура образца после горячей прокатки с обжатием 70%

Полученные результаты показывают возможность применения данной технологии для производства ответственной высококачественной продукции из легированных сплавов молибдена и других тугоплавких металлов.

Работа выполнена в ИФТТ РАН в рамках госзадания и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00434 А), при содействии ИМЕТ РАН и ОАО «Композит»

****

THERMODYNAMIC SIMULATION OF SOLIDIFICATION IN THE AL-MG-SI SYSTEM

Prusov E.S.[1], Deev V.B.[2], Ri E.Kh.[3]

[1]Vladimir State University named after Alexander and Nikolay Stoletovs, Vladimir, Russian Federation
[2]National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, Russian Federation
[3]Pacific National University, Khabarovsk, Russian Federation
eprusov@mail.ru

Creation of new metal-based materials with predetermined mechanical and functional properties significantly determines the progress in the development of high-tech industries, such as aerospace, automotive, electronics and many others. The extensive experimental approach to the search for new compositions of alloys and metal matrix composites has significant limitations, primarily from the standpoint of assessing the full range of the studied concentrations. In this regard, computational methods for designing materials are widely used, including those based on the evaluation of interfacial interaction processes and structure formation during crystallization of multicomponent systems [1-3]. One of the promising approaches to the development of alloys is the application of the CALPHAD method (CALculation of PHAse Diagrams), based on a consistent assessment of the thermodynamic properties of all phases of the system and allowing prediction of phase behavior of complex alloys.

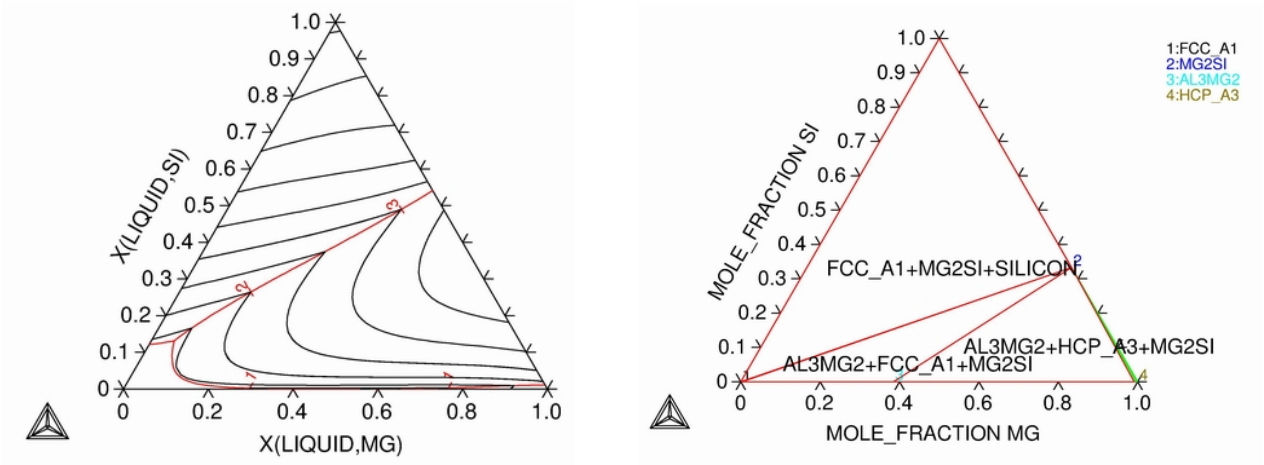
The Al-Mg-Si system is promising for the production of aluminate matrix in-situ composites reinforced with Mg_2Si particles. A significant advantage of such materials is the use of relatively inexpensive initial components in the absence of the need for powders, which greatly simplifies the technology and reduces the cost of manufacturing of finished products [4, 5]. This ternary system is characterized by the presence of a quasibinary section, which is formed by an aluminum solid solution and the Mg_2Si compound, and has the behavior of a typical binary eutectic system with a pseudo-eutectic point at 13.9% Mg_2Si. It was assumed that alloys of the Al-Mg-Si system in a wide range of component concentrations could be considered as binary Al-Mg_2Si composites with various excess of the alloying elements [6]. The quasibinary section between Al and Mg_2Si corresponds to the concentration ratio Mg : Si = 1.73 and divides the ternary diagram into two eutectic-type systems: Al-Mg-Mg_2Si and Al-Si-Mg_2Si [7]. According to the equilibrium phase diagram of the Al-Mg_2Si pseudobinary system, solubility of Mg_2Si in aluminum is 1.91 wt.% at 583.5 °C [8]. At the pseudo-eutectic point, a narrow three-phase region (L + Al + Mg_2Si) between 583.5 and 594 °C is noted.

The conditions for the formation of a regular two-phase eutectic structure (α-Al + Mg_2Si) were studied experimentally in [9]. In particular, it was shown that a characteristic feature of this system is a rather narrow region of existence of the two-phase zone, limited by the concentration coefficients C_{Mg} : C_{Si} = 2.4-3.0 and shifted to the Mg-rich side. Outside this two-phase region, three-phase eutectics with lower melting points appear.

The Mg_2Si phase in the Al-Mg-Si system can exist in two forms: the eutectic phase Mg_2Si in the eutectic structure (Al + Mg_2Si) and primary Mg_2Si crystals. It should be noted that the transition from the eutectic phase of Mg_2Si to primary crystallizing particles while controlling their dispersion and morphology is crucial for the production of aluminum matrix composites with enhanced physical-mechanical properties. Apparently, the matrix material for such composites in the classical sense should be considered the compositions for which the in-situ Mg_2Si reinforcing particles do not precipitate. It was shown [10] that, depending on the external conditions, the Mg_2Si phase can crystallize in the form of particles of various morphologies, including the octahedron, hopper, truncated octahedron, cube, and dendrite. When alloys are obtained by standard casting and metallurgical technologies, primary Mg_2Si crystals form imperfect octahedron or dendritic complexes growing along the first stable dendrite in the <100> direction. A promising way to control the morphology of these particles, developed by the authors of this work, may be the use of physical methods for processing melts (including temperature-time and temperature-speed processing, irradiation with nanosecond electromagnetic pulses, etc.), as well as the creation of highly nonequilibrium conditions during crystallization, for example, due to increased cooling rates.

In this work, the ternary system Al-Mg-Si was thermodynamically assessed by the CALPHAD method using Thermo-Calc software package (version TCW5, Sweden) with the Al-Alloys Database v5.1 (TTAL5).

The calculated projection of the liquidus surface with an isotherms step of 100 °C and the isothermal section at 25 °C of the Al-Mg-Si ternary system are shown in Fig. 1. FCC_A1 phase (Fig. 1, b) corresponds to the Al-matrix phase in aluminum alloys, and HCP_A3 phase is the Mg-rich solid solution.



a *b*

Fig. 1. Calculated liquidus projection (*a*) and isothermal section at 25 °C (*b*) of the Al-Mg-Si ternary system

Calculations show that, under equilibrium conditions, the formation of two binary intermetallic compounds Mg_2Si and Al_3Mg_2 is possible in the Al-Mg-Si system. In the aluminum corner, these intermetallic compounds are in equilibrium with the aluminum solid solution and silicon, depending on the Mg : Si ratio. The largest part of the space of the concentration triangle is occupied by the three-phase region formed by the α-solid solution, silicon, and the Mg_2Si phase.

According to the calculated projection of the liquidus surface (Fig. 1, a), the following invariant reactions are predicted in the Al-Mg-Si system:

at 557.29 °C (point 1) $L \rightarrow Al + Si + Mg_2Si$

at 449.81 °C (point 2) $L \rightarrow Al + Mg_2Si + Al_3Mg_2$

at 362.64 °C (point 3) $L \rightarrow Mg + Mg_2Si + Al_3Mg_2$

The given invariant reactions agree quite well with the work [11] and with the analysis of invariant equilibria in the Al-Mg-Si system, which has been systematized from different sources in [12].

Thus, the Al-Mg-Si system in the Al-rich corner is the basis for the creation of cast in-situ aluminum matrix composites reinforced with Mg_2Si particles. Understanding the thermodynamic features of crystallization in the Al-Mg-Si system is a prerequisite for controlling the structural and morphological characteristics of Al-Mg_2Si cast composites. In particular, a promising way to change the morphology of the Mg_2Si phase can be a search for the temperature and concentration conditions for its formation in a compact and favorable shape by controlling interfacial thermodynamics at the “melt - Mg_2Si particles” interfaces. A promising direction is also the search for grain refining additives that can act as crystallization centers for the Mg_2Si phase.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 20-19-00687).

REFERENCES

1. *Kaufman L.* // Calphad. 2001. V. 25. P. 141-161.
2. *Shi R., Luo A.A.* // Calphad. 2018. V. 62. P. 1-17.
3. *Mundhra G., Hariharan V.S., Murty B.S.* // J. Alloys Compd. 2020 V. 835. 155304.
4. *Prusov E., Deev V., Rakhuba E.* // Mat. Today Proc. 2019. V. 11. P. 386-391.
5. *Prusov E., Deev V., Shunqi M.* // Mat. Today Proc. 2019. V. 19. P. 2005-2008.
6. *Zhu X., Yang H., Dong X., Ji S.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 54. P. 5773-5787.
7. *Glazoff M., Zolotorevsky V., Belov N.* // Casting aluminum alloys (Elsevier, 2007).
8. *Zhang J., Fan Z., Wang Y.Q., Zhou B.L.* // Mater. Sci. Tech. 2001. V. 17. P. 494-496.
9. *Barabash O.M., Legkaya T.N., Korzhova N.P., Sulzhenko O.V.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2000. V. 39. P. 458-461.
10. *Li C., Wu Y.Y., Li H., Liu X.F.* // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 1058-1067.
11. *Feufel H., Gödecke T., Lukas H.L., Sommer F.* // J. Alloys Compd. 1997. V. 247. P. 31-42.
12. *Tang Y., Du Y., Zhang L., Yuan X., Kaptay G.* // Thermochim. Acta. 2012. V. 527. P. 131-142.

****

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН В УСЛОВИЯХ РЕАКТОРА С ХОЛОДНЫМИ СТЕНКАМИ

Разина А. С., Коломийцев И. А.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

PRODUCTION OF CERAMIC COMPOSITE MATERIAL BASED ON SILICON CARBID FIBERS IN CONDITIONS OF A REACTOR WITH COLD WALLS

Razina A. S., Kolomiitsev I. A.

Развитие газотурбинной и ракетно-космической техники неразрывно связано с разработкой и внедрением новых композиционных материалов (КМ). Благодаря высоким свойствам, таким как прочность и окислительная стойкость, перспективны КМ с керамической матрицей – керамоматричные композиционные материалы (ККМ). При этом, в силу специфических условий эксплуатации изделий и конструкций авиационной и ракетной техники, армирующий наполнитель ККМ также должен обладать стойкостью к высоким температурам, окислительным эрозионным потокам и термоциклическим нагрузкам. Применение ККМ позволит упростить конструкцию и повысить эксплуатационные характеристики двигательных установок, а для авиационных двигателей позволит не только снизить расход воздуха на охлаждение двигателя, но и повысить температуру эксплуатации, а также уменьшить массу некоторых узлов.

Целью настоящей работы является разработка технологических основ получения керамического композиционного материала состава SiC/SiC, в котором в качестве армирующего наполнителя используется карбидокремниевое волокно (производство РФ), а карбидокремниевая матрица сформирована методом CVI из монометилсилана в условиях реактора с холодными стенками.

Особенностью разрабатываемого способа получения карбидокремниевого армирующего каркаса с дискретным армированием является перевод поликарбосилановых волокон марки ВОП-1 (ТУ 13.10.32-260-00209013-2018) производства АО «ГНИИХТЭОС» из полимерного в неорганическое состояние непосредственно в составе каркаса, по аналогии с технологией получения углеродного каркаса, получившего название Ипресскон® [1], разработанной в АО «Композит». Получение армирующего каркаса можно подразделить на несколько этапов: нарезка волокна на дискрету, формирование дискретной структуры методом замешивания суспензии на дистиллированной воде, сушка полученной заготовки каркаса, керамизация заготовки с получением карбидокремниевого каркаса, нанесение пироуглеродного слоя интерфазы. Полученный в результате карбидокремниевый армирующий каркас имеет путаную структуру, со структурной ячейкой регулярного размера.

Процесс формирования карбидокремниевой матрицы в пористом карбидокремниевом каркасе осуществляли в лабораторной установке АО «Композит» СШВГ 0,1/0,3-900-И1, представляющей собой проточный реактор с холодными стенками при постоянном расходе газа-прекурсора - монометилсилана (ТУ 2437-043-00209013-2005) и постоянной температуре зоны пиролиза. В качестве нагревателя использовали пластину из графита марки ГМЗ (ТУ 48-20-86-81).

Результатом работы по получению ККМ на основе карбидокремниевых волокон в условиях реактора с холодными стенками явилась пластина состава SiC/SiC обладающая следующими характеристиками: плотность – 2.3 г/см^3; объемная доля армирующего наполнителя – 30 %; открытая пористость ~ 5 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богачев Е.А., Елаков А.Б., Белоглазов А.П., Денисов Ю.А., Тимофеев А.Н.* Способ изготовления пористого каркаса-основы композиционного материала. - Патент РФ №2620810, приоритет от 29.05.2017.

2. *Бабкин Д.С., Коломийцев И.А., Тимофеев А.Н.* Химическое осаждение карбида кремния из газовой фазы монометилсилана на подложку-нагреватель в реакторе с холодными стенками // Информационно-технологический вестник. – 2019. № 1(19). С. 153-160.

****

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Ребиков Е. М.[1], Каширцев В. В.[1], Соснин В. В.[2]

[1]Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

[2]«ЦНИИчермет»им. И. П. Бардина, Москва, Россия

info@kompozit-mv.ru

FEATURES OF STRUCTURAL TRANSFORMATION DURING DEFORMATION AND HEAT TREATMENT OF PRECIPITATION-HARDENING NICKEL-BASED ALLOYS

Rebikov E., Kashirtcev V., Sosnin V.

The precipitation-hardening alloy based on the Ni-Cr-Nb-Mo system is widely used in telemetry and sensors due to its high elastic characteristics. Scanning electron microscopy (SEM) detect the presence of hardening phases are in the form of plates and precipitates, which are distributed in the matrix in a regular way, mainly along the grain boundary.X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM)confirmed the presence of intermetallic phases of three different modifications in the material after dispersion hardening, which are coherently associated with the matrix: the δ phase of the composition Ni_3NbMo, γ″ is the phase of the composition Ni_4NbMo and γ″ is the phase of the composition Ni_3Nb.

В качестве материала для деталей датчиковой аппаратуры средств измерений и телеметрии изделий ракетно-космической техники применяются дисперсионно-твердеющие сплавы на никелевой основе, в которых комплекс свойств достигается после горячей пластической деформации, закалки и старения. Рассматриваемый в работе сплав на основе системы Ni-Cr-Nb-Mo по своему составу сравним с литейными жаропрочными сплавами, такими как IN718 и IN738LC. Особенностями рассматриваемого сплава являются повышенное содержание ниобия (до 9 масс. %) и регламентируемая величина зерна в полуфабрикатах (не более 20 мкм), обоснованная малыми размерами изготавливаемых деталей. Существующая промышленная технология не позволяет получить требуемый размер зерна в полуфабрикатах, полученных методом ковки и радиально-винтовой прокатки. При выплавке слитков на АО «Композит» применялось комплексное модифицирование такими элементами, как Ce, La, Mg, Zr, Dy, Er. РЗМ и ЩЗМ, как поверхностно-активные элементы, располагаются на поверхностях раздела фаз (границ зерен, границы блоков, межфазных границ (γ/γ′,γ/γ″)-фаз), упрочняют эти поверхности и задерживают развитие на них диффузионных процессов [1, 2, 3]. Применение комплексного модифицирования обеспечило величину зерна в сплаве после прессования, не превышающего 20 мкм.

Из результатов исследования микроструктуры материала методом РЭМ следует, что дисперсионно-твердеющий сплав системы Ni-Cr-Nb-Mo после закалки и старения характеризуется многофазной структурой. Образовавшиеся в результате старения упрочняющие фазы имеют форму тонких пластин и объемных выделений, которые распределены в матрице закономерным образом, в основном по границе зерен (рис. 1).

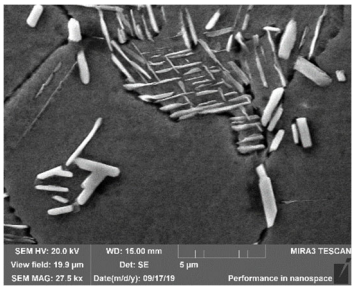


Рисунок 1 - Растровое электронно-микроскопическое изображение структуры зерен в состоянии после старения сплава на основе системы Ni-Cr-Nb-Mo

Методом рентгено-дифрактометрического анализа было установлено, что после закалки сплав представляет собой ГЦК-твердый раствор с периодом решетки 3.585 Å. Основную объёмную долю занимает крупнозеренная фаза с ГЦК структурой (пространственная группа Fm3m, структурный тип A1). В процессе старения из пересыщенного твердого раствора происходит выделение упрочняющих интерметаллидных фаз. Согласно работе [4] ниобий в сплавах на основе никеля является элементом, способствующим образованию упрочняющей γ' фазы. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что после старения сплав на основе системы Ni-Cr-Nb-Mo представляет собой ГЦК твердый раствор с вторичными фазами, когерентно связанными с матрицей: δ-фаза состава Ni_3NbMo, γ″-фаза состава Ni_4NbMo и γ″-фаза состава Ni_3Nb (рис. 2).

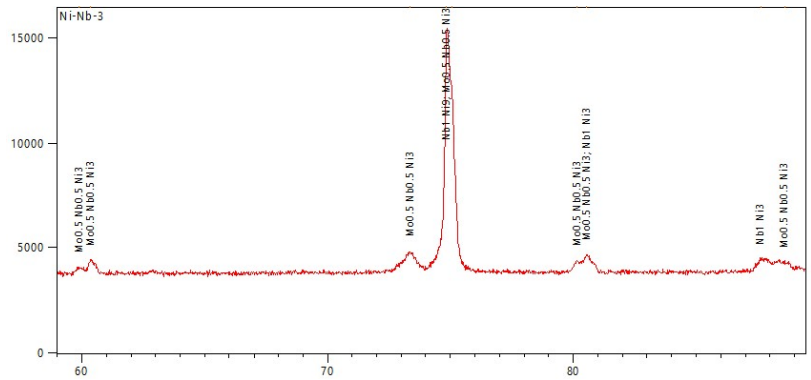
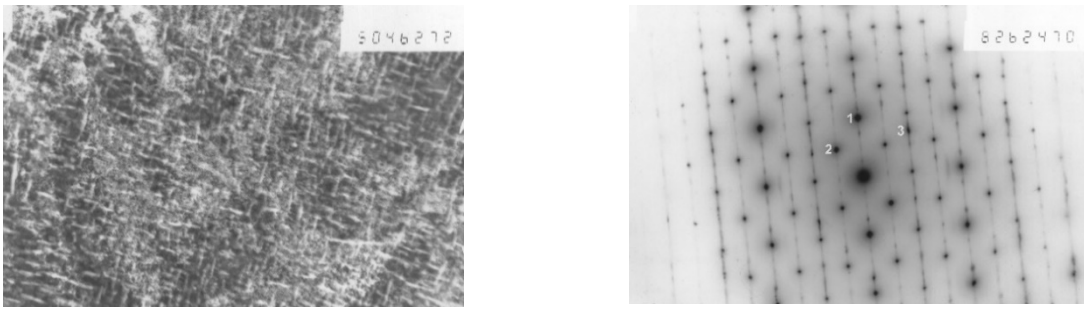


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца сплава на основе системы Ni-Cr-Nb-Mo после старения

Характерные результаты исследований, проведенные методом ПЭМ, подтвердили результаты рентгенофазового анализа. Установлено, что для субструктуры материала, выполненного из сплава на основе системы Ni-Cr-Nb-Mo, типична высокая дислокационная плотность. В некоторых случаях имеется, в пределах одного зерна, несколько систем частиц, отличающихся направлениями вытянутости (рис. 3 а). Эта упорядоченная фаза, по результатам анализа точечных сеток на микродифрактограммах – Ni_3Nb, имеющая тетрагональную структуру (пространственная группа I4/mmm, структурный тип D0.22). Кроме этого, установлено наличие упорядоченной фазы с орторомбической структурой Ni_3Nb или $Ni_3(Mo,Nb)$ (пространственная группа Pmmn, структурный тип $D0_a$). На микродифрактограмме (рис. 3 б) (ориентировка [211]) присутствуют точечные сетки от обоих фаз: как тетрагональной, так и орторомбической. В этом конкретном участке более узкие области относятся к фазе с орторомбической структурой.



а б

Рисунок 3

а) – Электронно-микроскопическое изображение (ПЭМ) тонкой структуры зерен и частиц выделения γ″ фазы сплава системы Ni-Cr-Mn-Mo. Увеличение x15000

б) – Электронно-микроскопические изображения (ПЭМ), микродифракции электронов от γ″-фаз

Таким образом, по результатам исследований был установлен фазовый состав упрочняющих фаз, идентифицирована их морфология, а также характер распределений и формирующая их структура.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Приданцев М.В.* Влияние примесей и редкоземельных металлов на свойства сплавов. Металлургиздат. 1962. 208 с.

2. *Свистунов Т.В., Эстулин Г.В.* // Физика металлов и металловедение. 1964, т. 18. № 1. С. 150-153.

3. *Валуев В.П., Захаров М.М. и др.* // Металловедение и термообработка металлов. 1980. № 4. С. 44-45.

4. *Ольшанецкий В.Е.* Влияние поверхностно-активных элементов на структуру границ зерен и свойства металлических сплавов. // ФХХМ. 1972. 4. С. 119-186.

5. Nickel, Cobalt, and Their Alloys: ASM Specialty Handbook. / Ed. J. R. Davis – ASMInternational, 2000. 421 p.

****

ЧИСЛЕННЫЙ РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА ЛАЗЕРНЫХ СВАРНЫХ ШВОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИПОЕВ НА ОСНОВЕ БЕЛКОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Рябкин Д.И.[1], Тарицына Н.А.[1], Морозова Е.А.[2], Герасименко А.Ю.[1,2]

[1]Национальный исследовательский университет – МИЭТ, Зеленоград, Москва, Россия

[2]Первый Московский государственный университет им. И.М. Сеченова - МГМУ, Москва, Россия

ryabkin@bms.zone

NUMERICAL CALCULATION OF LASER WELDS NANOCOMPOSITE FORMATION PARAMETERS USING SOLDERS BASED ON PROTEINS AND CARBON NANOTUBES

Ryabkin D.I., Taricyna N.A., Nekhaeva A.A., Morozova E.A.

Abstract. Laser welding is an alternative method of biological tissues joining. One of the actual tasks of laser welding of biological tissues is to determine the weld depth by a non-invasive method during surgery. The paper presents a model for calculating the duration of the formation of welds depending on the density of laser radiation power and the depth of the joint. The calculations were performed for the laser beam diameter d = 1.1 mm, power density in the range from 10 to 25 W cm^{-1}, weld formation depth l in the range from 0.2 to 1 mm and solders based on aqueous dispersions of bovine serum albumin, indocyanin green and single-walled carbon nanotubes.

Аннотация. Лазерное сваривание – альтернативный метод соединения биологических тканей. Одной из актуальных задач лазерного сваривания биотканей является определение глубины сварного соединения не инвазивным методом во время операции. В работе представлена модель расчёта длительности формирования сварных швов в зависимости от плотности мощности лазерного излучения и глубины соединения. Расчёт проводились для диаметра пучка лазерного излучения d = 1,1 мм, плотности мощности в диапазоне от 10 до 25 Вт·см$^{-1}$, глубины формирования соединения l в диапазоне от 0,2 до 1 мм и припоев на основе водных дисперсий бычьего сывороточного альбумина, индоцианина зелёного и одностенных углеродных нанотрубок.

Лазерное сваривание биологических тканей является альтернативой классическим способам соединение биологических тканей: с помощью нитей, клея и т.д. Для повышения прочности на разрыв сварных швов и снижения степени температурного некроза биотканей используются специальные припои. Как правило это водные дисперсии бычьего сывороточного альбумина (БСА) и экзогенного хромофора индоцианина зелёного (ИЦЗ). Для повышения прочности в качестве армирующего каркаса возможно добавление одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [1].

При нагреве припоя вследствие поглощения лазерного излучения происходят конформационные изменения молекул БСА. Разрушаются их третичная и четвертичная структуры, высвобождаются формирующие эти структуры химические связи. Затем, разорванные химические связи восстанавливаются, но уже в иной, неупорядоченной последовательности. В результате вышеописанного процесса появляются химические связи между прежде отдельными молекулами белка и из БСА формируется пространственный композит. Оценить во время операционного вмешательства степень сформированности нанокомпозита сварного шва достаточно сложно. Хирург руководствуется своим опытом и внешним видом шва. В данной работе проводятся расчёты точного времени формирования лазерных сварных швов в зависимости от глубины и состава используемого припоя. Полученные данные могут использоваться во время операций для гарантированного формирования лазерных сварных швов необходимой глубины при минимальной области температурного некроза биотканей.

Степень сформированности композита прямо пропорциональна количеству вновь образовавшихся химических связей, а оно в свою очередь степени конверсии денатурации БСА α. Конверсия $\alpha(\tau)$ вычислялась согласно законам химической кинетики:

$$\alpha(\tau) = \frac{e^{\int_0^\tau Ae^{-\frac{Ea}{RT}}dt} - 1}{e^{\int_0^\tau Ae^{-\frac{Ea}{RT}}dt}}, \qquad (1)$$

где A - предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, Ea – энергия активации R – универсальная газовая постоянная, T – температура, t - время, τ – момент времени. При уровне конверсии $\alpha = 0{,}63$ нанокомпозит сварного шва считался сформированным [2].

Мощность лазерного излучения прямо пропорциональна интенсивности, следовательно, закон Бугера–Ламберта–Бера можно использовать в следующей форме:

$$P = P_0 e^{-k_\lambda l}, \qquad (2)$$

где P_0-начальная интенсивность лазерного излучения, P-интенсивность лазерного излучения после прохождения слоя припоя с экстинкцией k_λ и толщиной l.

Суммарная поглощённая энергия $i^{\text{-ого}}$ слоя припоя Q_i тратится на нагрев припоя ($Q_i^{\text{нагрев}}$) и денатурацию БСА ($Q_i^{\text{денатурация}}$):

$$Q_i = Q_i^{\text{нагрев}} + Q_i^{\text{денатурация}}. \quad (3)$$

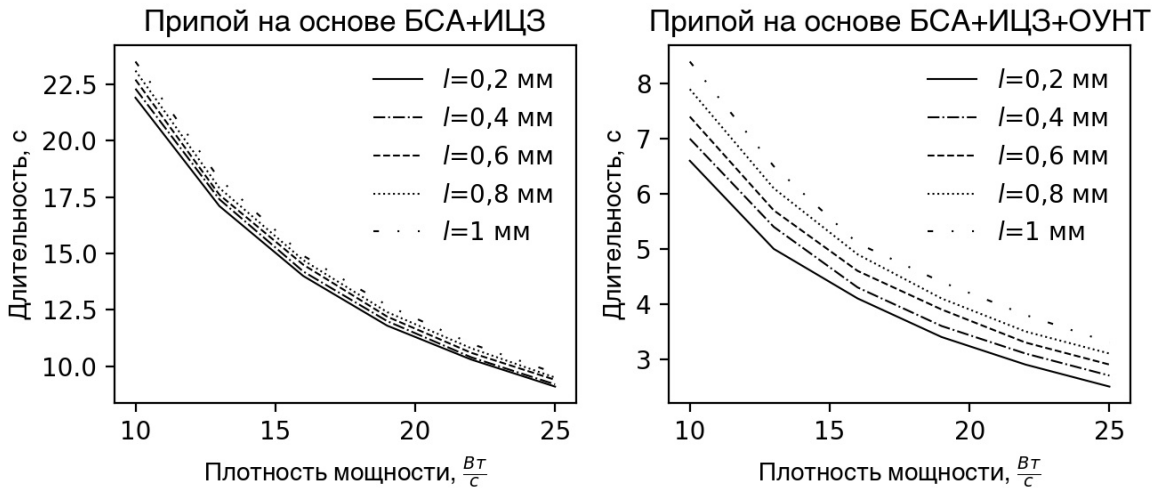
Величину нагрева $i^{\text{-ого}}$ слоя дисперсии определялась следующим образом:

$$Q_i^{\text{нагрев}} = cm\Delta T, \quad (4)$$

где c-теплоёмкость дисперсии, m-масса и ΔT-температура нагрева $i^{\text{-ого}}$ слоя припоя. Следует отметить, что данный подход предполагает однородное распределение физических характеристик в объёме $i^{\text{-ого}}$ слоя.

Расчёт осуществлялся при диметре пучка лазерного излучения равном d= 1,1 мм и плотностях мощности от 10 до 25 Вт·см$^{-1}$. Значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса ($A^{\text{БСА+ИЦЗ}} = 1.88\times10^{61}$ с$^{-1}$, $A^{\text{БСА+ИЦЗ+ОУНТ}} = 8.93\times10^{99}$ с$^{-1}$) и энергии активации денатурации БСА ($E_a^{\text{БСА+ИЦЗ}} = 437$ кДж моль$^{-1}$, $E_a^{\text{БСА+ИЦЗ+ОУНТ}} = 711$ кДж моль$^{-1}$) были измерены ранее с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рисунке 1 представлены значения длительности формирования нанокомпозита сварного шва в зависимости от плотности мощности лазерного излучения для глубин l=0,2÷1 мм для припоев на основе водных дисперсий БСА (25 мас.%) + ИЦЗ (0,01 мас.%) (а) и БСА (25 мас.%) + ИЦЗ (0,01 мас.%) + ОУНТ (0,1 мас.%) (б).



а б

Рис. 1. Зависимость длительности формирования лазерных сварных швов от плотности мощности лазерного излучения и глубины формирования соединений для припоев на основе БСА+ИЦЗ (а) и БСА+ИЦЗ+ОУНТ (б)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gerasimenko A.Y., Ichkitidze L.P., Piyankov E.S., Pyanov I.V., Rimshan I.B., Ryabkin D.I., Savelyev M.S., Podgaetskii V.M.* // Biomedical Engineering. 2017. V. 50. P. 310–313.

2. *Rossi F., Pini R., Menabuoni L.* // Journal of Biomedical Optics. 2007. V. 12. 014031.

****

3D PRINTED REFLECTORS FOR PIXELETED SCINTILLATOR DETECTORS

Sokolov P.S.[1,2], Komissarenko D.A.[1], Belus S.K.[1], Dosovitsky G.A.[1,2], Kozlov D.E.[3], Dosovitsky A.E.[4], Korzhik M.V.[1,3]

[1]*National research centre "Kurchatov institute", Moscow, Russia*

[2]*NRC "Kurchatov Institute" - IREA, Moscow, Russia*

[3]*Institute for nuclear problems of Belarus State university Minsk, Belarus*

[4]*NeoChem JSC, Moscow, Russia*

sokolov.petr@gmai.com

One of the important parts of a scintillation detector is a reflector of a scintillation element. The reflecting coating greatly affects an amount of light collected from the used scintillator and, thus, it can significantly affect the final resolution of the detector. Conventional methods of coating of scintillation elements, such as Teflon wrapping, are precarious and time consuming [1,2]. In the present work for the first time it was shown the possibility of fabrication reflectors via digital light processing (DLP) 3D printing technique. DLP is a method based on the layer-by-layer UV-curing of photosensitive resin which can fabricate objects with complex shape, high dimensional resolution and fine surface finishing [3-5].

The reflectors were made from a composite, consisting of a transparent polymer, filled with white inorganic pigment, TiO_2. Commercially available resins PR48 and Clear-No UVB (Colorado Photopolymer Solution, USA) were used for preparation of the printing slurries with pigment concentrations 5 - 30 wt.%. PR48 resin is an open-source mixture of acrylate monomers and oligomers with the addition of a UV photoinitiator and a UV blocker, ensuring necessary combination of characteristics: low viscosity in the liquid form, good photopolymerisability, satisfactory strength and flexibility in the cured form [4]. Clear-No UVB resin has the same composition as PR48, but does not contain the UV blocker. In some cases, liquid UV photoinitiator TPO-L (CAS 84434-11-7) was used at 1.0 wt.% in curable formulations.

In order to 3D print material with a powder filler, it was necessary to obtain a homogeneous UV-curable suspension (slurry). The preparation contained several steps: the pigment sieving, drying and mixing with the resin using a SpeedMixer DAC 400.2 Vac-P (Hauschild, Germany) machine. Finally, the suspensions were treated in an ultrasonic bath and degassed under vacuum of 10 mbar. The rheological behavior of the suspensions was studied using a Physica MCR 52 rheometer (Anton Paar, Austria) at 20.0 °C. The cure depth was determined via polymerisation of a thin layer of the suspension using a digital light projector of the 3D printer Ember (Autodesk, USA) [4], at room conditions and temperature 20 - 25 °C. The 3D models were designed using open-source FreeCAD v0.17 software. Print Studio v1.6.5 (Autodesk, USA) was used for slicing and creating the print files.

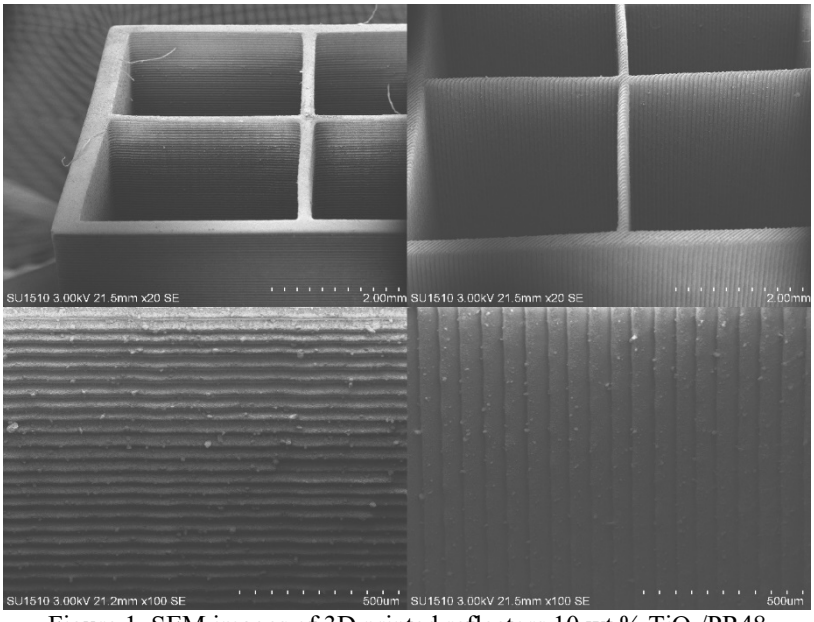
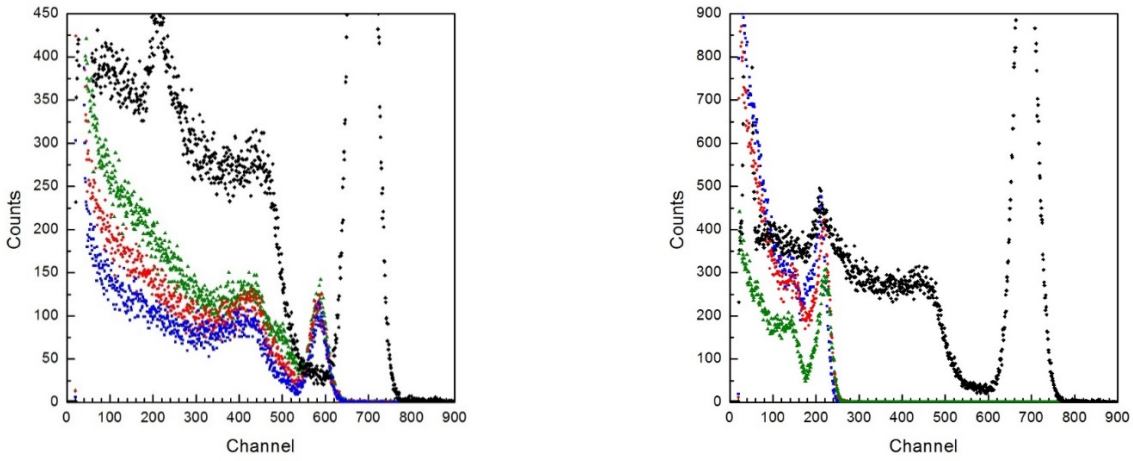


Figure 1. SEM images of 3D printed reflectors 10 wt.% TiO_2/PR48

Images of the reflectors were taken on a SU1510 scanning electron microscope (Hitachi, Japan). The reflectance curves of the composite polymer materials were recorded on Specord 250 Plus spectrophotometer. 100 μm-thick films were used for the measurements. Reflectors with different geometries were printed, for pixels ranging from submillimeter sizes to several centimeters. Scintillation light yield for GAGG:Ce and BGO scintillators was measured to compare the performance of different reflectors. The Fig. 1 shows the SEM images of 3D printed reflectors composed of PR48-TiO_2 composite.

The SEM study of the fracture surfaces of 3D printed reflectors demonstrated that the TiO_2 particles were well dispersed in the polyacrylate matrix. No large defects such as cracks, holes or delamination was observed on the printed parts according to the SEM analysis.

The results of 662 keV photo-peak maxima positions in pulse height spectra measurements with GAGG: Ce and BGO pixels with dimensions 3x3x5 mm^3, measured using the specified 3D printed reflectors reveled the measured samples of reflecting surfaces give results similar to Teflon tape wrapping both with GAGG and BGO, enabling close degree of light collection with much simpler array assembly (Fig. 2). Deviation of peak position from pixel to pixel was fond to be less than 2 %. The printed reflectors demonstrate the light collection comparable to Teflon tape, despite slightly inferior reflectance for the pigment load, which was used. This might be due to a surface texture of the reflectors. These steps decrease the area of contact of the reflector with the pixel surface, thus making an internal reflection more probable.



(a) (b)

Figure 2. (a) Pulse height spectra, registered with GAGG pixels under 662 keV 137Cs source in three neighboring cells of the 3D printed form. CsI:Tl is given as a benchmark (black dots); (b) Pulse height spectra, registered with BGO pixels under 662 keV 137Cs source in three neighboring cells of the 3D printed form . CsI:Tl is given

Thus, the suitable composition(s) of printing slurry was developed and sustainable printing parameters are found. It has been shown that various geometries with 0.17 - 0.3 mm wall thicknesses, 0.8 - 3.2 mm cell width and up to 40 mm cell length can be made relatively easily using the cheap desktop DLP 3D printer. Reflecting properties of a mixture of commercial UV-curable resins PR48 or Clear-No UVB, and TiO_2 pigment powders are comparable to Teflon, conventional reflective material used for scintillators wrapping. The proposed 3D printing method allows quick fabrication of reflectors with different designs with high reproducibility, and the inherent surface texture of the 3D printed objects could be considered as photonic structures allowing better light transport along the scintillation elements.

This work was supported by a grant № 14.W03.31.0004 of Russian Federation Government

REFERENCES

1. *Janecek M., Moses W.W.* Optical reflectance measurements for commonly used reflectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2008. V. 55. P. 2432-2437.

2. *Stuhl L. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. 665. 012050.

3. *Dosovitskiy G.A. et al.* // CrystEngComm. 2017. V. 19. P. 4260-4264.

4. B. Adzima. (03.2015), The Ember Printer: An Open Platform for Software, Hardware, and Materials Development. Presented at uv.eb. WEST Conference; Redondo Beach, CA. Available:

5. *Komissarenko D.A. et al.* // Materials. 2018. V. 11. 2350.

****

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНЕННОГО МОДИФИЦИРОВАННЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА

Чердынцев В.В.[1], Чуков Д.И.[1], Торохов В.Г.[1], Жеребцов Д.Д.[1], Сударчиков В.А.[1], Медведева Е.В.[2], Александрова С.С.[3]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

[2]Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург

[3]Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва

vvch@misis.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHERSULFONE BASED COMPOSITES FILLED WITH MODIFIED CARBON FABRICS

Для получения композиционных материалов на основе полиэфирсульфона (ПЭС) была разработана растворная технология, обеспечивающая равномерное и однородное пропитывание углеродных волокон, чего не удается добиться при использовании расплавной технологии из-за высокой вязкости ПЭС. Порошок ПЭС растворяют в N-метил-2-пирролидоне для получения раствора, содержащего 20 масс. % ПЭС. Кинетику удаления растворителя при нагреве исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА показал, что скорость испарения N-метилпирролидона зависит от температуры сушки, и увеличивается с ростом температуры. При температуре 80 °С испарение идет замедленно, кривая потери массы выходит на линейный участок после 110 минут сушки; при этом количество остаточного растворителя составило 4.5 масс. %. Кривые потери массы при сушке при 100 и 120 °С выходят на плато после 70 и 48 минут сушки, соответственно, количество остаточного растворителя было практически одинаковым, и составило ~3%, то есть значимой разницы между температурами сушки 100 и 120 °С не наблюдается.

Углеродные ткани 3К-1200-200 с типом плетения твил на основе высокомодульных углеродных волокон пропитывали описанным выше раствором с последующей сушкой, в результате чего получаются препреги, представляющие собой пропитанную ПЭС однослойную углеродную ткань. Изменяя массовое соотношение раствора и углеродной ткани, можно варьировать отношение волокна к полимеру в композите. Были проведены механические испытания на межслоевой сдвиг образцов, полученных из препрегов после сушки при 100 и 120 °С, существенного влияния температуры сушки на механические свойства композитов не выявлено. Однако, при более высокой температуре сушки возможны нежелательные процессы окисления полимера, кроме того, сушка при 120 °С более энергозатратна.

Модификацию поверхности углеродных волокон окислением кислородом воздуха проводили при температурах от 300 до 500 ºС, со временем изотермической выдержки 30 минут в статической воздушной атмосфере. Электронно-микроскопические исследования поверхности углеродных волокон показывают, что структура волокон в исходном состоянии представляет собой достаточно ровную, почти гладкую однородную поверхность, диаметр филаментов составляет 5-7 мкм. Аппрет на волокна нанесен достаточно равномерно, подтеков и неоднородностей не видно. Термогравиметрический анализ показал, что количество нанесенного аппрета составляет примерно 2 масс. %. Модификация поверхности при температурах 300 и 400 ºС приводит к частичному удалению аппрета, отдельные частицы которого обнаруживаются на поверхности этих волокон. Модификация поверхности при температуре 500 ºС позволяет полностью удалить эпоксидный аппрет путем его термической деструкции. Поверхность углеродных волокон после модификации при температуре 500 ºС содержит характерные неглубокие канавки травления, которые являются следствием удаления аморфного, слабосвязанного углерода по границам фибриллярных лент. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что с увеличением температуры термического окисления поверхность углеродных волокон становится более развитой, канавки травления вдоль оси волокна становятся более отчетливыми. Для исследования элементного состава и функциональных групп на поверхности углеродных волокон до и после модификации был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, позволяющий получить исчерпывающую информацию о химическом строении поверхности УВ. Спектры высокого разрешения свидетельствуют об образовании новых функциональных групп после термического окисления. Модификация поверхности при температуре 500 °С приводит к заметному изменению функционального состава поверхности. На спектрах волокон после модификации при 500 °С обнаруживаются следующие пики: пик с Есв= 286,1 эВ от гидроксильных –С–ОН, эфирных –С–О–С–, эпоксидных групп, и С-N- , пик (Есв= 287,5 эВ) соответствует двойным связям С=О и –С=N, а пик (Есв= 288,6 эВ) карбоксильным группам СООН–.

Из полученных препрегов методом термопрессования при температуре 340 °С и давлении 10 МПа получали формуются готовые образцы для проведения дальнейших исследований. Были получены ИК-спектры материалов на основе ПЭС на разных этапах формирования композитов. Основным отличием спектров является изменение амплитуды пиков, соответствующих колебаниям связи С=О (1678-1683 $см^{-1}$). В исходном порошковом ПЭС этот пик отсутствует. Наибольшая амплитуда этого пика наблюдается для образца ПЭС после сушки, что связано с присутствием остаточного растворителя. После термического прессования того же самого образца при температуре 340°С происходит заметное снижение интенсивности данного пика, что указывает на дополнительное удаление растворителя в процессе термического прессования.

Данные о прочностных характеристиках границы раздела полимер-волокно в зависимости от степени наполнения полиэфирсульфона волокном и режимов поверхностной модификации были получены с помощью испытаний на межслоевой сдвиг, который является основным способом оценки адгезии на межфазной границе раздела в композиционном материале. Испытания композитов, армированных немодифицированными волокнами, показали неудовлетворительную адгезию между полимерной матрицей и углеродными волокнами. Поверхностная модификация волокон методом термического окисления позволяет значительно улучшить адгезию на границе раздела. Образцы, армированные поверхностно модифицированными волокнами, показали более высокие значения сдвиговой прочности. За счет образования новых функциональных групп, удаления аппрета, а также увеличения удельной площади поверхности волокон, значение сдвиговой прочности увеличивается с исходных 19.7 МПа до значения 43.8 МПа для композитов, армированных волокнами после термического окисления при 500 °С. Полученные результаты указывают на то, что функциональные группы позволяют полимеру лучше взаимодействовать с поверхностью волокон.

Исследовано влияние методов и режимов модификации углеродного наполнителя на прочностные и упруго-деформационные характеристики композиционных материалов. Испытания на трехточечный изгиб дополнительно подтвердили, что степень наполнения композита 50 масс.% является оптимальной, и предел прочности в этом случае достигает максимального значения, и составляет 602 МПа, минимальные же значения предела прочности (497 МПа) наблюдается для композитов 70/30. Было показано, что при степени наполнения композита 40 масс.%., предел прочности снижается, что говорит о слишком большом количестве полимера для эффективной работы данного композита при изгибе. Обнаружена зависимость между степенью наполнения и модулем упругости материала. При росте степени наполнения модуль упругости растет от значения 49.5 ГПа, для композита 40/60 до значения 65.9 ГПа, для композита 70/30. Деформация при разрушении композитов лежит в интервале 1.45-1.90 % и зависит от степени наполнения. Установлено, что при высоком содержании волокон деформация при разрушении минимальна, так как углеродные волокна являются более хрупким материалом, чем полимерная матрица.

Исследованы теплофизические характеристики полученных материалов. Методом ДСК показано, что для материалов на основе полиэфирсульфона характерна температура стеклования в диапазоне температур 225-230 °С, следовательно, максимальные температуры эксплуатации разрабатываемых композитов будут ограниченны этими значениями. Для оценки тепловых характеристик композиционных материалов были проведены исследования методом ДМА. Для образцов, со степенью наполнения 50, 60 и 70 масс.% температура эффективной эксплуатации (оценивалась как температура начала интенсивного падения модуля упругости) составила примерно 165, 170 и 186 °С. Показано, что армирование модифицированными волокнами уменьшает свободный объем и препятствует мобильности полимерных цепей за счет более высокой адгезии между компонентами композита; с увеличением уровня межфазного взаимодействия между волокнами и матрицей мобильность цепей уменьшается еще сильнее, что приводит к более высокой теплостойкости композитов.. Исследование деформационной теплостойкости или температуры тепловой деформации (показало прямую зависимость между степенью наполнения композита и температурой теплового прогиба. Поверхностная модификация углеродных волокон методом термического окисления позволяет значительно увеличить теплостойкость композиционных материалов, и как следствие, температуру его теплового прогиба. Значительное изменение теплостойкости объясняется улучшением адгезии на границе раздела «полиэфирсульфон — углеродные волокна», что позволяет волокнам стабилизировать матрицу при высоких температурах, в особенности, в области температур стеклования.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект 18-19-00744.

****

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЖИГАЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Трушляков В.И.[1], Блесман А.И.[1], Русских Г.С.[1], Давыдович Д.Ю.[1], Михайловский К.В.[2]

[1]*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

[2]*Акционерное общество «Композит», Королев, Россия*

vatrushlyakov@yandex.ru

DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION AND MANUFACTURING TECHNOLOGY OF COMBUSTIBLE POLYMER COMPOSITES

Введение. Разработки широкого ряда конструкций, предполагаемых к утилизации после выполнения миссии методом сжигания, приводит к необходимости создания новых научно-методических подходов при синтезе функциональных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Сжигание конструкции осуществляется за счёт наличия в её составе пиротехнических масс, горючести как матрицы, так и заполнителя ПКМ. Изготовление такого функционального ПКМ (определение состава смеси и технологии приготовления ПКМ), как и проектирование из такого ПКМ конструкций аэрокосмического назначения (например, отделяемые элементы конструкций типа межступенные и хвостовые отсеки, головные обтекатели ракет-носителей), эксплуатация ракет-носителей с такими конструкциями, имеет существенные отличия от традиционных научно-методических подходов как изготовления ПКМ, так и проектирование и эксплуатация таких конструкций [1,2]. Разработка таких ПКМ связана с двухуровневым научно-методическим подходом, на первом уровне осуществляется разработка ПКМ выбор матрицы, наполнителей, оптимального технологического процесса, обеспечивающая выполнение традиционных требований при выполнении миссии, а на втором уровне, осуществляется адаптация ПКМ для решения задачи сжигания конструкции, изготовленной из ПКМ. Существующие научно-методические подходы к созданию традиционных ПКМ, в том числе и в авиационной, ракетно-космической технике, не предусматривают таких требований к ПКМ и, соответственно, к методам проектирования и эксплуатации сжигаемых конструкций. Подобный подход приводит к тому, что после выполнения миссии отделяемые конструкции от ракеты-носителя, изготовленные из традиционных ПКМ, превращаются в трудно утилизируемый техногенный мусор [3].

Общую научную проблему разработки адаптированных ПКМ и создание на их основе сжигаемых конструкций различного назначения можно сформулировать в следующем виде: исследование параметров матриц, подбор наполнителей и технологии изготовления, функциональных ПКМ, возможных для использования при проектировании сжигаемых конструкций.

1. Постановка задачи исследований

Сформулированную выше научную проблему из-за её сложности предлагается разделить на ряд взаимосвязанных подпроблем: а) формирование перечня требований (критериев) со стороны проектируемых конструкций к ПКМ, исходя из анализа этапов функционирования этих конструкций в составе, например, ракет-носителей, на всех жизненных циклах (изготовление в цехах заводов-изготовителей, эксплуатация при транспортировке, подготовке к пуску и выведении на орбиту), полёте отделившейся конструкции после отделения от ракеты-носителя; б) формирования перечня возможных матриц и за наполнителей для изготовления функциональных ПКМ на основе сформулированных критериев на предыдущем этапе; в) разработка метода изготовления функциональных ПКМ; г) разработка методов проектирования и испытаний элементов конструкции на основе функциональных ПКМ.

В работе [1] сформулированы критерии к функциональных ПКМ со стороны отделяющихся конструкций ракет-носителей, поэтому в рассматриваемой работе исследуются подпроблемы (б, в).

2. Сравнительный анализ возможных матриц и заполнителей для их использования в составе ПКМ

Традиционно используются матрицы на основе эпоксидных смол. Они обладают высокой температурой начала процесса активного горения до 427°С. Если рассмотреть данные по температуре начала активного процесса горения и температуре всплеска по потере массы, то в качестве материала матрицы можно рассматривать полиакрилоамид (температура начала процесса активного горения на уровне 370°С), полиэтилметаакрилат (температура начала процесса активного горения на уровне 246°С), полиэтилакрилат (температура начала процесса активного горения на уровне 373°С) , полиэтилентерефталат (температура начала процесса активного горения на уровне 392°С) и др. Применение новых типов связующих может потребовать изменение технологии изготовления конструкций из ПКМ, поэтому необходимо снизить температуру начала активного процесса горения эпоксидного связующего до 350°С.

Рассматриваются матрицы на основе термопластов, реактопластов и эластомеры. Наиболее приемлемыми по критерию температурного нагружения являются матрицы на основе фторопласта, полиимида, полифениленсульфида, полиэфиркетона. Все матрицы, за исключением матрицы на основе фторопласта, относятся к трудно- и малогорючим материалам. Это означает, что при горении происходит самозатухание, требуется постоянный подвод тепла и окислителя.

Наполнители в ПКМ оказывают существенное влияние на механические свойства, при этом влияние на температурные параметры незначительно. Также при выборе наполнителя необходимо учитывать масштабный фактор наполнителя и коэффициент наполнения. При сгорании или разложении матрицы наполнитель также должен разрушаться в мелкодисперсную структуру. Это условие предъявляет дополнительные к материалу, размеру частиц, концентрации наполнителя

Наиболее приемлемыми наполнителями с точки зрения прочности могут быть использованы мелкодисперсные углеродные материалы (технический углерод), волокнистые материалы (углеродное, полиамидное, полиарамидное волокно). С целью увеличения теплопроводности возможно использование мелкодисперсных металлических порошков (алюминий, медь, сталь). Перспективным является использование наноструктурированных материалов: углеродных нанотрубок, графена [4].

3. Проведённые испытания на прочность разрабатываемых ПКМ показали принципиальную возможность достижения заданных показателей за счёт введения углеродных материалов. Испытания по сжигаемости разрабатываемых ПКМ показали зависимость температуры зажигания от состава заполнителей, в частности микрочастиц алюминия.

Выводы. Показана принципиальная возможность создания функциональных сжигаемых ПКМ на основе сформулированных критериев, а также разработки метода их изготовления.

Исследования поведены при поддержке гранта РНФ "Разработка научно-технических основ сжигания отделяющихся элементов конструкций ракет космического назначения с целью снижения площадей районов их падения" № 16-19-10091.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trushlyakov V.I., Iordan Yu.V., Davydovich D.Yu. and etc.* Development of proposals for the synthesis of polymer composite materials capable of combustion after the mission. // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2018. 1134. 012061.doi:10.1088/1742-6596/1134/1/012061.

2. *Trushlyakov V., Zharikov K., Davydovich D*. Combustion possibility assessment for separating launch-vehicle components during atmospheric phase of descent trajectory //Acta Astronautica. 2019. V. 159. P. 540-546. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.02.003.

3. Технические и экологические аспекты ликвидации твердотопливных межконтинентальных баллистических ракет. *Под ред. Соколовского М.И. и Вайсмана Я.И.* // Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та. 2009. 636 с.

4. *Balakrishnan P. et al.* Natural fibre and polymer matrix composites and their applications in aerospace engineering // Elsevier Ltd. 2016. P. 365–383.

****

ВСЕСТОРОННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВА ALSI10MG, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Васенев В. В., Никитина М. А., Мироненко В. Н., Комарчева Н. И., Монкина А. С.

Акционерное общество «Композит», г. Королёв, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

COMPREHENSIVE INVESTIGATION OF ALSI10MG ALLOY MADE BY SELECTIVE LASER MELTING

Vasenev V., Nikitina M., Mironenko V., Komarcheva N., Monkina A.

Complex study of aluminum AlSi10Mg alloy made by selective laser melting is presented in this work. Storability time of material under the conditions of heated vault is established. Recommendations on improvement quality of the material (coating application, HIP) are issued.

На сегодняшний день создание элементов деталей сложной формы для ракетно-космической техники является актуальной задачей, реализация которой требует разработки и внедрения новых наукоемких технологий [1]. Активное развитие аддитивных технологий для получения металлических изделий сложной формы позволяет говорить о том, что в ближайшем будущем этот метод будет получать все большее распространение [2, 3], в том числе применительно к алюминиевым сплавам систем Al-Si-Mg и Al-Mg-Sc.

Объектом исследования является материал, полученный методом селективного лазерного сплавления на установке SLM 280 HL из порошка марки АСП-40 AlSi10Mg ТУ 24.42.11-011-49421776. Используемый материал является термически упрочняемым алюминиевым сплавом системы алюминий–кремний–магний, обладает повышенной пластичностью при средней прочности и пониженной коррозионной стойкостью, имеет удовлетворительные радиотехнические характеристики.

Целью исследования являлось установление срока сохраняемости свойств материала в течение 10.25 лет, в том числе 10 лет в условиях отапливаемого хранилища и 0.25 года (3 месяца) в полевых условиях под навесом. Для выполнения поставленной задачи проведен следующий комплекс испытаний на трех партиях образцов:

- ускоренные климатические испытания (УКИ);

- механические испытания;
- термоциклические испытания.
- исследование поверхности и ее изменений до и после УКИ.

Результаты исследований показали, что материал образцов второй и третьей партий выдержал УКИ. Коррозионные разрушения отсутствуют или незначительны (изменение цвета и блеска). На образцах первой партии наблюдаются коррозионные разрушения в виде точек на 30 % поверхности (Балл 3Тн по ОСТ 92-1346-83).

По результатам механических испытаний после УКИ заметно небольшое снижение показателей предела текучести и относительного удлинения по сравнению с исходным состоянием, но тем не менее во всех случаях свойства материала соответствуют требованиям ТУ.

Таблица 1 - Механические свойства АСП-40 AlSi10Mg до и после УКИ

Наименование показателя	До УКИ	После УКИ, (5 лет хранения в условиях отапливаемого хранилища)	После УКИ, (10 лет хранения в условиях отапливаемого хранилища)	После УКИ, (10 лет хранения в условиях отапливаемого хранилища и 0.25 лет в полевых условиях под навесом)
Предел прочности $\sigma_в$, МПа,	238-254	252-264	237-245	238-246
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа,	148-172	149-193	144-159	150-159
Относительное удлинение δ, %,	17.7-22.8	16.0-20.5	14.7-19.4	14.1-19.8

Проведение термоциклических испытаний показало, что изменений механических свойств материал не показывает, однако в случае зарождения коррозионных поражений на поверхности в процессе хранения коррозия прогрессирует. Для исследования коррозии проведен анализ поверхности на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

Сравнительный анализ поверхности образцов до и после испытаний, показал, что исходное состояние поверхности сильно влияет на коррозионную стойкость материала. Исходная структура поверхности 1 и 3 партии схожи и подвержены коррозии. Структура поверхности 2 партии отличается, от 1 и 3 партии и обладает лучшей коррозионной стойкостью.

Таким образом, по результатам проведенного комплекса исследований материала из порошка марки АСП-40 AlSi10Mg можно сделать ряд выводов:

- Материал имеет пониженную коррозионную стойкость в полевых условиях под навесом по ОСТ 92-1010.
- Для возможности установления срока 0.25 года в полевых условиях под навесом необходимо подобрать покрытия и провести повторные испытания.
- Для обеспечения хорошей коррозионной стойкости материала, необходимо проводить механическую обработку поверхности как на 2 партии.
- Для повышения однородности структуры материала рекомендуется проводить ГИП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н.* Аддитивные технологии в машиностроении. // Изд-во СпбГУ. 2013. 221 с.

2. *Логачёва А.И., Сентюрина Ж.А., Логачев И.А.* Аддитивные технологии производства ответственных изделий из металлов и сплавов (обзор). 2015. №4. С. 5-16.

3. *Murr L.E., Gaytan S.M., Ramireza D.A. et al.* Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies. // Journal of Materials Science & Technology. 2012. V. 28 (1), P. 1–14.

****

УДК 620.11

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ТЕПЛОПЕРЕДАЮЩИХ УСТРОЙСТВАХ КОСМИЧЕСКОГО АППАРАТА.

Белоглазов А.П.[1], Сорокин В.Н.[1], Еремин А.Г.[2], Ладыко М.А.[2]

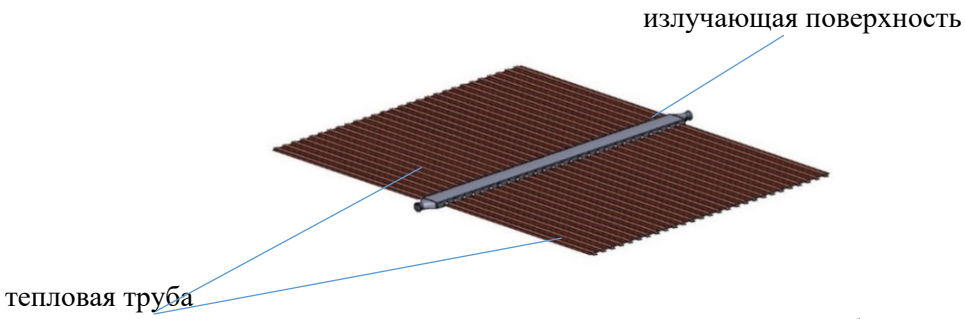
[1]ООО «Ниагара», Москва, Россия

[2]Московский авиационный институт Москва, Россия

and.eremin0604@yandex.ru

Неотъемлемой частью космического аппарата является, так называемый, холодильник-излучатель (ХИ), обеспечивающий отвод тепла от функционирующих на спутнике приборов (рис.1), либо отвод не преобразованного тепла при наличии на космическом аппарате энергетической установки /1/.

В конструкционном плане он представляет собой излучающую поверхность, выполненную в зависимости от температуры из алюминия, бериллия или меди. Выбор этих материалов обусловлен их хорошей теплопроводностью, обеспечивающей ограниченное количество подводящих к ним тепло элементов, в качестве которых могут выступать трубки с прокачивающим через них теплоносителем, либо тепловые трубы (рис.2).



Одним из основных вопросов, стоящих при ее реализации, состоял в обеспечении контакта между углеродным материалом и тепловой трубой, выполненной, как правило, из нержавеющей стали. Контакт должен обеспечивать надежную механическую связь между трубкой и углеродным материалом во всем рабочем диапазоне температур и обладать минимальным термическим соединением. Решением этого вопроса может быть использование в качестве излучающей поверхности углеродной ткани. Ткань способна компенсировать различие в расширении излучающей поверхности и тепловой трубы, а также коллектора с протекающим по нему теплоносителем.

Анализ возможных методов крепления углеродной ткани к стали, их которой, как правило, выполнены тепловые трубы: клеевое соединение, механическое, паянное показал, что последнее является наиболее пригодным. По разработанному технологическому регламенту было выполнено несколько опытных процессов, в которых отрабатывались выбор металла покрытия, метод его нанесения, толщина покрытия, подготовительные операции к пайке, температура пайки, время выдержки, режим остывания.

Следующий этап исследований состоял в получении распределения температуры по ткани при ее нагреве от макетов тепловых труб. Полученные результаты свидетельствуют о возможности и эффективности применения углеродной теплопроводной ткани в качестве излучающей поверхности холодильника-излучателя /2/.

Одновременно рассмотрена возможность применения теплопроводного углеродного волокна для отвода тепла с локальных источников нагрева, например, с различных электронных устройств.

В тоже время, введение теплопроводных углеродных материалов в конструкцию космического аппарата потребует решения ряда конструкторско-технологических задач, связанных с их изготовлением и эксплуатацией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Квасников Л.А., Латышев Л.А., Понамарев-Степнов Н.Н. и др* Теория и расчет энергосиловых установок космических летательных аппаратов // М.: Изд-во МАИ. 2001. 480с.: ил.

2. *Белоглазов А.П., Еремин А.Г., Ладыко М.А.* Исследование возможности использования углеродного материала в конструкции холодильника-излучателя космического аппарата // Материалы XXII Междунар. Науч.-практ. конференции посвящ. памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (12-16 ноября г. Красноярск), СибГУ им. М.Ф. Решетнева. Красноярск. 2018. Ч1-80-81с.

****

СЕГРЕГАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ СВЕРХБЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ

Блесман А.И., Постников Д.В., Полонянкин Д.А., Касьяненко В.А.
Омский государственный технический университет, Омск, Россия
dvpostnikov@mail.ru

ELEMENTS SEGREGATION AT ULTRAFAST COOLING OF ALLOY STEELS

В настоящее время в связи с развитием аддитивных и радиационных технологий представляет научный и практический интерес процессы сегрегации и неравновесного перераспределения элементов при быстром и локальном затвердевании сталей и сплавов [1, 2]. Как показывают многочисленные исследования при охлаждении с существенными градиентами температуры более 10^6 К/м [3] возникает локальное перераспределение элементов, которое может достигать нескольких процентов, а в ряде случаев и десятков процентов.

На массоперенос элементов влияет множество факторов, наиболее значительный вклад вносят следующие: концентрационный механизм диффузии, процесс термодиффузии, процесс диффузии при наличии градиентов вакансий и межузельных атомов, зонная перекристаллизация на фронте затвердевания, бародиффузия в поле термонапряжений [4].

Концентрационный механизм диффузии направлен на равновесное выравнивание концентрации элементов и препятствует увеличению концентрации элементов в локальных областях. Процесс термодиффузии зависит от направления градиента температуры, при наличии в системе двух сортов атомов с разными коэффициентами диффузии, возникает нескомпенсированный поток атомов более подвижного элемента в направлении противоположном градиенту температуры, что приводит к локально неравновесной концентрации элементов. При высоких температурах и воздействии концентрированными потоками энергии возникает значительные концентрации вакансий и межузельных атомов (до 10^{-4} ат.д.) и их значительные градиенты, что приводит к возникновению потока более подвижных атомов в направлении противоположном градиенту вакансий. Барродиффузия это процесс массопереноса, когда кристаллическая решетка металла имеет неравномерное распределение внутренних напряжений, в результате чего меняется подвижность атомов и возникают, как и в первых двух случаях, нескомпенсированные потоки атомов. Элементы с меньшим коэффициентом диффузии будут накапливаться в областях с меньшими внутренними напряжениями. Еще одним существенным механизмом перераспределения элементов является зонная перекристаллизация, когда при движении фронта кристаллизации происходит локальный перенос элементов в результате разной растворимости в твердой и жидкой фазе, в настоящее время метод широко применяется для очистки от примесей в технологиях зонной плавки. При воздействии концентрированных потоков энергии: лазерного излучения или электронного пучка происходит нагрев локальной области выше температур плавления и дальнейшее охлаждение за счет теплопроводности. В результате движения фронта кристаллизации происходит перенос элементов за счет разной растворимости в твердой и жидких фазах, что на границах зерен оставляет значительный пик концентрации одного из элементов расплава [1, 5].

Для последовательного построения модели применяется следующий подход. На первом этапе проводится расчет поглощенной дозы лазерного или электронного излучения, которая пересчитывается в объемную мощность внутренних источников теплоты [6]. На втором этапе решается трехмерное уравнение теплопроводности с граничными условиями третьего рода и внутренними источниками теплоты [7]. Уравнение теплопроводности решается с учетом подвижной границы жидкость-твердое тело. На третьем этапе проводится расчет концентрации точечных дефектов, которые инициированы излучением и нагревом до температуры плавления с учетом их генерации, аннигиляции между собой, аннигиляции на дислокациях и поверхности. Для расчета напряжений используется модель термонапряженного состояния, входными параметрами которой является динамическое распределение температуры по глубине образца [8]. Для количественного описания указанных процессов массопереноса, одним из наиболее эффективных подходов является получение кинетического уравнения диффузии, которое должно учитывать все перечисленные факторы. Полученные динамические распределения используются для решения кинетического уравнения диффузии, с помощью которого удается получить распределение концентрации элементов по глубине образца и по объему зерна [9]. В качестве преимуществ указанного подхода можно отметить системность и учет большинства основных факторов массопереноса, кроме того все расчеты проводятся численно с минимальными допущениями, которые характерны для аналитических решений.

Экспериментальные данные, которые подтверждают представленный подход получены при изучении поверхностных слоев сталей после облучения сильноточным пучком электронов, с энергией до 400 кэВ, плотностью тока до 1 кА/см^2 и времени воздействия 0,2 мкс. В качестве исследуемого материала использовались сталь 30Х13. При указанных параметрах воздействия происходит плавление поверхностного слоя (рис. 1).

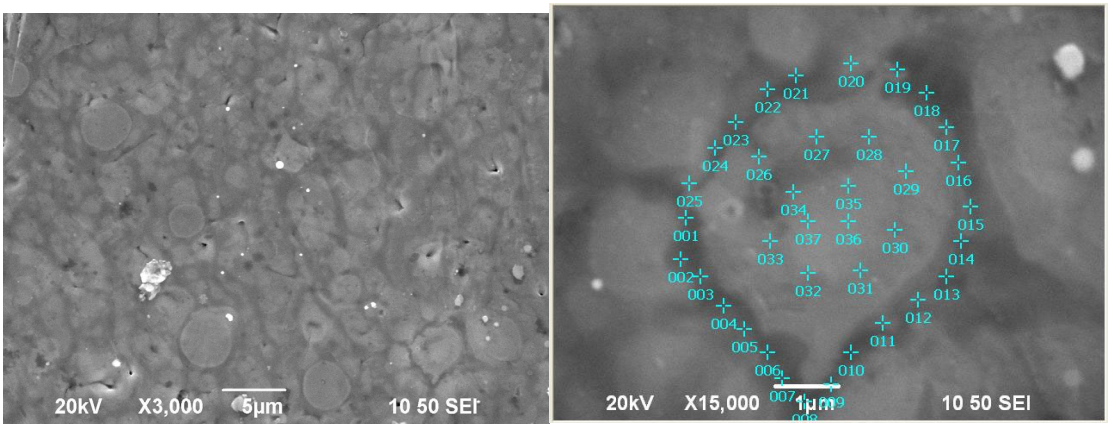


Рис. 1. Растровая электронная микрофотография поверхностного слоя стали 30Х13 облученного энергией 400 кэВ, плотностью тока до 1 кА/см^2 и времени воздействия 0,2 мкс.

С помощью растровой микроскопии и ЭДА (JEOL JCM-5700) проведено исследование элементного состава в разных областях зерна трех разных образцов 40Х13, которые использовались в качестве мишеней в ускорителе. Сделана выборка по большому количеству зерен. Проведенный анализ свидетельствуют об отличной от равновесного распределения концентрации элементов. Преимущественно на границах зерен происходит накопление хрома. Результаты расчета распределения элементов согласуются с экспериментальными данными. Указанный подход совместно с экспериментальными исследованиями можно использовать для анализа и прогнозирования явлений массопереноса при указанных высокотемпературных воздействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson A.R., Lam N.Q.* Solute segregation in metals under irradiation // Physical Review B. 1975. V. 13. № 10. P. 1-13.

2. *Wentao, Y., Wenjun G., Smith J., Lin S., Kafka O.L., Lin F., Liu W.K.* Multi-scale modeling of electron beam melting of functionally graded materials // Acta Materialia. 2016. V. 115. P. 403-412.

3. *Трушников, Д.Н., Саломатова Е.С., Беленький В.Я., Колева Е.Г., Младенов Г.М.* О температуре в канале проплавления при электронно-лучевой сварке. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. №. 6. С. 505-511.

4. *Букрина, Н.В., Князева А.Г.* Моделирование формирования диффузионной зоны при импульсной электронно-лучевой обработке материала с покрытием // Известия ТПУ / ТПУ. 2007. Т. 310, № 1. С. 91-95.

5. *Ahn, Y. K., Seo J.G., Park J.W.* Diffusion of chromium in sapphire: The effects of electron beam irradiation / // Journal of CrystalGrowth. 2011. V. 326, P. 45-49.

6. *Muddassir, A., Redhouane H.* Mathematical Modeling of Pulsed Electron Beam Induced Heating and Sublimation in Graphite // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2015. V. 4, P. 369-375.

7. *Сарычев, В.Д., Алсараева К.В., Райков С.В., Иванов Ю.Ф., Невский С.А.* Математическая модель воздействия электронных пучков на металлическую поверхность // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2014. № 23 (150). С. 106-109.

8. *Blesman, A.I., Postnikov D.V., Polonyankin D.A.* Research of the thermal-tension condition and the elemental composition gradient changes of binary systems produced by combined ion-plasma method // IOP Conference Series: Material Science and Engineering. 2015. № 81. P. 012031.

9. *Blesman, A.I., Postnikov D.V., Polonyankin D.A.* The influence of the high temperature annealing on the small impurities segregation in J24056 grain steel // Procedia Engineering. 2015. № 113. P. 413–417.

****

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНО-КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ

Богдановская М.В.[1,2], Егоров А.С.[1,2], Александрова Д.С.[1,2], Иванов В.С.[1,2], Иванов Е.В.[1,2]
[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия
[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
bogdanovskaya@irea.org.ru

CREATION OF POLYMER-CERAMIC MATERIALS FOR FDM PRINTING

В настоящее время возрастает интерес к новым способам получения трехмерных микроструктур, при изготовлении которых невозможно использование традиционных технологий в связи с высокими требованиями к геометрии и точности получаемых изделий. Трехмерные керамические микроструктуры широко востребованы для использования в современных устройствах, там, где невозможно использование полимеров в чистом виде, работающих при высоких температурах или в агрессивных средах, а также для изготовления изделий с повышенной трибологической, механической и химической стойкостью. По сравнению почти со всеми металлами и полимерами керамические материалы можно применять при очень высоких температурах (свыше 1200°C). Плотная керамика характеризуется высокой прочностью и твердостью, тогда как ячеистые керамические структуры имеют малый вес и высокую стойкость к тепловому удару. Несмотря на превосходные свойства керамики по сравнению со многими материалами, ее получение часто требует больших затрат и трудоемкости. Следовательно, разработка новых подходов для получения керамических материалов, обеспечивающих создание трехмерных керамических изделий с однородной поверхностью и требующих минимальной постобработки было бы шагом вперед в области аддитивных технологий.

Таким образом нами были освоены новые подходы для получения высоконаполненных полимерно-керамических материалов нового поколения и последующего изготовления из них изделий методами аддитивных технологий.

Для переработки полимерно-керамических материалов интенсифицированными методами такими как литье под давлением и экструзией с целью получения филаментов для трехмерной печати были использованы как высоконаполненные органические полимеры вместе с кремний-органическими (полидиметилсилоксан и полиэтиленвинилацетат) так и только кремний-органические полимеры (олигометилсилоксан). Необходимое снижение вязкости и увеличение текучести системы достигалось введением в наполненные полимеры пластификаторов, поверхностно-активных веществ, низкомолекулярных модифицирующих добавок (октаметилциклотетрасилоксан, винилтриэтоксиэтоксисилан, диэтилдикаприлат олова), также принимающих участие в формировании сетчатой структуры полимера.

Таким образом, в ходе выполнения проекта были разработаны полимерно-керамические материалы пригодные для экструзионной переработки и последующего изготовления изделий методом послойного наплавления.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 075-15-2019-1945 от 20 декабря 2019года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60719X0327).

****

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВ, КЕРАМИКИ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Глушко В.Н.[1], Садовская Н.Ю.[1], Блохина Л.И.[1], Чигорина Е.А.[1,2]
[1]НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия
[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
tetrazoli@yandex.ru

ANTIBACTERIAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYETHYLENES, CERAMICS AND SILVER NANOPARTICLES

Production of antibacterial composite materials based on polyethylenes, ceramics and silver nanoparticles.

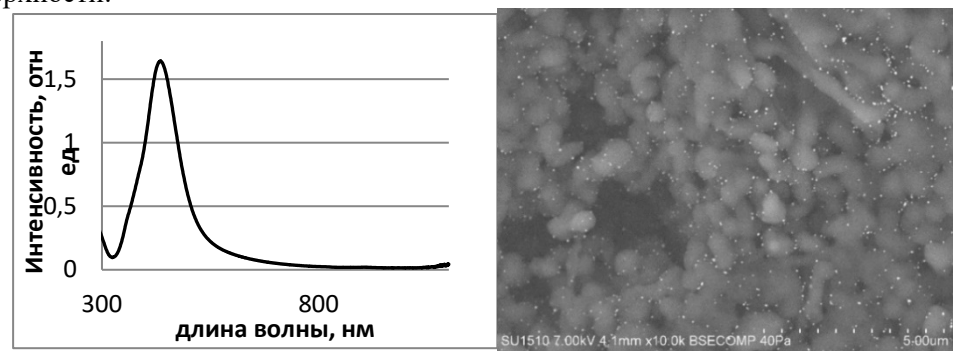
В последнее время медицина все чаще рассматривается как одна из наиболее перспективных областей применения нанотехнологий. В современном мире особенно важна защита людей в условиях возросшей угрозы эпидемий. На первый план вышли разработки технологий защиты от вирусов и бактерий. Применение наночастиц серебра с выраженным антибактериальным эффектом возможно в индивидуальных средствах защиты (маски, перчатки, униформа), в средствах дезактивации и др.

Наночастицы серебра широко используются в технологии очистки воды. Крайне перспективно использование керамических фильтров на основе наночастиц серебра в силу их антибактериальных свойств.

Нами изучено влияние способа введения наночастиц серебра в полиэтилен на содержание и состояние серебра, а также на морфологию композита. Разработана технология введения наночастиц серебра в матрицу материала. Импрегнирование полиэтилена или керамики наносеребром осуществляли коллоидным раствором наносеребра в этиленгликоле и метилцеллозольве. Образование наночастиц происходило внутри матрицы полиэтилена при проведении следующих последовательных стадий процесса, включающего введение порошкообразного полиэтилена в $C_1 - C_2$ –алканольный раствор серебряных солей жирных кислот, имеющих общую формулу $C_n H_{2n-1} O_2Ag$, где n = 12,14,16,18 в соответствующей концентрации, затем добавление к образовавшейся реакционной массе раствора аскорбиновой кислоты в этиленгликоле, перемешивание и выделение композита фильтрацией, промывкой и сушкой при 105 °С [1].

По другому методу в качестве солей серебра использовали растворы метансульфоната, монохлорацетата серебра или трифторацетата серебра в этиленгликоле или метилцеллозольве путем приливания раствора ацетата серебра и прибавления полиэтилена или керамики при перемешивании [2]. Продукт фильтровали, промывали водой и сушили.

В ходе исследований разработан оптимальный метод модификации полиэтилена наночастицами серебра, позволяющий получать образцы с равномерным распределением наночастиц размером до 100 нм по поверхности.



а) б)

Рисунок 1 а) Спектр ППР дисперсии наносеребра; б) СЭМ-изображение модифицированного полиэтилена наночастицами серебра

Полученные материалы обладают высокими антибактериальными характеристиками в отношении бактерий *Staphylococcus* и *Escherichia coli*. Изучение бактериостатической активности полученных материалов показывает, что рост *Staphylococcus* и *Escherichia coli* ингибируется спустя 30 минут, и роста патогенных микроорганизмов не выявлено спустя 24 и 48 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глушко В.Н., Блохина Л.И., Богдановская М.В.* Пат. РФ 2644907. 2018.
2. *Глушко В.Н, Блохина Л.И., Садовская Н.Ю., Кожухов В.И.* Пат. РФ 2631367. 2017.

****

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ДИФФУЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ CUCRZR-316L В ЗАГОТОВКАХ ПЬЕДЕСТАЛОВ ЭЛЕКТРОСОЕДИНИТЕЛЕЙ

Денисов Д. В., Медведев Д. А.
Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия
info@kompozit-mv.ru

FEATURES OF THE STRUCTURE OF THE TRANSITION ZONE OF DIFFUSION CONNECTION CUCRZR-316L IN THE BLANKS PEDESTALS OF ELECTRIC CONNECTORS

Denisov D. V., Medvedev D. A.

This work presents the results of studies of the structure of the diffusion compound CuCrZr/316L, obtained in the manufacture of blanks of pedestals of electrical connectors included in the ITER blanket module, by the method of diffusion welding (DW) under hot isostatic pressing (HIP). The temperature and time conditions of the HIP and the composition of the barrier layer were determined, which made it possible to exclude the appearance of the zirconium phase, which indirectly confirms the assumption about the eutectic nature of its formation.

В АО «Композит» совместно с АО «НИКИЭТ» разработана технология изготовления заготовок пьедесталов электросоединителей, включенных в состав модуля бланкета ИТЭР с целью защиты патрубков теплоносителя от воздействия вихревых и гало токов и обеспечения электрического заземления.

Заготовки пьедесталов электросоединителей представляют собой цилиндры диаметром от 116 до 138 мм и высотой от 116 до 187 мм, состоящие из стальной заготовки (316L), внутри которой размещается бронзовый диск (CuCrZr). Конструкция герметизируется стальной крышкой поверх бронзового диска. Соединение составных частей заготовок пьедесталов между собой осуществляется способом диффузионной сварки (ДС) в условиях горячего изостатического прессования (ГИП).

На этапе квалификационных испытаний было установлено, что микроструктура диффузионной зоны биметаллического соединения CuCrZr/316L, образовавшейся в процессе ГИП и ТО, представляет собой зону твердых растворов железа, хрома, никеля в меди со стороны бронзы и зону твердого раствора меди в железе со стороны стали. Зона диффузионного соединения состоит визуально из двух слоев:

- слой в бронзе толщиной до 3 мкм, состоящий, в свою очередь, из строчечных выделений циркониевой фазы и рекристаллизованных зерен, образовавшихся, вероятно, вследствие рекристаллизации приграничной области бронзы в процессе ГИП, где прошла интенсивная пластическая деформация.
- слой в стали толщиной до 7 мкм, не содержащий фазовых выделений, имеющий повышенное содержание хрома и меди.

Фрактографический анализ образцов после испытаний на растяжение биметаллического соединения CuCrZr/316L показал, что разрушение происходит вдоль линии соединения бронза-сталь по бронзе. Излом имеет смешанный характер: вязкий ямочный - по бронзе, а хрупкий – по прослойке циркониевой фазы.

Наличие хрупкой циркониевой фазы в соединении, которое в процессе эксплуатации будет подвергаться термоциклическим нагрузкам, является опасным и нежелательным фактором.

Природа образования циркониевой фазы в настоящее время не установлена. В работе [1] показано, что в сплавах, содержащих цирконий, возможно образование эвтектики Ж-($\beta Zr + (Zr_2Fe)$ при температуре 928 °С. Следует отметить, что температура ГИП в технологическом процессе составляла 930 °С.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное подтверждение (или опровержение) предположения, что циркониевые выделения это продукт эвтектической реакции, происходящей в результате взаимодействия продиффундировавшего в бронзу железа и циркония.

В ходе работы выполнена серия экспериментов с признаками «ноу-хау», включающая варьирование параметров режима ГИП (давление, время, температура) и использование барьерных прослоек. В результате определены температурно-временные условия ГИП и состав барьерного слоя, позволившие исключить появление циркониевой фазы, что косвенно подтверждает ранее высказанное предположение об эвтектической природе её образования.

Окончательный вывод о причине образований циркониевой фазы может быть сделан после дополнительных комплексных исследований с использованием оборудования для изучения наноструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лякишева Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2. 1997. 586

****

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОЙ ФОРМООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНАСТКИ ИЗ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ РАЗМЕРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

Ирошников А.И., Ястребов С.В., Мамонов А.В., Шишканов Н.В., Кованов А.Е., Горлов А.В.
Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия
airoshnikov@gmail.com, larchizi@icloud.com

DESIGN OF FUNCTIONALLY GRADED COMPOSITE MOULDING TOOLS MADE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS FOR THE DETAILS OF AIRCRAFT AND SPACE

Iroshnikov A.I., Yastrebov S.V., Mamonov A.V., Shishkanov N.V., Kovanov A.E., Gorlov A.V.

Reaching of the maximum efficiency in composite materials constructions is only possible when requirements in such properties as strength, dimensional accuracy and low weight are all imposed. Main way to create such structures – autoclave molding, which requires high quality moulding tool capable to maintain cycled pressure and high temperature.

Perfect moulding tool has to combine some features: CTE (coefficient of thermal expansion) of the tool must be close to CTE of the part, dimensional accuracy of the tool must be at least 1.5 times better then accuracy of the part, be pressure-tight.

Producing composite moulding tools is the most promising due to the combination of the qualities above with cost not as high as the cost of low CTE metal alloys. Moreover, fibre hybridization in the material of the composite tool may make it's properties as close to the properties of the forming part as possible.

Достижение максимальной эффективности при использовании полимерных композиционных материалов (ПКМ) возможно только в конструкциях, к которым предъявляются максимально высокие требования по сочетанию прочностных свойств, размерной точности и низкой массе. Основной способ изготовления подобного рода деталей – автоклавное формование, сочетающие в себе давление и высокие температуры, вследствие чего всё большее внимание должно уделяться соответствующей формообразующей оснастке.

Идеальная оснастка должна обеспечивать формостабильность при циклических температурных нагрузках автоклавного формования, а также обладать необходимым набором механических характеристик. При этом должно соблюдаться соответствие коэффициентов линейного термического расширения (ТКЛР) материала оснастки и формуемой детали, так как именно состояние оснастки в момент формования изделия определяет конечную его форму.

Оснастка из металлических сплавов, ТКЛР которых близок к ТКЛР углепластиков, в диапазоне температур формования подходит только для изготовления средне- и крупносерийных изделий ввиду высокой стоимости материалов и сложности обработки. Для большинства деталей отрасли более перспективно изготовление формообразующей оснастки из ПКМ.

Данная работа сосредотачивается на задачах проектирования и изготовления оснастки из ПКМ для обеспечения её основных эксплуатационных параметров – точности формы, термостабильности, герметичности и долговечности в рамках её проектирования и изготовления.

В работе проанализированы конструктивно-технологические приемы изготовления опорных каркасов и формообразующих оболочек оснастки. Исследован процесс термостатирования формообразующей оболочки, закрепленной на каркасе, после первичного отверждения. Поставлены задачи для дальнейших исследований взаимного влияния пары каркас – формообразующая оболочка.

В качестве метода получения формообразующей оснастки, которая сможет обеспечить заданные материалом формуемой детали теплофизические параметры, предлагается применение гибридных ПКМ [1], сочетающих в себе стеклянные, арамидные, углеродные волокна, в качестве армирующих наполнителей.

Проведен ряд расчетов и экспериментальных исследований для оценки соответствия различных гибридных материалов требованиям, предъявляемым к материалу формообразующей оснастки. Кроме того выполнена экспериментальная оценка возможности длительной эксплуатации оснастки из гибридных ПКМ в условиях автоклавного формования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wetherhold R.C., Seelman S., Wang J.* Composites Science and Technology. 1996. V. 56. P. 1099-1104

****

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ MAX ФАЗ ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Беляев И. М.[1], Истомин П. В.[1], Истомина Е. И.[1], Лысенков А. С.[2], Надуткин А. В.[1], Грасс В. Э.[1]

[1]Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

istomina-ei@yandex.ru

PREPARATION OF CERAMICS BASED ON SILICON-CONTAINING MAX-PHASES FROM LEUKOXENE CONCENTRATE

По комплексу свойств кремнийсодержащие MAX фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 лучше других материалов подходят для работы в жёстких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред и ударных механических и термических воздействий. Одним из перспективных подходов к синтезу этих соединений является недавно разработанный нами метод карбосиликотермического восстановления оксида титана с использованием карбида кремния в качестве восстановителя [1–3]. Важным аргументом в пользу данного подхода является широкая доступность и низкая стоимость оксидного сырья по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза MAX фаз, что даёт значительные конкурентные преимущества получаемым материалам. В настоящей работе в качестве исходного оксидного сырья для получения MAX фаз использован лейкоксеновый концентрат (Ярегское месторождение, Республика Коми, Россия), содержащий TiO_2 и SiO_2 в количестве 53 мас.% и 38 мас.%, соответственно. Следует ожидать, что уникальное субмикрокристаллическое строение лейкоксена, проявляющееся в ультратонком взаимном прорастании титан- и кремнийсодержащих минералов, способствует синхронизации химических процессов, происходящих при высокотемпературной восстановительной переработке лейкоксенового сырья, что позволяет обеспечить условия для роста наноламинатных кристаллических структур, образованных по типу MAX фаз, нереализуемые в простых механических смесях.

Синтез керамических композиций Ti_3SiC_2–Ti_4SiC_3–SiC проводился при температуре 1600 °C в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в лабораторном реакторе секционного типа. Конструкция реактора позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (CO и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO, покидающий пределы реакционной зоны, путём его химического связывания с твердотельным поглотителем – активированным углем. Синтезированные композиции Ti_3SiC_2–Ti_4SiC_3–SiC спекались методом одноосевого горячего прессования при температуре 1700 °C и давлении 40 МПа. Проведены исследования микроструктуры и прочностные характеристики полученной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-48-110001 р_а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M.* // Inorganic Chemistry. 2016. V. 55. P. 11050–11056.

2. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Leonov A., Kaplan M., Presniakov M.* // Ceramics International. 2018. V. 43 P. 16128–16135.

3. *Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Kaplan M.* // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2019. V. 16. P. 746-752.

****

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН C/SiC В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ SiO В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

Истомина Е.И.[1], Истомин П.В.[1], Надуткин А.В.[1], Грасс В.Э.[1], Лысенков А.С.[2], Фролова М. Г.[2]

[1]Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

istomina-ei@yandex.ru

THE SYNTHESIS OF C/SiC FIBERS WITH SiO GAS IN SEMI-CLOSED REACTOR

Композитные волокна C/SiC являются армирующим компонентом композиционных материалов для жёстких условий эксплуатации. Они обеспечивают высокий эксплуатационный ресурс ответственным узлам и агрегатам технических систем в условиях комбинированного действия различных разрушающих факторов – высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Преимущество использования композитного волокна C/SiC состоит в том, что оно сочетает в себе высокие прочностные и механические характеристики углеродных волокон и химическую совместимость с кремнийсодержащими MAX фазами, присущую SiC.

В настоящей работе композитные волокна C/SiC получали методом неполного силицирования углеволоконных прекурсоров в атмосфере газа SiO по реакции:

$$2C + SiO = SiC + CO.$$

Ранее такой подход был использован нами для синтеза волокон SiC [1]. Метод является уникальным и позволяет получать композитные волокна C/SiC, образованные по типу "сердцевина–оболочка" (рис.1).

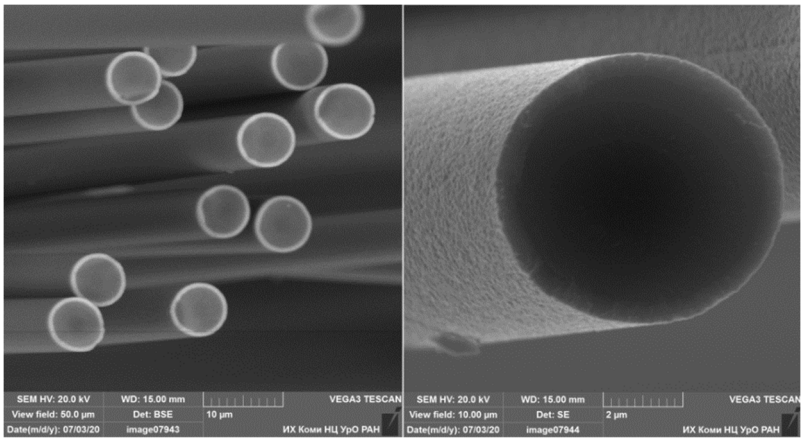


Рис. Микроструктура поперечного сечения волокон C/SiC

Силицирование углеволоконных материалов газом SiO проводили в реакторе по схеме, которая предполагает проведение процесса в квазизамкнутом объёме. В качестве прекурсоров композитных волокон использовали средне- и высокомодульные углеродные волокна марок UMT45 и UMT430, производимых группой UMATEX, а также из волокон марок T300 и T700SC транснациональной корпорации TORAYCA. В отличие от силицирования в открытом объёме в замкнутой схеме силицирования газ CO, образующийся при синтезе волокон SiC, расходуется непосредственно внутри реактора на генерирование газа SiO по реакции с элементарным кремнием:

$$2Si + CO = SiC + SiO.$$

Ключевым преимуществом замкнутой схемы силицирования является существенно более равномерное силицирование углеволоконных материалов за счёт выравнивания градиента концентраций газов SiO и CO внутри замкнутого объёма. В этом случае некоторое количество газов SiO и CO будут покидать реакционный объём, однако скорость истечения газов из реактора будет мала по сравнению с количеством загружаемого материала. По сравнению с силицированием в открытом реакторе квазизамкнутая схема силицирования требует значительно меньшего количества поглотителя газа SiO (активированного угля) и гораздо менее производительной системы вакуумной откачки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Истомина Е.И., Истомин П.В. и др.* // Неорганические материалы. 2018. № 54. С. 831–838.

****

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ТЕЛ КАЧЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Кириллов А. В., Богачев Е. А., Санникова С. Н., Ткалич В. С.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

PROPERTIES OF SILICON NITRIDE-BASED CERAMICS FOR ROLLER BEARING OBTAINED BY VARIOUS METHODS

Kirillov A. V., Bogachev E. A., Sannikova S. N., Tkalich V. S.

В настоящее время всё более широкое применение в технике получают гибридные подшипники с телами качения из материала на основе Si_3N_4, вместо тел качения из подшипниковой стали. При высоких температурах, когда твёрдость и прочность высокопрочной подшипниковой стали снижается, керамические материалы на основе нитрида кремния не теряют своих свойств. Коэффициент трения в паре керамика - сталь в три раза меньше, чем в паре сталь - сталь. Низкий коэффициент трения, высокие значения твердости и прочности тел качения из материалов на основе нитрида кремния, по сравнению с подшипниковой сталью, способствуют повышению устойчивости к износу, изменению геометрической формы в процессе эксплуатации, что приводит к увеличению ресурса работы подшипника. Таким образом, применение керамических тел качения на основе Si_3N_4 позволяет достигнуть более высоких эксплуатационных показателей подшипников, а в результате и изделий (например станков с ЧПУ), в которых они применяются.

Нитрид кремния характеризуется преимущественно ковалентным типом химической связи и, в отличие от соединений с ионным типом химической связи, процессы диффузионно-вязкого течения при спекании ковалентных соединений проявляются в малозначительной степени. В связи с этим обстоятельством, получить высокоплотный материал из нитрида кремния методами порошковой технологии практически сложно. Нитрид кремния с низкой пористостью в настоящее время изготавливают путем введения спекающих добавок, которые образуют жидкую фазу в процессе спекания, обеспечивающую подвижность частиц и способствующей уплотнению материала.

Для изготовления керамических тел качения наиболее часто в качестве спекающих добавок используют оксид алюминия (Al_2O_3) и оксид иттрия (Y_2O_3).

Основными методами получения керамики на основе нитрида кремния с требуемыми характеристиками для тел качения по плотности (не менее 3.2 г/см^3) и прочности (не менее 600 МПа) являются методы горячего изостатического прессования, одноосного горячего прессования в графитовых пресс-формах, а также гидростатического прессования заготовок с последующим спеканием в вакуумно-компрессионной печи.

Для проведения экспериментов по формованию заготовок тел качения в АО «Композит» были использованы порошки российского и импортного производства со следующим массовым соотношением исходных компонентов в шихте: Si_3N_4 – 88 %, Al_2O_3 – 9 %, Y_2O_3 – 3 %. Для приготовления шихты из компонентов российского производства использовали порошок нитрида кремния, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а в качестве спекающих добавок порошки оксида алюминия и оксида иттрия, полученные методом гетерофазного осаждения. Горячее прессование проводили при температуре 1750 ºС и давлении 35 МПа в графитовой пресс-форме. Холодное формование заготовок проводилось методом гидростатического прессования в эластичных пресс-формах, состоящих из двух полусфер при различном давлении (150 - 350 МПа) с дальнейшим спеканием в вакуумно-компрессионной печи при температуре 1750 ºС и давлении 2 МПа.

Анализ результатов электронной микроскопии показал, что шихта из порошков российского производства более крупный и неравномерный размер частиц.

Результаты формования заготовок различными методами показали, что для шихты из импортных компонентов требуемые для тел качения значения плотности (3.26 – 3.27 г/см^3) и прочности (650 МПа) достигаются при использовании метода гидростатического прессования с последующим спеканием. Для шихты из компонентов российского производства эти характеристики достигаются применением метода одноосного горячего прессования.

Преимуществом формования с использованием метода гидростатического прессования является возможность получать заготовки тел качения сферической формы, что минимизирует, даже с учётом усадки, их дальнейшую механическую обработку после процесса спекания.

****

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КАРБОНИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ

Князев К. А., Тимофеев П. А.
Композит, Королев, Россия
knyazev.kir16@yandex.ru

CERAMIC SiCN FIBERS PRODUCTION BASED ON RUSSIAN PRECURSORS

This article provides information about the world experience in obtaining thin ceramic Sin and Sin fibers. Due to their relatively low cost and relatively good potentially achievable strength, Sic fibers are of considerable interest for use in composite materials with a metal matrix. At the same time, in order to use these fibers for strengthening metal materials, they must have fairly high strength characteristics. The results of research aimed at obtaining high-strength SiCN fibers are presented in this article.

Современное машиностроение, в особенности такие отрасли, как авиастроение и ракетно-космическая техника, переживают стремительный рост характеристик изготавливаемой продукции, что приводит к повышению требований к прочностным и термическим свойствам конструкционных материалов. Дальнейший рост перечисленных характеристик связан с разработкой современных композиционных материалов, в которых керамическая или металлическая матрица армирована высокопрочными и высокомодульными непрерывными поликристаллическими волокнами.

Углеродные волокна являются армирующим наполнителем, обладающим высокими теплофизическими и физико-механическими характеристиками. Однако при температурах выше 500 ^{o}C углерод начинает активно окисляться (выгорает), что приводит к критическому снижению характеристик материала и, соответственно, изделия из него. Решение данной проблемы возможно при переходе от окисляемой углеродной нити на окислительностойкую керамическую нить структур карбида (SiC) и карбонитрида (SiCN) кремния.

SiC волокна обладают достаточно высокими механическими свойствами (прочность на растяжение – до 3,3 ГПа, модуль упругости – до 400 ГПа), а также окислительной стойкостью при температурах до 1400 ^{o}C. Основным их недостатком является высокая стоимость (от 2000 до 15000 долларов за 1 кг) [1].

Достойной альтернативой SiC – волокнам являются нити на основе карбонитрида кремния (SiCN). Керамические SiCN волокна, имея приблизительно равные механические свойства (прочность на растяжение – до 2,7 ГПа, модуль упругости – до 200 ГПа) и окислительную стойкость с карбидокремниевыми материалами, способны лучше переносить термоциклические нагрузки при температурах до 1400 ^{o}C. Помимо этого, их производство предполагает значительное снижение затрат благодаря относительно недорогому сырью, и некоторому упрощению технологии их изготовления [2, 3].

Применение SiCN-волокон востребовано и актуально в качестве армирующего наполнителя композиционных материалов с металлической матрицей на основе алюминия, титана и других тугоплавких металлов.

На сегодняшний день на мировом рынке производство керамических карбонитридокремниевых волокон практически прекращено, а отечественные разработки и вовсе отсутствуют. В связи с тем, что композиционные материалы, полученные на основе SiCN волокон, являются крайне востребованными в ракетно-космической и авиационной отрасли промышленности, возникает необходимость в проведении отечественных разработок и создании производств изготовления керамических SiCN волокон.

В работе представлена технология изготовления керамических SiCN волокон, применяемая в АО «Композит». Производство данных материалов основано на четырех основных этапах: синтез исходного прекурсора, формование полимерных волокон, отверждение (сшивка) полимерных волокон, высокотемпературная обработка отвержденных полимерных нитей с получением керамических SiCN волокон.

Первая стадия – синтез волокнообразующего полимера из молекулярных предшественников. Основным прекурсором в производстве SiCN волокон являются кремнийорганические полимеры класса силазанов. Качество исходного сырья оказывает существенное влияние на прочностные характеристики как полимерного полисилазанового волокна, так и последующего керамизованного. Полисилазаны недостаточной чистоты, неправильной молекулярной массы и вязкости приводят к низкому качеству процесса экструзии полимера через отверстия фильеры, что в конечном итоге вносит большое количество дефектов в керамическое волокно, снижая его прочностные характеристики.

Вторым этапом является формование исходного прекурсора в полимерную нить. В докладе представлены преимущества расплавной технологии формования полимерной полисилазановой нити, описан технологический процесс формования, представлена установка экструзии полимерных волокон, разработанная в АО «Композит» а также образцы полимерных полисилазановых волокон.

Стадия отверждения необходима для релаксации напряжений в свежесформованном волокне, а также сохранения формы в процессе высокотемпературной обработки. В докладе рассмотрены различные варианты сшивки: термообработка на воздухе, электронное облучение, химическая с помощью различных окислителей. Рассмотрена природа и химизм процессов отверждения по различным направлениям, представлены механизмы сшивок. Отмечена важность направления электронного облучения для получения бескислородного SiCN волокна

Заключительным этапом технологии является высокотемпературная обработка (пиролиз) отвержденного полимерного волокна, который приводит к образованию аморфной ковалентной керамики структуры SiCN(O). Показано, как влияет кислород при высоких температурах на прочностные свойства нити. Представлены факторы, влияющие на прочностные характеристики нити при высоких температурах. Представлены результаты пиролиза при различных температурах. Показаны образцы керамических SiCN волокон.

В заключении приведены результаты испытаний представленных керамических волокон в части элементного состава, прочности и диаметра. Обозначены детерминирующие факторы, влияющие на свойства керамических SiCN волокон. Обозначены направления дальнейших работ в области совершенствования керамических SiCN волокон и композиционных материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leyens C., Hausmann J. and Kumpfert J.* // Adv. Eng. Mater. 2003. V. 5. P. 399 410.
2. *Flores O., Bordia R. K., Nestler D., Krenkel W.and Motz G.* // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 621–636.
3. *Hacker J.* Entwicklung einer preiswerten keramischen Faser furden Anwendungsbereich bis 1400 Grad Celsius auf der Basiseines spinnfahigen siliciumorganischen Polymers ¨ .Utz, Munchen. 2006.

****

ПАРАМЕТРЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ФОРМОСТАБИЛЬНЫХ И НАГРУЖЕННЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Комиссар О.Н.
Государственный научный центр РФ ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина, Обнинск, Россия
oleg.komissar@technologiya.ru

PARAMETERS FOR DESIGNING SHAPE-STABLE AND LOADED INTEGRAL STRUCTURES MADE OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS

Komissar O.N.

Two types of structures for space-rocket engineering are considered while designing both of them strictly antipodal requirements are imposed on – high loads bearing capacity and dimensional stability [1, 2].

Рассматривается два класса конструкций ракетно-космической техники, к проектированию которых предъявляются диаметрально противоположные требования – несущая способность при высоких внешних нагрузках и неизменность размеров при отсутствии нагрузок [1, 2].

Первый класс – формостабильные конструкции. К ним предъявляются требования стабильности линейных размеров и форм. При этом внутренние напряжения от внешнего силового воздействия не превышают 10% от предела прочности материала. Проектирование таких конструкций ведется по значениям минимальных деформаций при изменении температуры, влажности и радиации.

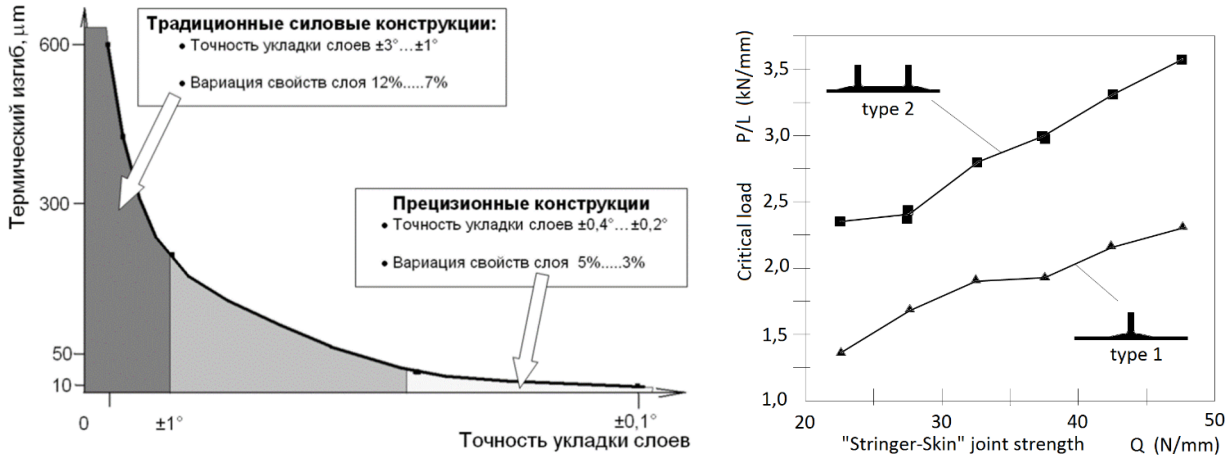


Рис. 1. Параметры формостабильных (слева) и силовых интегральных (справа) конструкций.

Ввиду крайне малых значений перемещений решение задачи размерной стабильности приводит к неприемлемым результатам, т.е. не реализуемым в процессе изготовления. Поэтому целесообразно применять метод анализа чувствительности проектных параметров.

Второй класс – силовые высоконагруженные конструкции. К ним предъявляются требования сохранять несущую способность при приложении внешних нагрузок. Для подкрепленных панелей интегрального типа из полимерных композиционных материалов ограничивающим параметром является прочность на отрыв зоны соединения стрингера с обшивкой. Расслоение этого интегрального соединения может происходить задолго до появления критических напряжений в элементах конструкции и приводить к преждевременному исчерпанию несущей способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Romashin A.G., Komissar O.N., Zinoviev P.A., Smerdov A.A.*. Dimensionally Stable Carbon Fibre Reinforced Plastic Tubes // Progress through innovation and cost effectiveness. Proceedings of the 19th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process En¬gineering, Paris, La Defense, France, April 22-24 1998. P. 529-539.

2. *Климакова Л.А., Комиссар О.Н.* Методология создания интегральных конструкций из композиционных материалов для перспективной авиационно-космической техники // Авиационная промышленность. № 4. 2000. С.19 - 22.

****

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ РЕЗИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ДЕМПФИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

Курзина Е.Г.[1*], Колмаков А.Г.[2], Курзина Н.М.[1], Клименко С.А.[3], Кудрявцева В.Д.[1], Копейкина М.Ю.[3], Просвирнин Д.В.[2], Хейфец М.Л.[4]

[1]Российский университет транспорта (МИИТ), Москва, Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Москва

[3] Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН, Киев, Украина

[4] Институт прикладной физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь

[*] kurzina_elena@mail.ru

THE EFFECT OF STRUCTURAL MODIFICATION OF RUBBER COMPOSITES ON THE ELASTIC-HYSTERETIC PROPERTIES OF DAMPING ELEMENTS OF RAILWAY TRANSPORT

Интенсивный рост объема железнодорожных перевозок в нашей стране потребовал необходимость внедрения дополнительных мер по снижению динамических сил и вибраций, способствующих износу основных узлов и деталей подвижного состава и инфраструктуры.

Наиболее эффективным решением данной проблемы является применение амортизирующих элементов из материалов с повышенными демпфирующими свойствами, способными активно поглощать энергию циклического деформирования в широком диапазоне климатических температур.

Демпфирующая способность конструкционных материалов, определяемая экспериментально с учетом реальных технологических и эксплуатационных факторов, зависит от химического состава и структуры материала, амплитуды циклической деформации (напряжения) и частоты, температуры и др.

Одним из способов направленного регулирования структуры и свойств полимерных материалов является физическая модификация путем введения в полимерную матрицу различных добавок без изменения химического строения молекул. На ее основе разработаны композиционные демпфирующие материалы, состоящие из основной резиновой матрицы с добавлением синтетических волокон различной дисперсности.

Для определения влияния кордного армирования резиновых композитов на упруго-гистерезисные свойства демпфирующих материалов проведены сравнительные экспериментальные исследования резинового композита (ТПРК) с высокомолекулярной добавкой (сополимер этилена с винилацетатом - сэвилен) и резиноволокнистого композита (РВК), содержащего резиновую матрицу и наполнитель (измельченные отходы обрезиненного полиамидного корда шинного производства в количестве 20% от общей массы).

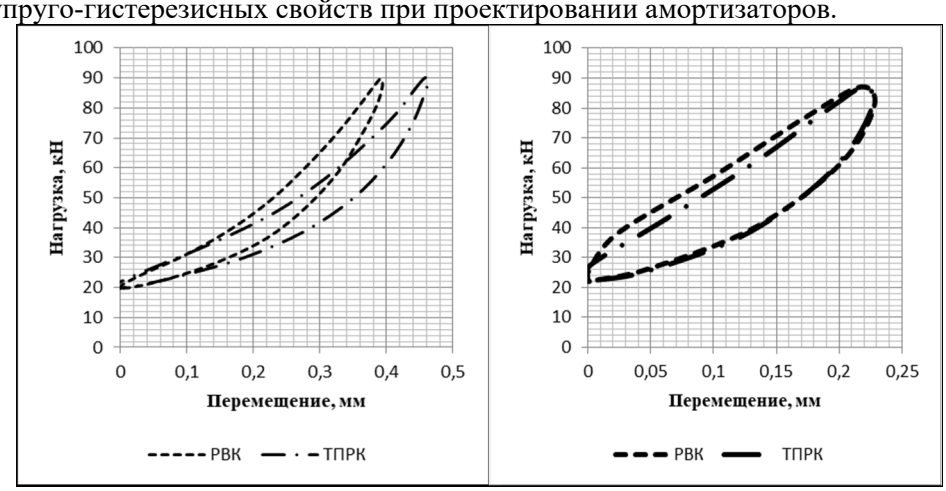
Образцы из данных материалов подвергали циклическому воздействию с амплитудой нагрузок 20-90 кН и частотой 10 Гц при нормальной и отрицательных температурах, что соответствует диапазону от предварительного нагружения (сжатия) до возможной максимальной вертикальной нагрузки, приходящейся на одно колесо, а также перспективной скорости движения подвижного состава.

Анализ влияния кордного наполнителя на упруго-гистерезисные свойства материалов на основе резиновой смеси показал, что динамическая жесткость, определяемая как отношение изменения нагрузки в диапазоне нагружения к изменению перемещения, резинокордного композита при температуре +23 ºС выше на ≈ 20% резинового композита (рисунок 1а), т.е. пропорционально количеству кордного наполнителя в резиновой матрице.

А при температуре –40ºС различие между параметрами жесткости резинового и резинокордного композитов практически исчезает (рисунок 1б), что связано с нарушением аддитивного действия компонентов резинокорда, а также началом процесса кристаллизации резиновой матрицы, при котором жесткость основной матрицы и кордового наполнителя становятся практически сопоставимы.

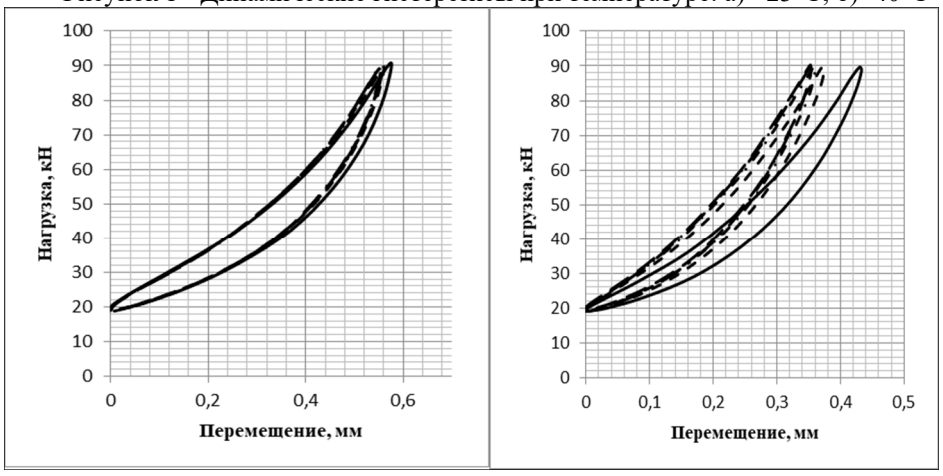
Следовательно, дополнительное армирование резиновых композитов синтетическими волокнами оказывает влияние на упруго-гистерезисные свойства демпфирующих материалов, работающих в условиях динамических сжимающих нагрузках, только до начала кристаллизации резиновой матрицы, т.е. в области стабильной высокоэластической деформации.

Установлено, что при динамическом нагружении петля гистерезиса резинового композита практически не изменяется от времени воздействия, а петля гистерезиса резиноволокнистого материала смещается в сторону увеличения жесткости (рисунок 2). Данный факт свидетельствует об уплотнении границ между основной матрицей и кордовым наполнителем материала РВК. Следовательно, выход на характерный гистерезис резиноволокнистых композитов происходит через большее количество циклов нагружений, что необходимо учитывать в методике определения параметров упруго-гистерезисных свойств при проектировании амортизаторов.



а) б)

Рисунок 1 - Динамические гистерезисы при температуре: а) +23°С; б) -40°С



а) б)

Рисунок 2 - Зависимость динамического гистерезиса от времени нагружения (от 15с до 60с) для образцов из материалов: а) ТПРК; б) РВК

Влияние кордного наполнителя в резиновых композитах на распределение реакций и отклонений в элементах многомассовой колебательной системы «вагон-путь» показал, что при установке резинокордного амортизатора снижаются реактивные силы между рельсом и шпалой на 5%, а при -40 ºС, между неподрессоренной массой вагона и колесом на 8%, а также отклонения неподрессоренной части вагона и колеса [1].

Следовательно, регулирование структуры резиновых композитов за счет кордного армирования целесообразно для придания дополнительной прочности амортизирующих элементов, стабилизации геометрических параметров при длительном действии напряжений, ограничения нежелательных деформаций, особенно при положительных температурах.

Со стороны ИМЕТ РАН работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Курзина Е.Г., Колмаков А.Г., Филиппов В.Н., Семак А.В., Курзина А.М.* // Ж. Материаловедение, 2020, №1, С. 25-32.

****

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕАКЦИОННОСВЯЗАННОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

Михайлов И.Г., Зайцев В.С., Соловьёва Л.А., Голубева Н.А., Лисаченко М.Г.

Государственный научный центр РФ ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, г. Обнинск, Россия

per20sec@ya.ru

MANUFACTURING OF COMPLEX-SHAPED REACTION-BONDED SILICON CARBIDE PARTS BY SELECTIVE LASER SINTERING

Mikhailov I.G., Zaytsev V.S., Solov`yeva L.A., Golybeva N.A., Lisachenko M.G.

Porous based on silicon and silicon dioxide green body formed by selective laser reaction sintering technic. Final material produced by green body polymer infiltration and pyrolysis (PIP) for several times. Material phase composition, microstructure and bending stress were studied. Complex-shaped ceramic parts were printed to demonstrate 3D printing possibilities.

Керамика на основе карбида кремния обладает сочетанием уникальных свойств, таких как высокая твёрдость, прочность, коррозионная стойкость, высокие тепло- и электропроводность, за счёт чего находит своё применение в разных областях в качестве абразивного и режущего инструмента, бронезащиты, нагревательных элементов высокотемпературных печей, подшипниках, в электротехнике, в зеркальных элементах оптических систем, в ядерной энергетике и многих других. Применение аддитивных технологий позволит расширить область применения керамики на основе SiC за счет возможности изготовления изделий сложной конфигурации, которые невозможно или слишком дорого изготавливать традиционными методами. Важным условием внедрения аддитивных методов является сохранение или улучшение свойств материалов в изделиях, полученных по этим технологиям, по сравнению с традиционными.

В настоящее время развитие методов аддитивного производства привело к возможности формования заготовок изделий на основе реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) с пористостью на уровне 40-60 %. Последующие операции пропитки заготовок в органических смолах, пиролиз и силицирование [1] в жидкой или газовой фазе кремния позволяют заполнять поры заготовок фазами вторичного карбида кремния и свободного кремния [2,3]. Материал получаемых таким образом изделий практически не имеет пор, но при этом его предел прочности при статическом изгибе составляет всего 120-160 МПа, что значительно ниже, чем у материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния, изготовленным по традиционным технологиям.

В данной работе представлен альтернативный способ получения керамики на основе РСКК с использованием метода селективного лазерного спекания (СЛС) для формования заготовок изделий. В этом методе порошковая композиция последовательно наносится тонкими слоями и затем обрабатывается лазерным лучом. В качестве сырья использовался округлый гранулят кремния собственного изготовления с фракцией 40-100 мкм [4,5].

Для формования заготовок опробованы различные режимы процесса СЛС, в рамках которых варьировались такие параметры как: мощность излучения, скорость сканирования лазерным лучом, толщина наносимого слоя. В результате определена область параметров, в рамках которой материал получается бездефектным и однородным.

Микроструктура полученных заготовок исследована с применением оптической и электронной микроскопии. Исследования показали, что материал состоит из скрепленных между собой округлых гранул, окруженных стекловидной оболочкой (рисунок 2). По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектрофотометрии установлено, что основными фазами материала являются кристаллический кремний и аморфный диоксид кремния (SiO_2).

На основе полученных данных предложен следующий механизм спекания гранулята кремния в ходе СЛС процесса. В результате воздействия лазерного излучения происходит окисление кремния, вокруг гранул кремния образуется слой жидкой фазы SiO_2. При последующем охлаждении диоксид кремния отверждается и скрепляет отдельные частицы гранулята друг с другом. Процесс спекания проходит посредством реакции кремния с кислородом и, как правило, классифицируется как селективное лазерное реакционное спекание (СЛРС). Схематично процесс изображен на рисунке 1 справа. Конечное изделие, получается за счёт пропитки заготовки в фенолформальдегидной смоле с последующими стадиями полимеризации и пиролиза. Этот процесс повторяли несколько раз до полного насыщения пор заготовки углеродом, образующимся в результате пиролиза. По завершению этапа пропитки-пиролиза проводили термообработку образцов в парах кремния, в ходе которой происходят одновременно несколько процессов: восстановление кремния из диоксида кремния, образование карбида кремния и заполнение пор избыточным кремнием.

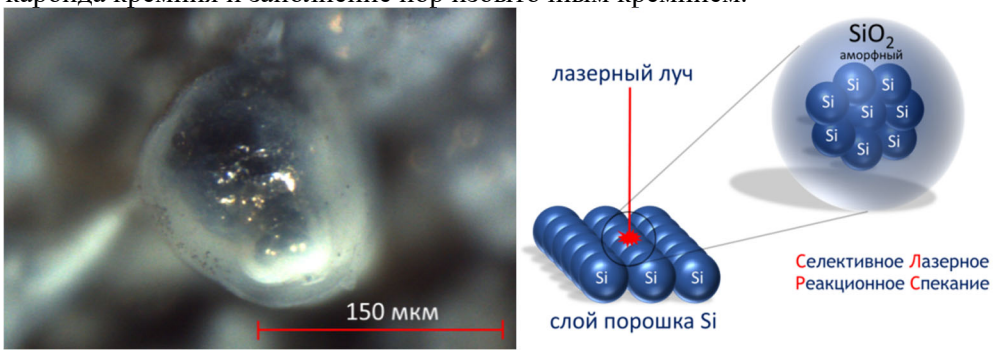


Рисунок 1 – Микрофотография гранулы кремния с оболочкой из аморфного диоксида кремния (слева) и схема процесса спекания гранулята кремния (справа)

По завершению этапа пропитки-пиролиза проводили термообработку образцов в парах кремния, в ходе которой происходят одновременно несколько процессов: восстановление кремния из диоксида кремния, образование карбида кремния и заполнение пор избыточным кремнием.

Используя описанный выше процесс, был изготовлен образец сопловой лопатки для газотурбинного двигателя (рисунок 2), а также образцы-свидетели в виде балочек 7х7х60 мм. Материал образцов по данным рентгенофазового анализа представлен кубическими фазами карбида кремния и свободного кремния, имеет плотность ~ 2,85 г/см^3, нулевую пористость и предел прочности при статическом трёхточечном изгибе 205 МПа с коэффициентом вариации 7%.

Полученный в ходе исследований результат демонстрирует возможность разрабатываемой технологии в получении изделий сложной формы из реакционносвязанного карбида кремния со свойствами близкими к материалам, изготавливаемым по традиционным технологиям.

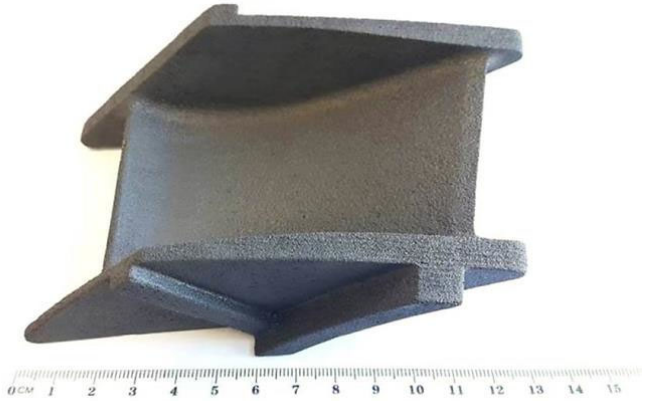


Рисунок 2 - Образец сопловой лопатки из материала на основе РСКК, полученный методом СЛРС с последующей инфильтрацией и силицированием

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee S.G., Solomon A.A.* Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving of SiC_p/SiC-PIP matrix fabrication // Fusion Engineering and Design. 2008. V. 83, Iss. 5-6. P. 713-719.

2 *Meyers S., Leersnijder L.D., Vleugels J., Kruth J.-P.* Direct laser sintering of reaction bonded silicon carbide with low residual silicon content // Journal of the European Ceramic Society. 2018. V.38, Iss. 11. P. 3709-3717.

3 *Xiao S., Mei H., Han D., Yang W., Cheng L.* Porous (SiC_w-Si_3N_{4w})/(Si_3N_4-SiC) composite with enhanced mechanical performance fabricated by 3D printing // Ceramic International. 2018. V.44, Iss.12. P. 14122-14127.

4 *Михайлов И.Г., Зайцев В.С., Лисаченко М.Г., Забежайлов А.О., Русин М.Ю.* Получение материала на основе нитрида кремния методом селективного лазерного спекания. Первые результаты, Сборник тезисов докладов III международной конференции «Аддитивные технологии: настоящее и будущее». Москва, 23 марта, 2017 г.

5 *Михайлов И.Г., Зайцев В.С., Лисаченко М.Г., Забежайлов А.О., Русин М.Ю.* Получение композиционной керамики с основной фазой нитрида кремния методом селективного лазерного спекания, Сборник докладов 10-ого международного симпозиума.Минск, 5-7 апреля, 2017 г., ч. 1, С. 486.

****

ТЕХНОЛОГИЯ ГОРЯЧЕГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ: ПРАКТИКА ПРИМЕНЕНИЯ

Логачев А. В., Ромашов А. С., Яковенко В. Л.

Акционерное общество Композит, Королев, Московская область, Россия

hip@kompozit-mv.ru

HOT ISOSTATIC PRESSING: APPLICATIONS

Logachev A. V., Romashov A. S., Jakovlenko V. L.

The application areas of HIP technology are presented. First used for the manufacture of compact blanks and compaction of castings from Nickel and titanium alloys today HIPing is a standard method for improving the properties of materials. Currently, the technology is used for processing high-temperature materials based on Si, W, Ta, Mo, Cr.

Технология горячего изостатического прессования (ГИП) применяется как самостоятельный процесс, так и в составе комплексных технологий. В АО «Композит» находятся в эксплуатации три газостата. Параметры данных установок позволяют выполнять научно-исследовательские работы и серийные технологические операции при температурах до 2000 °С и давлении до 200 МПа. Области применения технологии ГИП:

1 Уплотнение отливок

В авиакосмической технике широко используются литейные сплавы на основе никеля, алюминия и титана. В процессе затвердевания расплава в этих отливках образуется усадочная пористость. Поры являются опасными дефектами – центрами зарождения трещин под нагрузкой. Единственным способом уплотнения литой структуры с усадочной пористостью является ГИП. В процессе ГИП в условиях всестороннего сжатия происходит залечивание данных дефектов.

2 Порошковая (гранульная) металлургия

В процессе ГИП в условиях всестороннего сжатия одновременно происходит уплотнение и спекание порошков (гранул). Полученные заготовки имеют однородную структуру и изотропные свойства по всему объему. В АО «Композит» методом ГИП порошков (гранул) традиционно получают компактные заготовки из жаропрочных никелевых и титановых сплавов. Новым направлением в данной области является получение крупногабаритных компактных заготовок (до 800 кг) из гранул высокохромистого сплава 25Cr для установок шельфовой добычи углеводородов.

Наличие газостата с рабочей температурой до 2000 °С позволило разработать технологию и получить компактные заготовки из порошков сплава на основе тугоплавких металлов Cr-Ta-W. Проводятся работы по уплотнению порошков из сплавов на основе молибдена и вольфрама.

Возможности высокотемпературного газостата позволяют работать с керамическими материалами. Получены компактные образцы из порошков нитрида кремния. Опробована технологическая операция обработки в газостате высокотемпературного (кварцевого) стекла.

3 Диффузионная сварка разнородных материалов

В настоящее время в космической и других отраслях промышленности возрастает потребность в биметаллических материалах, обеспечивающих прочноплотное соединение разнородных материалов. АО «Композит» освоена технология получения биметаллических изделий в процессе ГИП разнородных материалов. Серийно производится поставка переходников «титановый сплав - сталь». Технология ГИП использовалась при получении биметаллических соединений медь - сталь, бронза – сталь, алюминий - сталь.

4 ГИП деталей, полученных методом аддитивных технологий

Аддитивные технологии являются новым, быстро развивающимся методом получения изделий. Напечатанные детали имеют поры в зонах несплавления порошка и микротрещины, которые являются концентраторами напряжений и центрами образования трещин. В процессе ГИП данные дефекты залечиваются. Кроме этого, включение ГИП в состав аддитивного производства позволяет оптимизировать параметры процесса сплавления.

****

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ОБОРУДОВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИЙ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА (ОБЗОР FORMNEXT 2019)

Логачев И. А.

Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

TRENDS OF EQUIPMENT AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT OF ADDITIVE MANUFACTURING (REVIEW OF FORMNEXT 2019)

Logachev I. A.

Formnext is main international exhibition-conference of additive manufacturing and intellectual industrial production. A great amount of companies presented their products: raw materials for printing, equipment, Software and at alias. Additive technology opens up new possibilities for creating unique technique specimens. Occurrence of such products shows practical application of new technologies. Unique limitation, which is existed, is boundary condition of design ideas.

Formnext – ведущая международная выставка-конференция по аддитивному производству и интеллектуальному промышленному производству следующего поколения. В 2019 году выставочная площадь Formnext увеличилась до 53 039 м^2 по сравнению с 37 231 м^2 в 2018 году. Число экспонентов составило 852 организаций из 32 стран мира, общее число посетителей – 34 532 человека. На выставке были представлены производители 3D- оборудования, изготовители сырья, разработчики программного обеспечения и инжиниринговые фирмы. В том числе в Formnext 2019 приняли участие в качестве экспонентов 8 представителей российской промышленности: ООО «Эксклюзивные решения», ООО «ЗИАС МАШИНЕРИ», ООО «ИННОВАКС», ООО «ВР КОНЦЕПТ», ООО «ТОТАЛЗЕД», ООО «ЦЭЛТ», ООО «РУСАТ», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный морской технический университет».

В 2019 году большое внимание уделено развитию полимерных, композитных и керамических материалов, технологические решения в области которых представлены такими компаниями как Stratasys, Rauch, AIM3D, GEWO3D, Zotrax, Apium, Roboze, Xjet. Особый интерес вызывают фирмы Apium и Roboze, оборудование которых позволяет работать с высокотемпературными полимерами и полиамидами, упрочненными углеродным волокном. Кроме того, стоит обратить внимание на оборудование фирмы Xjet, которое позволяет работать практически с любыми порошками (требования к форме не предъявляются, размер частиц порошка менее 1 мкм). Эта технология перспективна для освоения деталей как из керамики, так и металла.

Основным направлением в развитии оборудования для металлических материалов до сих пор является увеличение рабочей зоны (EOS, GE ConceptLaser, SLM, 3D System, GE Arcam и др.). Активно развиваются направления разработки оборудования для работы с высокотемпературными материалами на основе интерметаллидов и тугоплавких сплавов. Кроме того, ряд компаний представили разработки в области металлических материалов для АТ, в том числе:

- GE Additive представили так называемые «D-материалы» – испытательные материалы, пригодные для 3D-печати медных сплавов и высоколегированных инструментальных сталей;

- компания 6K представила совместно с фирмой Castheon сферические порошки первого высокоэнтропийного сплава HEA1000, который представляет собой сплав на основе железа с «почти одинаковыми» пропорциями хрома, меди, кобальта и никеля. Материал может быть использован для печати высоконагруженных деталей для аэрокосмической, медицинской отраслей и других применений.

- компания EOS представила новые высокотемпературные никелевые сплавы, а также медные на основе CuCrZr.

В области оборудования и технологий аддитивного производства на Formnext 2019 были представлены следующие новинки:

- Металлический 3D-принтер FS301M от китайской компании-производителя металлических и полимерных аддитивных систем. При разработке машины компания сосредоточилась на повышении производительности, безопасности, стабильности и простоты использования. Например, FS301M имеет встроенный соединитель подачи порошка, который, повышает безопасность обращения с порошком, позволяя металлическому порошку подаваться в систему в защищенной среде. В результате, он предотвращает возможное загрязнение и опасность для оператора при работе. Кроме того, FS301M имеет открытую систему программирования (возможность свободно задавать параметры сплавления для различных материалов).

- Компания Incus GmbH – дочерняя компания австрийского производителя керамических 3D-принтеров Lithoz, представила свой новый процесс 3D-фотополимеризации металлов. Для реализации процесса разработана новая линейка металлических 3D-принтеров (серия Hammer). В основу технологии заложен процесс полимеризации в ванной, при этом используется мощный проектор, а отверждению подвергаются материалы, содержащие металлические частицы. Данная технология открывает новые перспективы для работы с «несвариваемыми» материалами, а также обеспечивает повышенную безопасность (благодаря исключению воздушных порошков), повышенную точность и более высокие скорости выращивания.

- Недорогая лазерная система 3D-печати Alpha 140, разработанная компанией Laser Melting Innovations (LMI) – дочерней компания Института лазерных технологий им. Фраунгофера (ILT). Представленная технология объединяет более экономичные компоненты для снижения затрат на оборудование. Например, вместо дорогого волоконного лазера используется более дешевый диодный, вместо дорогих санаторных систем – лазерная система с декартовым движением. Благодаря этим изменениям компания смогла снизить цену машины ниже 100 000 евро, что значительно дешевле, чем у более известных лазерных 3D-принтеров. Система добавляет еще одну опцию на растущий рынок недорогих компактных металлических 3D-принтеров и должна заинтересовать исследовательские институты и малые предприятия, желающие внедрить металлическую 3D-печать.

- 3D-печатный стенд PostPro3D от британской компании AMT Technologies, представляющей технологические решения в области пост-обработки аддитивной продукции. Стенд представляет собой ассортимент оборудования для отделки и окраски поверхностей. Для демонстрации возможностей стенда компания AMT построила модульную конструкцию стенда 84 $м^2$ из более чем 6000 деталей с 3D-печатью и пост-обработкой. При этом конструкция весит не более 120 кг.

- Американский производитель Essentium представил линейку высокоскоростных экструзионных 3D-принтеров. Согласно заявлению компании, печатающая головка устройства может двигаться со скоростью 1 м/с, что является чрезвычайно быстрым для экструзионного 3D-принтера. На своем стенде Essentium представит демонстрационные версии своей серии высокоскоростной экструзии (HSE) 180 • S для 3D-печати.

- Компания Desktop Metal анонсировала новый термопластичный 3D-принтер Fiber для производства композиционных материалов. Новый настольный 3D-принтер интегрирован с технологией автоматического размещения волокон (AFP) и дает возможность размещать непрерывные углеродные волокна внутри детали. В результате получается прочная деталь, которая соответствует или превосходит по прочности некоторые металлы, оставаясь при этом более легкой. Композитное пространство является одним из новейших сегментов в 3D-печати. На сегодняшний день существует всего несколько поставщиков, разрабатывающих композитные 3D-принтеры.

- Компания 3DCeram представила новый 3D-принтер C3600 Ultimate, предназначенный для производства крупногабаритных керамических деталей. Расширяя линейку керамических 3D-принтеров CERAMAKER SLA, C3600 Ultimate стала самой большой из систем 3D Ceram, оснащенной сборочным объемом 600×600×300 мм. Размер сборки C3600 Ultimate делает его особенно подходящим для производства больших керамических деталей, таких как спутниковые зеркала в аэрокосмической промышленности. Кроме того, 3D Ceram оснастил свою новую систему четырьмя лазерами, чтобы преодолеть проблему медленной скорости печати, характерную для керамической 3D-печати SLA. Новый 3D-принтер может работать с современными керамическими материалами, такими как диоксид циркония, который обладает отличной коррозионной и химической стойкостью, и глиноземом, биокерамикой, обычно используемой в стоматологии.

- Компания GE Additive дополнила линейку оборудования Arcam новой установкой EBM Spectra L, которая предлагает больший объем сборки, чем существующие системы Spectra, а также более высокую скорость печати. По словам компании, улучшенная система позволяет пользователям снизить стоимость одной детали на 10 %. В дополнение к запуску Arcam EBM Spectra L компания GE Additive представила новую автоматизированную станцию извлечения порошка: Arcam PRS 30. Закрытая система предлагает более безопасные средства для работы с металлическими порошками, снижая риск воздействия на них для операторов машин.

Таким образом, интенсивное развитие аддитивных технологий продолжается как за счет разработки нового оборудования с увеличенной зоной печати, так и посредством расширения номенклатуры используемых для печати материалов, что, в свою очередь, позволяет расширять области применения послойного синтеза. Можно заключить, что аддитивные технологии – уже не узкоспециализированный сектор, а стержень современного производства для различных отраслей промышленности.

****

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНОВЫЙ СПЛАВ - СТАЛЬ

Медведев Д. А., Кляцкин А. С., Денисов В. Н., Денисов Д. В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

THE INFLUENCE OF THERMOCYCLING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY AND STAINLESS STEEL BIMETALLIC JOINTS

Medvedev D. A., Klyatskin A. S., Denisov V. N, Denisov D. V

This paper presents the results of a study of the influence of thermal cycling on the structure of the bimetallic joint of titanium alloy-steel. Research has investigated the relationship between the structural changes of the bimetal and its loss of strength during exposure to alternating thermal fields is studied.

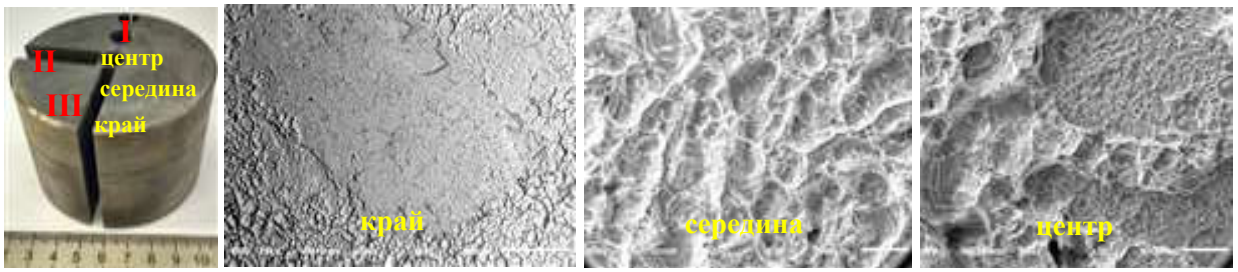
В настоящее время при создании сварных конструкций ответственного назначения из титановых сплавов и нержавеющей стали, в частности, титановых шар-баллонов, в качестве переходных элементов используются биметаллические переходники титановый сплав - сталь. В АО «Композит» разработана технология изготовления заготовок биметаллических переходников (ЗБП) способом диффузионной сварки (ДС) в условиях горячего изостатического прессования (ГИП) через промежуточные слои ниобия и меди.

При изготовлении шар-баллонов необходимо проведение промежуточных отжигов для снятия остаточных напряжений после сварки плавлением составных частей шар-баллона, при этом нагревам также могут подвергаться и биметаллические переходники.

В настоящей работе исследовали влияние термоциклирования на структуру и свойства ЗБП титановый сплав - сталь (рисунок 1а) после одного, двух, трех и пяти нагревов по режиму: нагрев в вакууме со скоростью 5 °С/мин до температуры 500 °С, далее со скоростью 3 °С/мин до температуры 700 °С, выдержка 1 час, охлаждение с печью. Кроме того, одну ЗБП термообработали по аналогичному режиму, но с выдержкой 6 часов с целью оценки влияния времени выдержки на структуру и свойства биметаллического соединения.

Из-за различия в ТКЛР составных частей ЗБП при нагреве происходит деформация наименее прочной составляющей ЗБП – медной прослойки. Важно отметить, что как при нагреве, так и при остывании ЗБП, напряжения, возникающие в медной прослойке в центральной части незначительны, но постепенно возрастают по радиусу от центра к краю.

Установлено, что после одной термообработки ЗБП существенных изменений в структуре медной прослойки не происходит. Однако, уже после двух термоциклов характер разрушения образца II меняется: в зоне образца, отвечающей центральной части ЗБП, излом вязкий, ямочный, у края - чередуются участки мелкоямочного рельефа и участки расслоений со сглаженной поверхностью (рисунок 1б). В середине образца излом смешанный, состоящий из крупных и мелких ямок. С увеличением количества термоциклов доля ямочного рельефа излома в образцах II постепенно уменьшается, а площадь расслоений увеличивается.



а) б)

Рисунок 1 – а) схема вырезки из ЗБП заготовок под образцы для: испытаний на растяжение – I; испытаний на изгиб – II; металлографических исследований – III; б) фрактограммы излома образца II после 2-х термоциклов и испытаний на изгиб

В центре ЗБП микроструктура меди не изменяется в зависимости от количества циклов нагрева (рисунок 2). После одного термоцикла на краю заготовки появляются рекристаллизованные зерна, вытянутые вдоль границы медь - сталь. После двух термоциклов такие зерна видны в середине заготовки, а у края они смыкаются, образуя условную прослойку толщиной 30-40 мкм (ширина диффузионной зоны медь – сталь) в виде блоков зерен. После двух термоциклов на краю ЗБП вдоль этой прослойки по границам зерен образуются поры и расслоения, а после трех – расслоения, видимые на световом микроскопе (показано стрелкой на рисунок 2). После пяти циклов расслоение становится сплошным и распространяется примерно на 2/3 части радиуса от края ЗБМ.



Рисунок 2 – Микроструктура медной прослойки ЗБП в зоне соединения после трех термоциклов

Временное сопротивление растяжению образцов, вырезанных из центра ЗБП, практически равно исходным значениям (примерно 480 МПа) после всех режимов термоциклирования, включая один нагрев с 6 часовой выдержкой. С увеличением количества термоциклов прочность биметаллического соединения уменьшается от центра к краю ЗБП (рисунок 3).

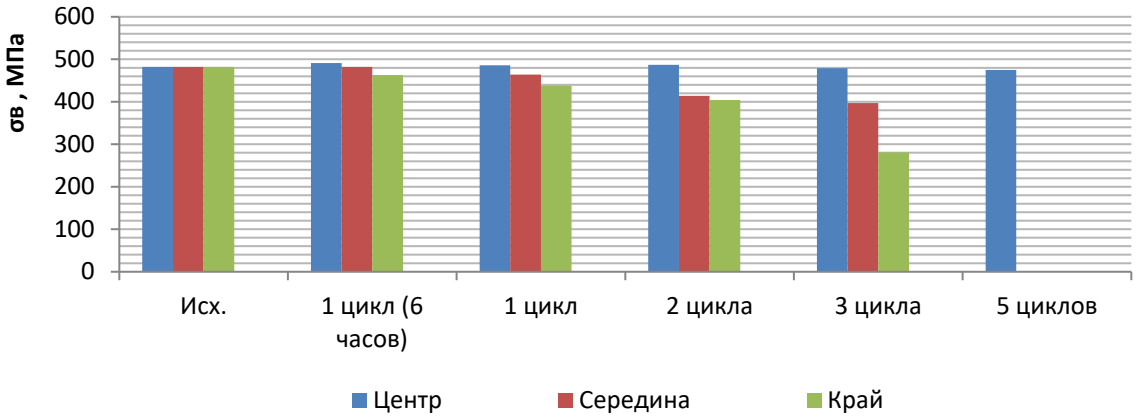


Рисунок 3 – Зависимость прочности различных зон ЗБП от количества термоциклов

ВЫВОДЫ:

1. Термоциклирование заготовки биметаллического переходника титановый сплав - сталь из-за различного ТКЛР титанового сплава, меди, ниобия и стали приводит к изменению микроструктуры медной прослойки. После первого цикла в диффузионной зоне медь-сталь медной прослойки у края заготовки появляется слой рекристаллизованного мелкого зерна в виде блоков толщиной 30-40 мкм. При увеличении количества циклов область с такой структрой распространяется внутрь заготовки.

2. С увеличением количества термоциклов в медной прослойке ЗБП образуются участки расслоений по границе диффузионной зоны медь - сталь и непосредственно меди.

3. Механические свойства ЗБП с увеличением количества термоциклов снижаются от центра к краю вследствие увеличения суммарной площади расслоений.

****

УГЛЕПЛАСТИКИ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОМ СВЯЗУЮЩЕМ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОН ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Михайловский К.В., Каледин А.В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru, konst_mi@mail.ru

CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS WITH PEEK FOR AEROSPACE APPLICATION

В настоящее время в мире существует ряд крупных производственных компаний в США, Великобритании, Германии и КНР, которые производят термопластичный полимер полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и углепластики на его основе в интересах создания нагруженных деталей и конструкций авиационной и ракетно-космической отрасли. Установлено, что ПЭЭК и подобного класса полимеры обладают высокой радиационной стойкостью (более чем в два раза выше, чем у эпоксидных связующих), низким влагопоглощением (менее чем в десять раз по сравнению с эпоксидными связующими), высоким модулем упругости и пределом прочности при растяжении и сжатии. В NASA (США), совместно с компанией BOEING, Automated Dynamics (США) разработана технология автоматической выкладки препрега на основе углеродной нити и термопластичного связующего ПЭЭК, с использованием лазерного сплавления.

На основе вышесказанного, для создания ответственных деталей, узлов и элементов конструкций из подобного класса материалов необходима разработка технологии изготовления, которая по технологичности соответствовала зарубежным аналогам.

В АО «Композит» ведется разработка технологии изготовления деталей на основе углеродных наполнителей и отечественного термопластичного связующего ПЭЭК. Работы осуществляются в двух направлениях: изготовление деталей, элементов конструкций с применением технологии прямого прессования; изготовление деталей, элементов конструкций с применением технологии автоматизированной выкладки с использованием лазерного сплавления. Из-за особенностей термопластичного связующего ПЭЭК процесс сплавления осуществляется при температурах более 590 К, что значительно выше, чем традиционные температуры изготовления деталей и элементов конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с термореактивными связующими. Температура изготовления выше 590 К приводит к тому, что в слоях углепластика при автоматизированной выкладке могут формироваться остаточные технологические деформации, приводящие к изменению физико-механических характеристик в процессе эксплуатации.

На основе вышесказанного, цель работы заключается в разработке методики контроля внутренних остаточных технологических деформаций в углепластике на основе термопластичного связующего ПЭЭК для выбора и обоснования рациональных параметров. Контроль остаточных технологических деформаций выполнялся с помощью оптоволоконных датчиков с нанесенными решетками Брэгга.

Объектами исследования являлись пластины из углепластика состоящие из не менее, чем 7 слоев препрега. Пластины изготавливались автоматизированной выкладкой препрегом и прессованием на основе углеродной нити марки UMT 49 и термопластичного связующего ПЭЭК. Между 2 и 3 слоями размещены оптоволоконные датчики с решетками Брэгга с длинами волн 1540 и 1570 нм с помощью которых осуществлялось измерение деформаций как в процессе автоматизированной выкладки каждого слоя, так и для оценки накопления остаточных деформаций в слоях углепластика. В работе исследовалось размещение оптоволоконных датчиков и в других слоях по толщине. Получены отдельные результаты измерения с помощью оптоволоконных датчиков с решетками Брэгга

деформаций при изготовлении пластин углепластика автоматизированной выкладкой препрегом на основе термопластичного связующего ПЭЭК. Установлено, что смещение длин волн имели периодический характер и позволяли выделить участки, соответствующие различным моментам времени автоматизированной выкладки с лазерным сплавлением. Группы пиков фиксировали момент прохода выкладочной головки над областью размещения оптоволоконных датчиков с решетками Брэгга. После локального нагрева препрега следовало возвращение к исходному значению длины волны и формированию сжимающих напряжений, вызванных как высоким температурным коэффициентом линейного расширения ПЭЭК, так и повышением степени его кристалличности.

На основе выполненных экспериментальных исследований разработана методика контроля внутренних остаточных технологических деформаций в углепластике на основе термопластичного связующего ПЭЭК для выбора и обоснование рациональных параметров.

****

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ 3Д-ПЕЧАТИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мовчун П.А., Гринев М.А.

АО «ОДК-Авиадвигатель», Пермь, Россия

movchun-pa@avid.ru

APPLICATION OF 3D PRINT TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF COMPLEX GEOMETRY DETAILS FROM THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS

1. В авиастроительной отрасли все более широкое применение находят композитные материалы на основе углеродного волокна. Данные материалы обладают отличными характеристиками удельной прочности заменяя традиционные высокопрочные конструкционные материалы, работающие при температурах до 150 ºС. Общий недостаток для всех полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих заключается в том, что материал со всеми присущими ему свойствами создается вместе с самим изделием. Термореактивные связующие токсичны, что создает дополнительные требования к условиям труда работников, особенно если применяются ручные методы выкладки, в составе препрегов они имеют ограниченный срок хранения и требуют специальных условий. При изготовлении деталей сложной геометрии применяется оснастка без возможности автоматизировать процесс формования. Трудоемкость обслуживания и изготовления такой оснастки может составлять более половины трудоемкости изготовления всей детали.

2. Вариантом развития полимерных композиционных материалов является применение термопластичных полимеров в качестве связующих. Особый интерес для авиастроительной отрасли представляют так называемые суперконструкционные полимеры, в частности семейство полиарилкетонов различного строения, например, полиэфирэфиркетон. Данные полимеры имеют отличные от термореактивного связующего свойства:

- высокая ударная вязкость, способствующая повышению трещиностойкости материала готового изделия;
- высокая химическая стойкость ко всей применяемой в авиации «химии»;
- высокая стойкость к внешним воздействующим факторам, в частности стойкость к УФ излучению и низкое влагопоглощение (особенно у полифениленсульфида), что обеспечивает больший ресурс.
- собственно сама «термопластичность» позволяет применить новые способы изготовления, ремонта и дает возможность повторной переработки полученного материала. Но при этом термопласты, в отличие от термореактивных связующих, имеют высокую температуру переработки (до 400 ºС) и на три порядка более высокую вязкость расплава, что налагает определенные требования к оборудованию и технологии изготовления.

3. Одним из перспективных методов изготовления полимерных композиционных материалов с использованием термопластичного связующего является послойное наплавление нити термопласта, армированной углеродным волокном, или 3Д-печать по модифицированной FDM технологии. Послойное наплавление термопластичного композитного материала в перспективе позволяет формировать детали сложной геометрии на специализированном оборудовании без применения сложной оснастки, свойственной при формировании изделий из традиционных полимерных композиционных материалов, и последующей термообработки.

4. Технология 3Д-печати термопластом, армированным непрерывным углеродным волокном, как и FDM процесс имеет ряд «недостатков». В процессе печати нанесенный слой материала находится в расплавленном состоянии и для удержания формы требуется его быстрое охлаждение, что приводит к неполной взаимной диффузии молекул полимера и слабому сцеплению слоев. Так же FDM процесс характеризуется высоким (более 10 %) значением пористости полученного материала, что приводит к сильному снижению физико-механических характеристик получаемого материала, например, значение показателя межслоевого сдвига снижается более чем на 50 %.

5. Высокая пористость, низкие показатели межслоевого сдвига готового материала, высокая температура переработки, высокая вязкость расплава полимера, необходимость достижения равномерной степени кристалличности полимера (для полукристаллических полимеров) требует разработки технических решений и подходов для процесса 3Д-печати для устранения этих ограничений. Реализация данных технических решений и подходов позволит применять технологию 3Д-печати для изготовления ответственных деталей с требуемыми в авиации физико-механическими свойствами.

****

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАЛОЖЕНИЕМ НИЗКОЧАСТОТНОЙ МОДУЛЯЦИИ

Негров Д.А., Путинцев В.Ю.

Омский государственный технический университет, Омск, Россия

putintsev_vit@mail.ru

WARES MANUFACTURE TECHNOLOGY FROM POLIMERIC COMPOSITE MATERIALS WITH IMPOSITION OF LOW FREQUENCY MODULATION

Manufacturing technology of making products from composite materials can be used in the production and manufacture of products from already known or new composite materials used in various industries. The products manufacturing is carried out by pressing in a closed mold with application of ultrasonic influence and amplitude modulation.

As a result of ultrasonic action and the imposition of low-frequency amplitude modulation on the pressed material, the tensile strength increased by an average of 6% and the elasticity module - by 13%. In this case, the relative elongation is reduced by 12%, and the wear rate is 20%. The new method allows significantly to increase the work resource and reliability of products.

Технология изготовления изделий из композиционных материалов может быть использована при производстве и изготовлении изделий из уже известных или новых композиционных материалов применяемых в различных отраслях промышленности. Изготовление изделий проводится прессованием в закрытой пресс-форме с наложением ультразвукового воздействия и одновременной амплитудной модуляцией.

В результате ультразвукового воздействия и наложения низкочастотной амплитудной модуляции, на прессуемый материал, предел прочности в среднем повышается на 6 %, модуль упругости - на 13 %, при этом относительное удлинение снижается на 12 %, а скорость изнашивания на 20 %. Новый способ позволит существенно увеличить ресурс работы и надежность изделий.

Введение. Полимерные композиционные материалы в большинстве своем не подвержены влиянию агрессивных сред, поэтому из них изготавливают различные уплотнения, подшипники скольжения, сальники насосов и компрессоров. Необходимыми механическими и эксплуатационными характеристиками, для изготовления металополимерных пар трения, обладают полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Существующие на сегодняшний день способы изготовления изделий из ПКМ на основе ПТФЭ осуществляют по отработанным и общедоступным методикам, которые заключаются в холодном прессовании, спекании и охлаждении с различной скоростью [1]. Данные способы имеют ряд недостатков, поскольку изделия и заготовки обладают высоким и нестабильным уровнем усадки, а так же невозможностью достичь достаточно плотной упаковки частиц матрицы и наполнителей.

Применение ультразвуковых колебаний с одновременным наложением низкочастотной амплитудной модуляции при прессовании ПКМ, позволяет добиться повышения механических и триботехнических свойств, а так же обеспечить практически нулевую пористость получаемого материала [2].

Цель работы. Повышение механических и триботехнических характеристик композиционного материала за счет ультразвукового прессования с частотой 17 кГц, при амплитуде 16 мкм с одновременным наложением амплитудной модуляции с частотой 50 Гц.

Методика исследования. Объектом исследований является политетрафторэтилен (ПТФЭ) модифицированный нитридом бора в количестве 5 мас. % [3].

Образцы для исследований получали по технологии холодного прессования с ультразвуковым воздействием и наложением одновременной низкочастотной модуляции. Порошкообразный политетрафторэтилен с наполнителем перемешивались в мельнице, с частотой вращения ножей 2800 мин$^{-1}$, до однородного состава. Образцы изготавливались на специально разработанной установке ультразвукового прессования на базе гидравлического пресса. Установка состоит из ультразвукового высокоамплитудного аппарата УЗГ6-М с пьезокерамическим излучателем частотой 17 кГц. Параметры режима: частота - 17 кГц, амплитуда - 16 мкм, низкочастотная модуляция – 50 Гц.

Для получения наилучшего значения показателей механических свойств (предел прочности, модуль упругости), оптимальное время прессования с наложением ультразвуковых волн на материал ПТФЭ модифицированным нитридом бора составило 90 секунд, при давлении прессования 65 МПа с момента начала прессования, т.е. с момента контакта волновода-пуансона с прессуемой смесью.

После прессования образцы подвергались одинаковой термической обработке спеканию при температуре 360 ºС и охлаждению от температуры спекания до 327 °С со скоростью 0,3-0,4 °С/мин, а далее до 20 °С - свободное охлаждение с печью [3].

Предел прочности и относительное удлинение при растяжении исследовались на разрывной машине Zwick Roell BT2. Для испытаний триботехнических свойств изучаемых образцов была применена универсальная машина трения 2168-УМТ работающая по схеме «палец – диск». Пальцы диаметром 5 мм изготавливали из испытуемого материала. Испытание проводились при скорости скольжения 1 м/с и контактном давлении 3 МПа.

Результаты и их обсуждение. Проведенные исследования показывают, что при введении ультразвуковых колебаний частотой 17 кГц и одновременной низкочастотной модуляции (50 Гц) создаются благоприятные условия для взаимного воздействия интенсивных акустических потоков.

В таблицах 1-2 приведены сравнения триботехнических и механических характеристик образцов, изготовленных по известной (ультразвуковое прессование без низкочастотной модуляции), и новой технологии.

Таблица 1. Свойства ПКМ на основе ПТФЭ модифицированного нитридом бора после ультразвукового прессования

Масса, кг	Изменение показателей свойств					
	Предел прочности σ, МПа			Модуль упругости Е, МПа		
	Обработка по известной технологии	Обработка по новой технологии	Увеличение σ, %	Обработка по известной технологии	Обработка по новой технологии	Увеличение Е, %
0.01	19.09	20.32	6.05	258.69	300.02	13.78
0.1	23.56	25.09	6.10	319.38	370.40	13.77
0.15	24.01	25.75	6.75	338.52	392.71	13.80
$\sigma_{ср}$			6.30	$E_{ср}$		13.78

Таблица 2. Свойства ПКМ на основе ПТФЭ модифицированного нитридом бора после ультразвукового прессования

Масса, кг	Изменение показателей свойств					
	Относительное удлинение, δ %			Скорость изнашивания, γ %		
	Обработка по известной технологии	Обработка по новой технологии	Уменьшение δ, %	Обработка по известной технологии	Обработка по новой технологии	Уменьшение γ, %
0.01	187.70	166.81	12.52	0.140	0.117	19.66
0.1	231.73	205.93	12.53	0.124	0.103	20.39
0.15	239.18	214.64	11.43	0.119	0.099	20.20
$\delta_{ср}$			12.16	$\gamma_{ср}$		20.08

Изменение физико-механических свойств ПКМ обусловлено тем, что при воздействии ультразвуковых колебаний с наложенной низкочастотной амплитудной модуляцией существенно снижается сила сцепления (взаимодействия) частиц полимерной композиционной смеси, они легко смещаются относительно друг друга и под давлением прессования достигают значительного сближения до уровня межмолекулярного взаимодействия. Это способствует значительному усилению связей между частицами, которые окончательно стабилизируются при последующей термической обработке (спекании), благодаря чему достигается значительное повышение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ.

Выводы и заключения. Применение новой технологии изготовления полимерных композиционных материалов на основе ПТФЭ модифицированного нитридом бора приводит к повышению предела прочности в среднем на 6 % и модуля упругости на 13 %, скорость изнашивания уменьшается на 20 %, относительное удлинение на 12 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90109

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aderikha V.N., Krasnov A.P. et al.* // Wear. 2014. V. 320. P. 135–142 DOI 10.1016/j.wear.2014.09.004
2. Negrov D.A., Eremin E.N., et al. // J. of Phys. 2019. V. 260. DOI 10.1088/1742-6596/1260/6/062016.
3. *Negrov D.A.* Mechanical and operational properties of boron nitride-modified polytetrafluoroethylene/ AIP Conference Proceedings. V. 2007 P. 040012. DOI 10.1063/1.5051939.

****

ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМОВ УПЛОТНЕНИЯ КАРКАСОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДОМ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Папкова М. В., Магнитский И. В., Тащилов С. В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область Россия

info@kompozit-mv.ru

STUDY OF THE SEALING OF POROUS PREFORM BY THE PYROCARBON: RESULTS AND PERSPECTIVES

Papkova M. V., Magnitsky I. V., Taschilov S. V.

In this study the structure of pyrocarbon matrix in the C/C composites has been investigated. There are some differences in the microstructure of pyrocarbon matrix. This differences were analyzed and some conclusions were made. The main directions of further work on the study of pyrocarbon matrix structure control are also formulated.

На сегодняшний день изучение процессов производства углерод-углеродных материалов (УУКМ), полученных уплотнением пористых каркасов пироуглеродом (ПУ), является весьма актуальной задачей. УУКМ с пироуглеродной матрицей обладают относительно небольшими стоимостью и временем производства, а также необходимыми и во многом выигрышными физико-механическими и химическими характеристиками для их применения в стратегически важных отраслях [1-3].

ПУ – это поликристаллы, образующиеся из газовой фазы при дегидрировании углеводородов на горячей пористой подложке (каркасе) [4]. Структура ПУ, которая непосредственно определяет характеристики получаемого УУКМ, напрямую зависит от параметров процесса его получения, а, следовательно, от механизма его образования. На сегодняшний день перспективными и экспрессными методами анализа структуры ПУ являются микроскопия в поляризованном свете и РФА [5-7].

В настоящей работе проведены исследования структуры ПУ в УУКМ на основе плетенного каркаса и в УУКМ на основе каркаса нового поколения, сравнение микроскопии в поляризованном свете представлено на рисунок 1 и рисунок 2.Установлены отличия в микроструктуре ПУ в двух указанных типах УУКМ и проанализированы возможные причины их наличия. Проведен сравнительный анализ полученных данных с данными, представленными в литературных источниках. Обоснована возможность применения указанных методов анализа структуры ПУ как экспресс–методов. Также сформулированы основные направления дальнейшей работы по изучению процесса формирования и управления микроструктурой пироуглеродной матрицы при уплотнении каркасов нового поколения.



Рисунок 1 – Структура ПУ в УУКМ на основе каркаса нового поколения

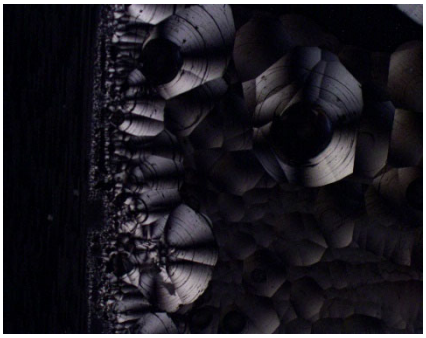


Рисунок 2 – Структура ПУ в УУКМ на основе плетенного каркаса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дегтярь В.Г., Калашников С.Т., Кречка Г.А., Савельев В.Н.* // Конструкции из композиционных материалов. 2013. №2. С.12.
2. *Ильиных Е.Л.* // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. 2005. Т1. С.166.
3. *Гадайчук А.В., Чесноков А.В.* // Авиационно-космическая техника и технология. 2010. №10. С.7.
4. *Morgan P. Carbon Fibers and their Composites.* // Boca Raton: CRC Press 2005. P. 1131
5. *Mingyu Zhang et al.*//Procedia Engineering. 2012. V.27. P.847. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.530.
6. *Vallerot J.-M., Bourrat X.*// Carbon. 2006. V. 44. P. 1565. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.046.
7. *Xia L. et al*. // Materials and Desing. 2016. V.107. P.33. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.017.

****

УДК 666.3-122, 666.3-16

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ MAX-ФАЗ СОСТАВА Ti_3SiC_2 И Ti_3AlC_2

Перевислов С.Н.[1, *], Данилович Д.П.[2], Лысенков А.С.[3]

[1]Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
[2] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
[3]Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук
** perevislov@mail.ru*

SYNTHESIS BY HOT PRESSING OF MAX-PHASES OF COMPOSITION Ti_3SiC_2 AND Ti_3AlC_2

В последнее время большой практический интерес с точки зрения создания материалов для применения в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности вызывают так называемые MAX-материалы. MAX-фазы проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легко подвергаются механической обработке; имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше [1].

Целью работы является синтез и изучение свойств MAX-фаз состава Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 из разных исходных компонентов.

Методика эксперимента

Исходные порошки Ti, Si, Al и TiC измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из твердого сплава в среде изопропилового спирта до размера 0,8–1,0 мкм. Размер частиц порошков определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000. Измельченные порошки и технический углерод в необходимом соотношении перемешивали в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта в течение 5 ч. Суспензии сушили до влажности 5-7 %. Из порошков формовали образцы, которые сушили и спекали. Высокотемпературный синтез осуществляли в печи сопротивления СШВЭ 1,25/25 при температуре 1350 °С в течение 1 ч. Определяли фазовый состав синтезируемых образцов, затем их измельчали, порошки повторно синтезировали в установке горячего прессования модель Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 при температуре 1300 °С, давлении 30 МПа, в течение 15 мин.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с Cu*Kα*-излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH.

Результаты работы

Согласно диаграммы состояния системы Ti–Si–C [2] термодинамически устойчивыми и возможными являются следующие реакции, приводящие к образованию фазы Ti_3SiC_2:

$3Ti + Si(Al) + 2C = Ti_3SiC_2(Ti_3AlC_2)$, (1)

$Ti + Si(Al) + 2TiC = Ti_3SiC_2(Ti_3AlC_2)$. (2)

В таблице 1 приведены результаты высокотемпературного синтеза фазы Ti_3SiC_2 и горячего прессования материалов, полученных из исходных компонентов по реакциям (1) и (2). При меньшей температуре высокотемпературного синтеза компонентов (1300 °С) в соответствии с реакцией 2 максимальное получаемое содержание фазы Ti_3SiC_2 – 72 мас. %. Помимо Ti_3SiC_2 при высокотемпературном синтезе 1350 °С формируется промежуточная фаза Ti_5Si_3. При температуре выше 1200 °С Ti_5Si_3 должна реагировать с TiC и Si с образованием Ti_3SiC_2. В обоих составах, синтезированных по реакции 1, в продуктах высокотемпературного синтеза и даже горячего прессования присутствует фаза $TiSi_2$, которая при температуре выше 1100 °С должна реагировать с образующимся TiC до получения Ti_3SiC_2. Вероятнее всего, выбранных технологических условий синтеза (температура и высокотемпературная выдержка синтеза, температура, давление и время горячего прессования) смеси порошков Ti + Si + C (реакция 1) не достаточно для получения стехиометрического продукта – фазы Ti_3SiC_2. Это может быть объеснено тремя этапами синтеза: синтез фаз Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ при температуре выше 700–800 °С (I этап синтеза), образование TiC при температуре 900–1000 °С (II этап синтеза) и взаимодействие Ti_5Si_3 и $TiSi_2$ с TiC и Si при температуре выше 1000–1200 °С с образованием фазы Ti_3SiC_2 (III этап синтеза). Отсюда следует, что для получения однофазного продукта (Ti_3SiC_2) наиболее предпочтительным является синтез из компонентов Ti + Si + TiC, ограниченный двумя этапами, что также подтверждается в работах [3]. Напротив, увеличение температуры синтеза приводит к росту зерен фазы Ti_3SiC_2 и ослаблению прочности материала [3].

Микроструктура материала Ti_3SiC_2 состоит в основном из пластинчатых зерен (рис. 1), размер которых регулируется температурой и временем горячего прессования.

Таблица 1. Результаты синтеза фаз Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2

Состав исходных компонентов	Соотношение компонентов Ti:Si:C или Ti:Al:C	Высокотемпературный синтез		Горячее прессование	
		Содержание Ti_3SiC_2 или Ti_3AlC_2, мас. %	Плотность, %	Содержание Ti_3SiC_2 или Ti_3AlC_2, мас. %	Плотность, %
Ti + Si + C	3:1,5:2	86	81,6	90	97,6
	3:1,2:1,8	89	82,0	94	98,2
Ti + Si + TiC	3:1:2	89	81,7	95	98,0
	3:1,1:2	93	83,5	97	98,3
	3:1,2:1,8	96	82,8	98	99,1
Ti + Al + C	3:1,1:1,8	97	88,3	100	99,2
Ti + Al + TiC	3:1:2	95	87,9	99	98,7
	3:1,2:1,8	98	88,6	100	99,4

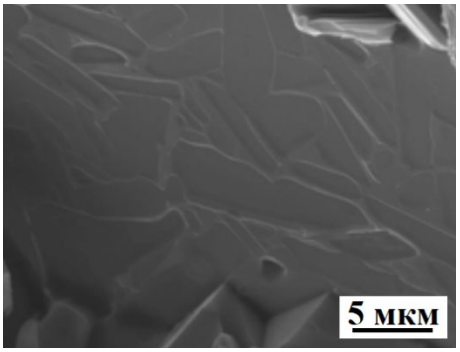


Рис. 1. Микроструктура материала Ti_3SiC_2, полученного горячим прессованием

Аналогичным методом высокотемпературного спекания с последующим горячим прессованием синтезирована еще одна MAX-фаза – Ti_3AlC_2. Параметры синтеза, при условии различных комбинаций исходных компонентов, и свойства синтезированных и спеченных материалов приведены в таблице 1. Получение однофазного продукта Ti_3AlC_2 осуществляется при использовании исходных компонентов Ti, Al, C и Ti, Al, TiC в соотношении 3:1,1:1,8 при температуре спекания 1350 °C, 1 ч с последующим уплотнением методом горячего прессования при 1300 °C, 30 МПа, 15 мин.

В процессе спекания при разных технологических режимах синтеза в продуктах присутствуют различные промежуточные фазы: Ti_3Al, TiAl, Ti_3AlC и Ti_2AlC. Интересным является факт, что однофазный продукт (Ti_3AlC_2) получается при синтезе из индивидуальных компонентов Ti, Al, C (таблица 2), в то время как при синтезе фазы Ti_3SiC_2 из элементарных порошков всегда остаются промежуточные фазы (таблица 1). Это может быть связано с большей реакционной способностью как порошков Ti, Al, C так и образуемых ими промежуточных соединений [4].

Выводы

Материалы Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 получены методом высокотемпературного синтеза с последующим горячим прессованием. Наиболее однофазный материал получается из смеси исходных компонентов Ti + Si(Al) + TiC. Плотность материалов Ti_3SiC_2 достигает 99,1 %, при содержании основной фазы 98 %. Плотность материалов Ti_3AlC_2 достигает 99,4 %, при содержании основной фазы ≈ 100 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barsoum M.*, The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem., 2000, N. 28, P. 201–281.

2. *Viala J.C., Peillon N., Bosselet F., Bouix J.* Phase equilibria at 1000 °C in the Al–C–Si–Ti quaternary system: an experimental approach // Mater. Sci. Eng. A., 1997, V. 229, N. 1–2, P. 95–113.

3. *Sun Z., Hashimoto H., Tian W., Zou Y.* Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2010, V. 7, N. 6, P. 704–718.

4. *Zou Y., Sun Z.M., Hashimoto H., Tada S.* Synthesis of high-purity polycrystalline Ti_3AlC_2 through pulse discharge sintering Ti/Al/TiC powders // J. Alloys Compd. 2008, V. 456, N. 1–2, P. 456–460.

****

УДК

ОБЩАЯ КВАЛИФИКАЦИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ МПК СПЛАВА ВТ6 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО СПЛАВЛЕНИЯ (СЭЛС)

Заводов С.А.[1], Федосеев Д.В.[2], Поляков С.А.[3]

ПАО «ОДК-Сатурн», Рыбинск, Россия

[1]sergey.zavodov@uec-saturn.ru

[2]denis.fedoseev@uec-saturn.ru

[3]sergey.polyakov@uec-saturn.ru

THE GENERAL QUALIFICATION OF A MATERIAL FROM SYNTHESIZED POWDER MADE FROM ALLOY VT6 FOR MANUFACTURING OF DETAILS OF GTE BY A METHOD OF ELECTRON BEAM MELTING (EBM)

Zavodov S.A., Fedoseev D.V., Polyakov S.A.

Разработки конструктивных решений и технологических процессов в производстве ГТД в промышленности показали, что повышение технологичности конструкций, коэффициента использования металла, снижение трудоемкости и энергоемкости изделий возможны путем внедрения деталей, изготовленных методами аддитивных технологий. Именно поэтому внедрение и использование данной технологии является одной из приоритетных задач в обозримом будущем [1].

В данной работе рассмотрены и изучены преимущества и возможности применения аддитивной технологии селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС) для изготовления деталей ГТД из синтезированной металлопорошковой композиции (МПК) из титанового сплава ВТ6. Внедрение данной аддитивной технологии на предприятии ПАО «ОДК-Сатурн» проходило в несколько этапов.

Предварительно был проведен сравнительный анализ технологий синтеза деталей для оценки преимуществ метода СЭЛС перед другим методом синтеза деталей из порошков на основе титана – селективным лазерным сплавлением (СЛС). При сравнении методов оценивались такие параметры, как структура синтезированного материала, предварительная температура нагрева платформы построения, гранулометрический состав гранул МПК, защитная атмосфера внутри рабочей камеры, скорость сканирования лучом и др.

Было выбрано соответствующее оборудование для 3D-печати, проведено комплексное исследование МПК зарубежных ведущих фирм-производителей для технологий электронно-лучевого сплавления (Carpenter, Arcam [2], Tekna и т.д.) полученных различными технологиями: газовая атомизация, PREP. Результатами этой комплексной работы стали выработанные требования к МПК, формализованные в ТЗ на МПК ВТ6 для СЭЛС, параметры синтеза и термической постобработки.

По разработанному ТЗ на МПК ВТ6, были получены опытные партии МПК от различных отечественных производителей, и проведены их комплексные исследования, результатом которых стали формализованные технические условия (ТУ) на порошковый материал из титанового сплава марки ВТ6 для технологии СЭЛС.

Итогом работы стала общая квалификация синтезированного материала ВТ6 разработки ПАО «ОДК-Сатурн» с внесением в перечень-ограничитель ФГУП «ВИАМ». Также, анализируя результаты испытаний, проведенных в ФГУП «ВИАМ», можно прийти к выводу, что образцы из материала ВТ6, изготовленные методом СЭЛС по своим механическим характеристикам сопоставимы с материалом, полученным обработкой давлением, и превосходят аналогичный литой материал.

Была подведена статистика потребления МПК ВТ6, указана номенклатура деталей сборочных единиц на основе данного сплава в ПАО «ОДК-Сатурн». Дополнительно были рассмотрены дальнейшие перспективы развития материалов на основе титана в аддитивных технологиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аддитивные технологии. Основные направления развития [Электронный ресурс] URL: https://edunano.ru/iblock/eNano_presentation _Merkushev.pdf Опубликовано 2015 г. Дата обращения 12.01.2020.

2. Ti6Al4V Titanium Alloy [Электронный ресурс] URL: https://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf Опубликовано 2012 г. Дата обращения 12.01.2020.

****

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ОБРАТНОГО ПЕРЕСЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ПЕРЕКРЕСТНО АРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

Попов А.Г., Савельев Д.И.

Государственный научный центр РФ ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина, Обнинск, Россия

ag-popov@yandex.ru

DETERMINATION OF MODERN UNIDIRECTIONAL CARBON FIBER-REINFORCED PLASTICS COMPRESSION STRENGTH TESTING ON THE BASIS OF THE METHOD THE BACK-OUT FACTORS OF TESTS CROSS-PLY LAMINATE

Popov A.G., Savelyev D.I.

The compression testing of unidirectional composite materials is one of the most difficult to perform despite many recent developments in test methods. The use of back-out factor allows the strength of 0° unidirectional lamina to be calculated from cross-ply laminate strength using classical laminate theory.

Since strength calculation involves the failure of 0° unidirectional plies, it is natural that failure theory be used with the back-out factor approach to obtain the failure strength of the 0° unidirectional lamina.

Для большинства авиационных конструкций сжимающие напряжения оказывают существенное влияние на несущую способность и могут быть причиной их разрушения. Не случайно, значения прочности и модуля упругости материала при сжатии, как правило, включены в техническую документацию в качестве показателей качества изготовления современных композиционных конструкций, а на стадии проектирования композиционных конструкций необходимы достоверные прочностные и упругие свойства монослоя. Однако в процессе экспериментального определения прочностных характеристик при осевом сжатии композиционных материалов, в том числе современных высокопрочных и высокомодульных углепластиков, возникают существенные проблемы. Анизотропия свойств и высокая чувствительность к концентраторам напряжений углепластиков порождают ряд принципиальных трудностей, а создание однородного напряженно-деформированного состояния в рабочей части образца – часто является трудно выполнимой задачей. Эти трудности возрастают с повышением степени анизотропии материала, то есть в наибольшей степени они проявляются при испытаниях образцов из однонаправленных углепластиков.

В ряде работ [1,2,3] в качестве альтернативы экспериментального определения прочности однонаправленных углепластиков предложено использовать данные испытаний перекрестно-армированных слоистых материалов с последующим вычислением свойств однонаправленного слоя на основе классической теории композитов (метод обратного пересчета или the back-out factors).

Можно указать несколько причин в пользу такого подхода. В первую очередь, это связано с отсутствием преждевременного продольного растрескивания связующего, характерного при нагружении однонаправленных композитов. Во-вторых, при испытании армированных пластиков наблюдается меньший разброс данных, обусловленный меньшей чувствительностью образцов к производственным дефектам при выкладке и порезке образцов. Наконец, слоистые композиты, применяемые в различных конструкциях, имеют сложную схему армирования, где слои, выложенные в одном направлении, соседствуют со слоями, расположенными под другими углами. В таком случае результаты испытаний армированных композитов более репрезентативны, поскольку деформированное состояние слоев, которые соседствуют со слоями, ориентированными под другими углами, отличается от слоев с одинаково ориентированными слоями.

В данной работе исследовалась прочность при сжатии однонаправленных и ортогонально-армированных углепластиков, изготовленных из различных современных препрегов. В частности, использовались препреги марки HexPly M21 фирмы «Hexcel», а также препреги П-4УТ-4510 на основе углеродных тканей фирмы «Porcher Industries» и связующего ЭНФБ.

Определение прочностных и упругих характеристик углепластиков выполнялось в соответствии с различными, наиболее часто применяемыми в отечественной и зарубежной практике стандартами, в том числе ГОСТ 25.602, EN2850, ASTM D 3410 и ASTM D 6641.

На основании полученных экспериментальных данных образцов из препрегов с укладкой слоев $[90,0°]_s$ производился расчет прочности монослоя [3]:

$$\sigma_{-11} = CPF \times \sigma_{xx} \ , \qquad (1)$$

где коэффициент пересчета CPF:

$$CPF = \frac{E_{11}\left(\frac{E_{11}+E_{22}}{2}\right)-(\nu_{12}E_{22})^2}{\frac{(E_{11}+E_{22})^2}{4}-(\nu_{12}E_{22})^2} \qquad (2)$$

В результате проведенной работы получены результаты прочностных и упругих характеристик различных углепластиков при сжатии образцов по различным стандартам. Показано, что выбор стандарта испытаний, то есть способа нагружения, геометрии образца и других факторов может оказывать существенное влияние на величину прочности и модуля упругости.

Результаты испытаний сравнивались с паспортными характеристиками материала образцов (рисунок 1). Следует отметить, что прочность однонаправленного композита, полученная на основе проведенных испытаний ортогонально-армированных углепластиков, соответствовали паспортным значениям углепластиков. В то же время результаты непосредственных испытаний при сжатии образцов с однонаправленной укладкой слоев далеко не всегда согласовывались с паспортными характеристиками.

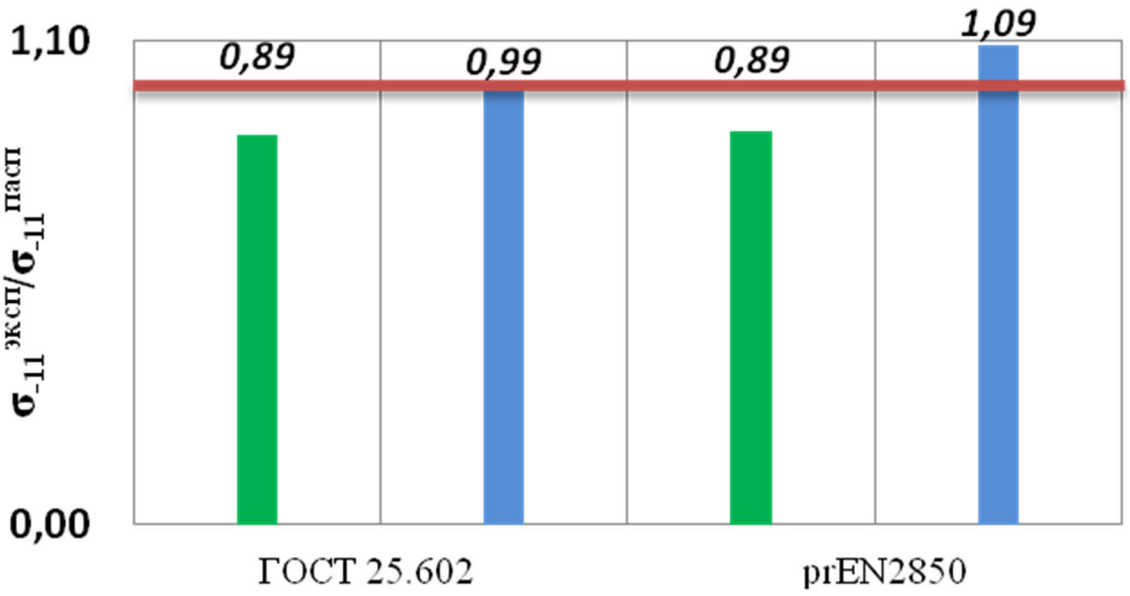


Рисунок 1 - Степень реализации прочности относительно паспортного значения
– относительная прочность по результатам испытаний однонаправленных образцов;
– относительная прочность, вычисленная по результатам испытаний ортогонально-армированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Composite Materials Handbook – 17 (CMH-17). Polymer Matrix Composites, V. 1 // Guidelines for Characterization of Structural Materials. 2002.

2. *Adams D.F.* Testing cross-ply vs unidirectional composites. // High Performance Composites, 2006.

3. Разработка нормативной документации по квалификации конструкционных композиционных материалов. Отчёт НИОКР, Инв. № 5765. ФГУП «ЦАГИ». 2010.

****

РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕРХНОСТНО-ОБЪЁМНОГО РАЗРУШЕНИЯ УУКМ С УЧЁТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ МАТЕРИАЛА

Прасолов Д. Ю., Аникин А. В., Волков Н. Н., Волкова Л. И., Цацуев С. М.
Исследовательский центр имени М. В. Келдыша, Москва, Россия
dmitrii.prasolov@gmail.com

COMPUTATIONAL AND EXPERIMENTAL RESEARCH FOR THE HIGH-TEMPERATURE SURFACE AND VOLUMETRIC DESTRUCTION OF CARBON-CARBON COMPOSITES WITH TAKING MATERIAL GAS PERMEABILITY CHANGE INTO ACCOUNT

The aims of this research are to find the initial gas permeability of two carbon-carbon model radiation-cooling nozzles by means of comparison between the results obtained by the computational and physical experiments and to find the initial gas permeability that does not significantly influence the process of carbon-carbon material destruction. A satisfying accordance between the computational and experimental data leads to the opinion that gas infiltration affects the process of material destruction significantly, turning it to be surface-volumetric.

Среди различных термохимических процессов, происходящих на поверхности УУКМ в ходе его высокотемпературного разрушения потоком продуктов сгорания, существенную роль играет нестационарная фильтрация химически активных газов с последующим объёмным уносом УУКМ, увеличением газопроницаемости материала и интенсификацией теплообмена материала со средой.

Учёт нестационарности этих процессов позволяет более точно определить тепловое состояние теплозащитного элемента из УУКМ, его изменение толщины и массы, а также предъявить более точные ограничения к исходной газопроницаемости материала, обеспечивающей её незначительное влияние на процессы его разрушения.

Целью работы являлось определение исходной газопроницаемости двух модельных насадков радиационного охлаждения из УУКМ проведением двух серий расчётов при различных величинах газопроницаемости и сравнением полученных толщин уносов насадков с экспериментальными данными и определение таких величин газопроницаемости, обеспечивающих пренебрежимо малое влияние процессов инфильтрации на тепловое состояние насадка в ходе длительных испытаний (500 – 800с).

Гипотеза данного исследования заключается в том, что в ходе длительных испытаний вследствие термохимического разрушения материала его газопроницаемость увеличивается на порядки, что меняет характер его разрушения с поверхностного на поверхностно-объёмный и существенным образом влияет на его тепловое состояние.

Расчёты были проведены при помощи пакета прикладных программ NASADOK [1], дополненного методикой для описания процессов инфильтрации газа, в качестве экспериментальных данных были взяты серии экспериментов с двумя насадками. Насадок 1 был подвержен испытаниям суммарной длительностью около 840с при среднем уровне его наружной температуры 1300К. Насадок 2 был подвержен испытаниям суммарной длительностью около 570с при среднем уровне температуры внешней поверхности насадка 1300К.

Проведённые расчёты позволили определить газопроницаемость материалов в местах повышенного уноса насадков. Также были определены максимальные значения газопроницаемости насадков, при которых не оказывается никакого существенного влияния на тепловое состояние насадка и его унос, то есть процесс разрушения насадка является исключительно поверхностным.

Таким образом, удовлетворительное согласование расчётных и экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о существовании газопроницаемости и её существенного влияния на тепловое состояние материала и характер механизма его разрушения.

Данная работа выполнена в рамках ФЦП «Федеральная космическая программа России на 2016 – 2025гг.».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волков Н.Н., Миронов В.В., Волков И.Н., Волкова Л.И., Гурина И.Н.* Пакет прикладных программ для расчета течения, теплообмена и теплового состояния сопловых насадков из углеродных композиционных материалов. (NASADOK). Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. №2008610358. Москва. 2008.

****

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ WC-AG-N

Романов Д.А., Московский С.В., Соснин К.В., Филяков А.Д., Протопопов Е.В., Громов В.Е.

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

romanov_da@physics.sibsiu.ru

PHASE COMPOSITION OF ELECTROEROSION RESISTANT COATINGS OF THE WC-AG-N SYSTEM

Покрытия системы WC-Ag-N были получены в два этапа. На первом этапе покрытия на основе монокарбида вольфрама и серебра были нанесены на медные электрические контакты методом электровзрывного напыления. На втором этапе была проведена в едином технологическом цикле электронно-пучковая обработка покрытий, совмещенная с азотированием. В настоящее время детали режимов не разглашаются в целях обеспечения патентной чистоты.

Полученные покрытия исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ARLX'TRA. После электровзрывного напыления фазовый состав покрытий представлен двумя фазами, – Ag и WC. В результате изменения параметров напыления коллективом ученых были получены различные количественные соотношения этих фаз в покрытии. В таблице переедены некоторые из полученных вариантов. Возможность получения различного соотношения фаз в покрытиях позволит использовать их для различных марок электрических контактов.

Таблица. Фазовый состав покрытий после электровзрывного напыления

Режим напыления	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %
1	Ag	40
	WC	60
2	Ag	43
	WC	57
3	Ag	45
	WC	55
4	Ag	48
	WC	52
5	Ag	50
	WC	50
6	Ag	55
	WC	45
7	Ag	60
	WC	40
8	Ag	65
	WC	35
9	Ag	70
	WC	30
10	Ag	75
	WC	25
11	Ag	80
	WC	20
12	Ag	85
	WC	15
13	Ag	88
	WC	12
14	Ag	90
	WC	10

После проведения электронно-пучковой обработки покрытий, совмещенной с азотированием, в фазовом составе кроме Ag и WC удалось установить формирование фазы WN. Содержание фазы WN можно изменять в зависимости от режимов азотирования и электронно-пучковой обработки.

Мононитрид вольфрама WN обладает высокой твердостью и хорошей электропроводностью. Формирование этой фазы в покрытии, вероятно, приведет к увеличению электроэрозионной стойкости и износостойкости формируемых покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-486.2020.8, а также исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00044.

****

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

Русаков Д.Ю., Чернушин В.А., Курятин А.А.

Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», Обнинск, Россия

rusakovdyu@technologiya.ru

FEATURES OF THE RESEARCH OF STRUCTURE AND ASSESSMENT OF QUALITY OF COMPOSITE MATERIALS BY METHODS OF NONDESTRUCTIVE TESTING

Rusakov D.Y., Chernushin V.A., Kuryatin A.A.

In paper has been discussed features and problems of non-destructive testing (NDT) of composite materials with big inside quantity of pores. Solutions for issues of NDT of this materials has been proposed.

В современном производстве изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) остро стоит вопрос оценки [1] уровня пористости и неразрушающего контроля (НК) в готовых конструкциях из материалов с высоким содержанием пор (более 2%). Также наблюдается общая тенденция усложнения геометрии деталей, выпускаемых для ракетно-космической и авиационной отраслей.

В силу особенностей физических свойств ПКМ, усложнение геометрии конструкций неминуемо приводит к появлению зон с повышенным содержанием пор, наличие которых затрудняет процесс обнаружения дефектов, регламентированных конструкторской документацией на изделие. В данной работе проведено комплексное исследование влияния пористости изделий из ПКМ на результаты НК различными методами.

Существуют методы косвенной оценки пористости ПКМ, такие как: гелиевая пикнометрия, метод выжигания, метод микроскопии срезов и др. Однако данные методы применимы лишь для небольших образцов и совершенно неприменимы для готовых деталей. Задачу объективной оценки пористости в изделиях они не решают.

На рисунке 1 представлены А и В- сканы образца, имеющего выраженную локальную пористость (распределенную в одном или нескольких близлежащих слоях), полученные при НК ультразвуковым (УЗ) эхо-импульсным методом с помощью дефектоскопа УДЛ-2М с лазерным возбуждением ультразвука.

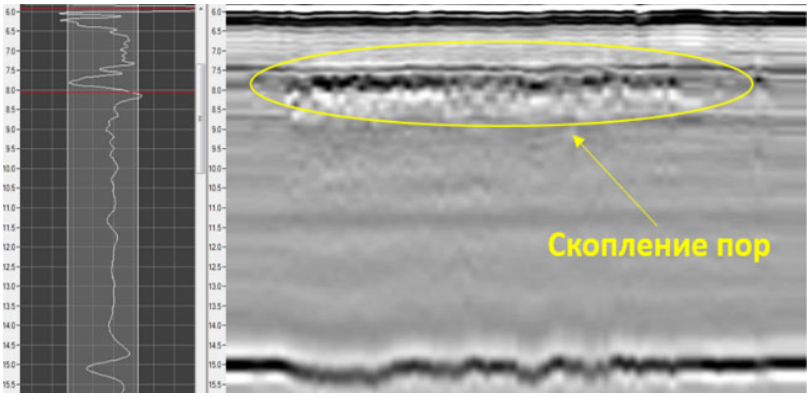


Рис. 2 А и В-сканы зоны с повышенным содержанием пор.

На основании В-скана можно сделать вывод, что крупное скопление пор, расположенных в одном слое или близко расположенных слоях ПКМ, может быть ошибочно идентифицировано при НК одноэлементным УЗ преобразователем, как расслоение, что приведёт к перебраковке. Зачастую, в подобных зонах на частотах более 1,5 МГц наблюдается полное затухание УЗ-сигнала. Таким образом, контроль подобных материалов эхо-импульсным УЗ методом возможен лишь на низких частотах, что влечет за собой снижение чувствительности контроля и значительное увеличение мёртвой зоны преобразователя (увеличение размера неконтролируемых приповерхностных зон).

Исследование структуры ПКМ методами рентгеновской томографии даёт наиболее полное представление об объёмном содержании пор, их размере и глубине залегания, но обладает существенными недостатками – высокой стоимостью контроля и ограниченными габаритами объекта контроля. На рисунке 2 изображена томограмма образца с повышенным содержанием пор.

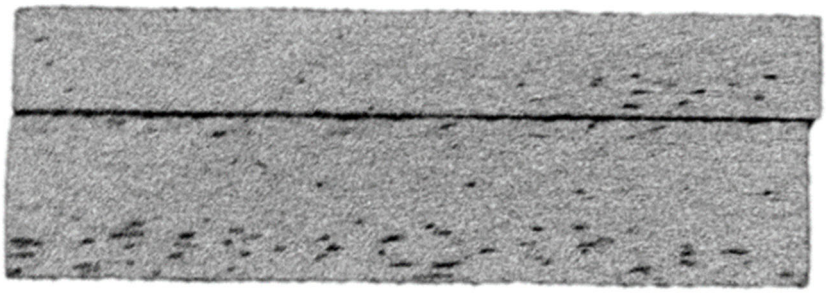


Рис. 2 Томограмма образца из ПКМ с повышенным содержанием пор.

По томограмме видно, что пористость ПКМ фактически является большим количеством расслоений крайне малой площади и залегающих в разных слоях материала. Средняя протяженность таких расслоений – скоплений пор порядка 1,5-2 мм, а раскрытие ~0,05мм.

Указанные выше скопления пор вносят искажения и при НК деталей из ПКМ УЗ теневым методом. На рисунке 3 изображен С-скан образца, имеющего 6 искусственных имитаторов дефектов (красные пиксели), а также повышенную пористость (точки темно-серого цвета).

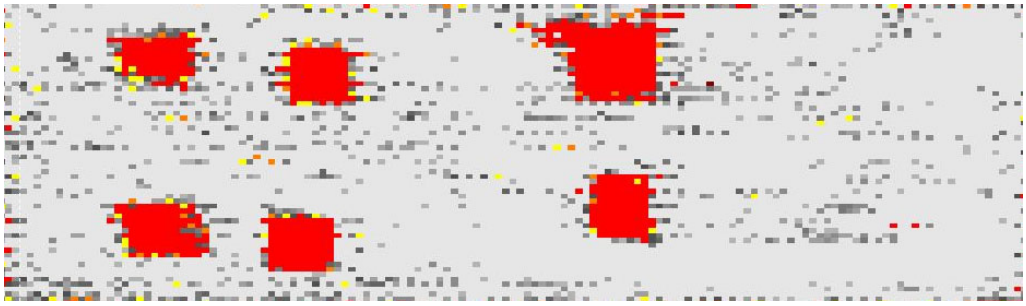


Рис. 3. С-скан образца с искусственными имитаторами дефектов и повышенным содержанием пор.

При автоматизированном контроле негативное влияние пористости возможно минимизировать, подобрав оптимальные настройки оборудования. При ручном контроле подобных участков необходимо обеспечить плотное прилегание преобразователей к объекту контроля (ОК), а также использовать значительное усиление сигнала. В то время, как обеспечение прилегания датчиков к ОК в регулярных (плоских) зонах вопросов не вызывает, обеспечение прилегания в криволинейных радиусных зонах (зонах изгибов) ОК является сложной задачей.

Для НК описанных выше зон авторами были разработаны [2] специальные преобразователи (рис.4) для проведения НК УЗ теневым методом. Главной особенностью датчиков являются профилированные накладки, изготовленные из силикона, имеющего высокий показатель скорости распространения УЗ.

При проведении контроля преобразователи ориентируются с поворотом в 90° друг относительно друга, таким образом излучающий датчик имеет максимальный контакт с внутренней поверхностью радиусной зоны, а принимающий имеет малое пятно контакта с внешней, что обеспечивает высокую точность определения границ дефектов. Применение указанных преобразователей для НК регулярных зон нецелесообразно, в силу меньшей, по сравнению с контролем при помощи датчиков с плоскими накладками, производительностью контроля.



Рис. 4 Общий вид преобразователей для УЗК криволинейных зон.

Таким образом, оценка качества ПКМ с высоким содержанием пор требует комплексного подхода с применением современных средств НК. Пористость ПКМ с физической точки зрения имеет существенные отличия от пористости в металлических материалах. Повышенное содержание пор, как правило, не является браковочным параметром для конструкций из ПКМ, однако может являться причиной возникновения эксплуатационных дефектов в будущем. Для более детального исследования и понимания степени влияния зон пористости на надежность деталей из ПКМ, помимо исследований методами НК, необходимо проведение циклических прочностных испытаний образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin L., Luo M., Tian H.T., Li X.M., Guo G. P.* Experimental investigation on porosity of carbon fiber-reinforced composite using ultrasonic attenuation coefficient. 17th World Conference on Nondestructive Testing. Shanghai. 2008.

2. *Русаков Д.Ю., Чернушин В.А., Курятин А.А.* Неразрушающий контроль изгибных зон конструкций из полимерных композиционных материалов с высоким затуханием ультразвука. // Радиоэлектроника, Электротехника И Энергетика: Двадцать шестая Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. Москва. 2020. С. 288.

****

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В ОБЛАСТИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Сентюрина Ж. А.

Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

ACTUAL DIRECTIONS OF MATERIAL SCIENCES DEVELOPMENT IN THE FIELD OF ADDITIVE TECHNOLOGIES

Sentyurina Zh. A.

Recent advances in additive manufacturing on different types of materials are presented and reviewed. Special attention is paid to the microstructures and properties additive products, as well as the influence of subsequent heat treatment operations on the evolution of material characteristics. The paper also presents the development trends of additive technologies in the field of new materials such as intermetallic alloys, high entropy alloys and refractory materials.

На протяжении последнего десятилетия происходило активное развитие аддитивных технологий, основанных на послойном сплавлении/спекании порошкового материала или проволоки высокоэнергетическим источником (лазер, электронный луч, плазма и др.). Высокий интерес к аддитивным технологиям обусловлен рядом преимуществ перед стандартными методами производства, в том числе возможностью реализации принципиально новых подходов к проектированию изделий за счет использования топологической оптимизации и бионического дизайна, повышением коэффициента использования материала, сокращением отходов производства за счет минимизации этапа механической обработки изделия, сокращением временного цикла «проект-изделие» и некоторыми другими факторами. К важными достижениям последних лет можно отнести установление единой международной стандартизованной классификации и терминологии аддитивных технологий, а также существенное расширение спектра используемых материалов. Среди основных классов материалов можно выделить полимерные материалы и композиты на их основе, металлические материалы, металломатричные композиты и керамические материалы. Целью настоящей работы являлась систематизация мирового опыта в области последних достижений аддитивной промышленности применительно к металлическим материалам и выявление тенденций развития материаловедения на основании анализа научной литературы и патентной документации за последние пять лет.

В докладе будут представлены обобщенные результаты исследований в области разработки различных технологий аддитивного производства для стандартных материалов, в том числе алюминиевых и титановых сплавов, сталей и никелевых жаропрочных сплавов. Стоит отметить, что в области данных материалов акцент материаловедческих исследований сместился с разработки режимов и исследования материалов в «выращенном» состоянии на разработку режимов и исследование влияния различных вариантов ГИП и термической обработки на микроструктуру и механические характеристики аддитивной продукции. Это обусловлено структурными особенностями аддитивных материалов, связанными со спецификой послойного синтеза. Так, в результате высоких температурных градиентов и скоростей охлаждения материалы, полученные методами аддитивных технологий, кристаллизуются в метастабильном состоянии и характеризуются сильными термическими напряжениями. Кроме того, в структуре материалов могут присутствовать дефекты в виде микропор и микротрещин, которые негативно отражаются на механических свойствах материалов и служебных характеристиках изделий. Другой важной структурной особенностью аддитивных материалов является формирование столбчатых макрозерен, ориентированных в направлении преимущественного теплоотвода (вдоль оси Z), что приводит к анизотропии механических характеристик аддитивных изделий. Для устранения перечисленных выше эффектов используются различные операции термической пост-обработки, в том числе, отжиг для снятия термических напряжений, ГИП для устранения структурных дефектов и термическую обработку для придания материалам стабильных эксплуатационных характеристик.

Помимо стандартных материалов, в докладе будет проведен анализ направлений исследований в области разработки новых перспективных материалов, в том числе интерметаллидных сплавов, высокоэнтропийных сплавов и сплавов на основе тугоплавких металлов (Nb, Mo, W). В данной области большое внимание уделяется разработке и оптимизации составов материалов, проведению параметрических исследований и разработке режимов аддитивного производства, а также аттестации фазового состава, микроструктуры и свойств полученных материалов.

****

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ПРОСТРАНСТВЕННО АРМИРОВАННЫХ УУКМ

Симачко А. И., Магнитский И. В.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

WAYS TO INCREASE MACHINING MANUFACTURABILITY OF DETAILS MADE OF SPATIALLY REINFORCED C/C COMPOSITES

Simachko A. I., Magnitsky I. V.

In this paper, the problem of reduced manufacturability of spatially reinforced c/c composites machining, is considered. The alleged causes of this effect are described. The effects of the individual stages of the process of compaction of the material on the manufacturability of its machining, as well as the recommendations for its improvement are presented.

Одним из наиболее распространенных типов пространственно-армированных, теплоэрозионностойких УУКМ, которые находит основное применение в качестве конструкционного материала термонагруженных деталей и узлов изделий перспективных ЛА, является материал на основе стержневого армирующего каркаса со схемами армирования 3Д или 4ДЛ и углеродной матрицей, сформированной по жидкофазной технологии уплотнения армирующей стержневой преформы. Посредством чередования процессов пропитки высокоуглеродистым связующим и термообработки в инертной атмосфере заготовка материала насыщается углеродной матрицей. При этом достигаются значения конструкционной кажущейся плотности (около 1.9 г/см^3) заготовок УУКМ.

В силу многостадийности жидкофазного процесса формирования углеродной матрицы, различных механизмов матрицеобразования на начальных и последующих этапах уплотнения ввиду отличий в режимах [1], а также относительно крупной структурной ячейки УУКМ на основе армирующего каркаса данного типа, в углеродной матрице на мезоуровне формируются объемы кокса различных структур – изотропной и мозаичной [2]. Причем, стоит отметить, что кокс мозаичной структуры преимущественно формируется в виде прослоек между объемами изотропного кокса. В силу различия прочностных и теплофизических характеристик, в т. ч. ТКЛР, коксов данных структур, при проведении высокотемпературной обработки заготовок происходит образование структурных дефектов в объеме матрицы – трещин, локализующихся в объемах кокса мозаичной структуры. Данные дефекты в совокупности с неоднородностями, возникающими на границе раздела волокно/матрица также в силу различий в термомеханическом поведении компонентов при нагреве, накапливаемые в процессе многостадийного жидкофазного формирования матрицы УУКМ, предположительно обусловливают эффект «выкрашивания» материала при механической обработке [3], что приводит к снижению технологичности механической обработки материала.

В данной работе проведена сравнительная оценка эффективности предлагаемых методов устранения данного эффекта, заключающихся в проведении дополнительных процессов уплотнения материала заготовок УУКМ с выраженным проявлением выкрашивания высокоуглеродистыми прекурсорами различного состава, в том числе специальными пропиточными прекурсорами каменноугольной природы с улучшенными матрицеобразующими характеристиками. Приведены результаты сравнительного анализа микроструктуры и физико-механических характеристик исследуемого УУКМ до и после экспериментального уплотнения, а также оценка технологичности при механической обработке по качеству получаемых механической обработкой острых кромок на деталях их УУКМ и структуре материала на них. Показаны эффекты отдельных стадий процесса уплотнения материала на технологичность его механической обработки, приведены рекомендации по ее повышению.

Результаты исследования могут быть использованы при опытно-технологических работах по внедрению изделий сложной формы из УУКМ в образцы современной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антанович А.А., Колесников С.А. //*Ж., Перспективные материалы и технологии. 2017. Т. 1. С. 203.

2. *Eilertsen J.L., Rrvik S., Foosns T., Oye H.A. //* J. Carbon. 1996. V. 34. № 3. P. 375.

3. *Чупов М.Ю. //* М. Сборник статей по материалам участников VII Ежегодной научной конференции аспирантов «МГОТУ». 2016. С. 646.

****

«

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ДО 1100 ^{O}C И РЕСУРСОМ ДО 1000 ЧАСОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Тимофеев П. А., Тимофеев И. А., Яговкина А. Н.

Акционерное общество «Композит», Королёв, Россия

pa.timofeev@gmail.com

EXPERIENCE OF DEVELOPMENT AND WAYS OF PROPERTIES INCREASE FOR CMC WITH OPERATION TEMPERATURE UP TO 1100 ^{O}C AND TIME OF EXPOSITION UP TO 1000 H FOR GAS TURBINE ENGINES APPLICATION

This article presents the results of a review of the world experience in manufacturing composite materials for hot parts of gas turbine engines with a working temperature of up to 1100 °C and a service life of up to 1000 hours. Various material formulations are discussed, including the rationality of using composite materials of the ceramic-ceramic class for objects with a short service interval (500 hours). The matrix material formulations are considered in the manufacture of a composite with a non-oxidation-resistant reinforcing phase. A fairly cheap method of manufacturing a composite of the C/SiBC formulation and the results of fire tests in conditions that simulate full-scale ones are presented. It is shown that the Si-B-C matrix is able to successfully resist the oxidative flow for several hours. To ensure guaranteed operation throughout the entire service interval, the method needs to be refined and the recipe optimized, which will be carried out at future stages of research.

Развитие газотурбинной и ракетной техники неразрывно связано с разработкой и внедрением новых композиционных материалов (КМ). Благодаря высоким прочности и окислительной стойкости перспективны КМ с керамической матрицей - керамоматричные композиционные материалы (ККМ). При этом, в силу специфических условий эксплуатации газотурбинной техники, либо армирующий наполнитель ККМ должен обладать стойкостью к высоким температурам, окислительным эрозионным потокам и термоциклическим нагрузкам, либо матрица должна иметь такую рецептуру, которая обеспечивает блокировку доступа окислителя к армирующим волокнам даже в случае появления микротрещин в материале, вызванных, в том числе, термоциклическими нагрузками. Применение неметаллических композиционных материалов не только позволит повысить рабочую температуру горячей части двигателя, но также упростить конструкцию за счет отсутствия необходимости принудительного охлаждения элементов конструкции и снизить общую массу изделия.

В работе представлены результаты обзора мирового опыта изготовления КМ для горячих деталей газотурбинных двигателей с температурой работы до 1100 °C и ресурсом до 1000 часов. Обсуждаются различные рецептуры материалов, в том числе рациональность использования композиционных материалов класса керамика-керамика для объектов с небольшим межсервисным интервалом (500 часов). Рассматриваются рецептуры матричного материала при изготовлении композита с не стойкой к окислению армирующей фазой. Окисляемость наполнителя является значимой проблемой при попытке изготовления КМ с большим ресурсом, который эксплуатируется в режиме «нагрев-охлаждение». Традиционная карбидокремниевая матрица в данном случае не является стойкой к термоциклическим нагружениям. Термоцикличность приводит к зарождению и развитию микротрещин в структуре хрупкой керамической матрицы. Введение борсодержащей фазы в матричную структуру обеспечит работоспособность КМ благодаря образованию оксида бора [1, 2].

В работе представлен метод изготовления композита рецептуры $C_f/SiBC_m$ и результаты огневых испытаний в условиях, имитирующих натурные. Показано, что матрица Si-B-C способна успешно противостоять окислительному потоку в течение нескольких часов. Для обеспечения гарантированной работы в масштабах всего межсервисного интервала требуется доработка метода формирования и оптимизация рецептуры матрицы, что будет проведено на будущих этапах исследований.

Обозначена перспективность применения ККМ структуры $C_f/SiCB_m$ для изготовления из него деталей двигательных установок перспективных ГТД. Представлены имеющиеся в АО «Композит» по состоянию на 2020 год результаты и намечены планы развития до 2025 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимофеев П.А.* Формирование матриц композиционных материалов из карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров: Дисс. канд. тех. наук. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 126 с. (рег. Номер ИКД: АААА-В18-418070290051-1).

2. *Рыжова О.Г., Жукова С.В., Стороженко П.А., Поливанов А.Н, Драчев А.И, Тимофеев П. А.* Предкерамические олигоборсилазаны для получения борнитридокремниевой нанокерамики // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. № 2. С. 37-46.

****

РАЗРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ФОСФАТНЫХ МАТРИЦАХ С УЛУЧШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Тихоненко О. Ю., Дьяконов В. А., Степко А. А., Пронин Б. Ф.

Акционерное общество «Композит», Королёв, Россия.

info@kompozit-mv.ru

DEVELOPMENTS AND STUDIES OF GLASS-REINFORCED PLASTICS BASED ON PHOSPHATE MATRICES WITH IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

Tihonenko O. Yu., Dyakonov V. A., Stepko A. A., Pronin B. F.

The report suggests a methods for increasing the strength of phosphate glass-reinforced plastics. The effect of various powder fillers on the physical properties of phosphate plastics are studied. Dependences of strength material on physicochemical properties of impregnating solutions are obtained.

Фосфатные композиционные материалы (ФКМ) благодаря совокупности теплофизических, электромагнитных, механических свойств, а также устойчивости к воздействию агрессивных сред и ионизирующего излучения нашли применение во многих отраслях народного хозяйства. Среди их основных преимуществ следует отметить высокую термостойкость (более 1200 °С), огнестойкость, низкую электропроводность и высокую механическую прочность [1]. Однако, интенсивное развитие высокотехнологичных отраслей промышленности повышает требования к эксплуатационным характеристикам материалов, что обуславливает проведение исследований по поиску путей улучшения их свойств.

Среди фосфатных композиционных материалов различают клеи-цементы, бетоны, коррозионностойкие покрытия и армированные структуры. Последние представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из фосфатной матрицы и волоконного наполнителя (дискретных нитей, матов, ровингов, тканей и т.д.). В случае использования наполнителей из волокон стекла различного состава материалы называют стеклопластиками.

Свойства стеклопластиков в большей степени определяются фосфатной матрицей: её составом и способом синтеза. Матрица может быть получена путем затворения дисперсного наполнителя, содержащего активные соединения металлов, фосфорной кислотой или металлофосфатными растворами (связующими). Использование связующих предпочтительно по ряду причин. Во-первых, они менее агрессивны по отношению к окружающей среде. Во-вторых, их использование исключает перегрев смеси и способствует увеличению срока живучести цементирующего состава. В-третьих, материалы, полученные на основе связующих, обладают более высокими прочностными характеристиками [2, 3].

Наиболее изученными являются алюмофосфатные связующие (АФС). Они, ввиду повышенной липкости, адгезии к различным материалам и высокой температуры плавления (1800 °С) имеют особое значение для теплотехники. В тоже время АФС склонны к кристаллизации, в связи с чем срок их живучести в зависимости от состава составляет от 1 до 30 дней [4]. Для увеличения сроков хранения, а также для повышения прочих эксплуатационных свойств алюмофосфатных растворов в них вводят различные стабилизирующие и модифицирующие компоненты. В качестве таких добавок, в частности, используют основные соединения хрома, а связующие называют алюмохромфосфатными (АХФС). Ионы Cr^{3+} в растворе препятствуют кристаллизации фосфатов и протеканию гидролитических процессов, тем самым увеличивая срок живучести. Кроме того, фосфаты хрома способствуют снижению температуры стабилизации электромагнитных свойств фосфатного камня и повышению его механической прочности за счет улучшения адгезии к наполнителям различной природы, в том числе стекловолокну [5, 6].

При отверждении композиций на основе фосфатов алюминия и хрома кроме кислотно-основного взаимодействия происходит ряд превращений, сопровождающихся выделением газообразных продуктов реакций и воды. Их удаление из объема материала является причиной образования большого количества пор, которые в свою очередь оказывают отрицательный эффект на прочностные и электромагнитные свойства. Для исследования и оценки эффективности управления пористой структурой фосфатного стеклопластика были выбраны два метода: 1) метод подбора химического и гранулометрического состава дисперсного наполнителя; 2) метод модификации отвержденного текстолита растворами фосфатов и золей. Для реализации предложенных способов были оптимизированы технологические параметры процесса изготовления стеклопластика: соотношения армирующего наполнителя и цементирующего состава, состав и количество дисперсного наполнителя, составы растворов, условия термообработки. В результате проведенных исследований удалось повысить физико-механические характеристики материалов на 25-30 % с сохранением достигнутого уровня диэлектрических и теплофизических свойств.

В докладе представлены результаты исследований по повышению физико-механических свойств минеральных стеклопластиков на основе алюмофосфатного и алюмохромфосфатного связующих. Проведено изучение диэлектрических и теплофизических свойств получаемых материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arun S.* Wagh Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications. 2nd Edition. Naperville, IL, USA: Elsevier. 2016. 422p.
2. *Судакас Л.Г.* Фосфатные вяжущие системы. СПб.: РИА «Квинтет». 2008. 260с.
3. *Копейкин В.А.* Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия. 1976. 200с.
4. *Голынко-Вольфсон Г.Л.* Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Л.: Химия. 1968. 192с.
5. *Сычев М.М.* // Неорганические клеи. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия. 1986. 152с.
6. *Han H.-J. et al.* // J. of sol-gel Sci. and Tech. 2003. № 26. P. 223 DOI 10.1023/A:1020799015594

****

ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА…

Трандина Н.А., Марьин С.С., Логачева А.И.
Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия
info@kompozit-mv.ru

POWDER METALLURGY: YESTERDAY, TODAY, TOMORROW ...

TrandinaN.A., Marin S.S., Logacheva A.I.

In the manufacture of parts by powder metallurgy it is possible to obtain a wide range of properties (sometimes unique). These products have high performance and lower cost compared to analogues obtained by casting, machining and therefore successfully compete with them. There are a number of materials and products that can only be obtained by powder metallurgy technology. The implementation of this technology is becoming more widespread, increasing its potential and development, thereby representing scientific and practical interest. This article is devoted to the development and prospects of powder metallurgy.

Современное развитие жаропрочных дисперсно-упрочненных и интерметаллидных сплавовдля высокотемпературного применения все чаще идет по пути освоения технологических процессов, относящихся к области порошковой металлургии. Изучить эволюцию порошковых технологий и рассмотреть возможные направления их будущего развития представляет прежде всего практический интересдля формирования условий для наиболее эффективного освоения новых высокотехнологичных процессов отечественными производителями.

В работе рассматривается история становления порошковой металлургии в России, приводится актуальные результаты изучения современного ее состояния. Показано, что несмотря на интенсивное развитие технологий, основанных на использовании порошковых материалов, многие отрасли народного хозяйства продолжают закупать металлические порошки за рубежом. При этом потребность в порошковых материалах в стране ежегодно растет. На рисунке 1 представлены данные 2019 годапо доли технологических процессов, применяемых в области порошковой металлургии [1].



Рисунок 1 – Распределение массового и ценового соотношения порошковой металлургии в мире по процессам

Если изучить динамику происходящих за последние несколько десятилетий изменений в области технологий, видно, что серьезные темпы приобрело развитие горячего изостатического прессование (ГИП) – одноэтапного уплотнения с получением изделия нужной формы. Одним из преимуществ ГИП является возможность производить детали и заготовки, имеющие сложную форму, приближенную к форме конечного изделия (“net shape”), тем самым нет необходимости применять операции механической обработки, которая для большинства жаропрочных сплавовтруднореализуема. Этот же фактор стал фундаментом для стремительного развития аддитивных технологий, предполагающих построение сложнопрофильной детали методом послойного нанесения материала (в отличие от традиционных методов, где форма изделия получается за счет удаления материала).

Основываясь на актуальности задач развития порошковой металлургии применительно к высокотемпературным материалам в работе предпринята попытка прогноза дальнейших направлений ее эволюции с оценкой реализации процессов полного импортозамещения для различных отраслей экономики и прежде всего космической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Продукция порошковой металлургии востребована во многих отраслях промышленности, причем объемы ее потребления постоянно растут. MegaResearch, 12.03.2019//https://www.megaresearch.ru/news_in/produkciya-poroshkovoy-metallurgii-vostrebovana-vo-mnogih-otraslyah-promyshlennosti-prichem-obemy-ee-potrebleniya-postoyanno-rastut-1067.

****

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕПЛАСТИКОВ

Ястребов С.В., Попов А.Г.

Государственный научный центр РФ «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия

Stepan_pure007@mail.ru

ANALYSIS OH THE INFLUENCE OF THE SIZE EFFECT ON THE REPRODUCTIBILITY OF THE RESULTS OF EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE MECHENICAL CHARACTERISTICS OF CARBON

Yastrebov S.V., Popov A.G.

Reliable determination of statistically valid strength and stiffness characteristics is one of the main tools to improve the reliability of structures made of polymer composite materials. In the process of experimental determination of the characteristics of CPM, including modern high – strength and high – modulus carbon plastics, significant problems arise due to the anisotropy of properties, which leads to a significant scatter in the results of strength test of layered composites compared to other materials.

Достоверное определение статистически обоснованных прочностных и жесткостных характеристик является одним из основных инструментов повышения надежности конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ). При этом в процессе экспериментального определения характеристик ПКМ, в том числе современных высокопрочных и высокомодульных углепластиков, возникают существенные проблемы, которые обусловлены анизотропией свойств и неоднородностью, что, как правило, приводит к значительному разбросу (изменчивости) результатов прочностных испытаний слоистых композитов по сравнению с другими материалами. Вследствие чего, возникает вопрос о степени достоверности идентификации прочностных и жесткостных характеристик композитов, определяемых в процессе испытаний стандартных образцов с относительно небольшими размерами, с характеристиками материала непосредственно самой крупногабаритной конструкции.

В данной работе выполнены исследования влияния размерного эффекта на воспроизводимость результатов экспериментального определения механических характеристик углепластиков с использованием статистических методов.

Наибольшее распространение в области исследований прочностных характеристик композитов имеют модели феноменологического подхода, основанные на аппроксимации экспериментальных данных при стандартных испытаниях материала различным законам распределения вероятностей.

Так как основным несущим элементом исследуемых материалов являются углеродные волокна, которые характеризуются в большинстве случаев хрупким разрушением, для статистического анализа прочности подходит модель «слабейшего звена», а для оценки статистического распределения прочности ПКМ было использовано распределение Вейбулла.

Теория Вейбулла устанавливает зависимость между степенью изменчивости прочности и величиной размерного эффекта:

$$P(s) = 1 - \exp\left[-V\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right],$$

где σ_0 – прочность, является номинальным значением для единицы объема материала, m – модуль Вейбулла, учитывающий характер распределения дефектов, V – объем напряженной области, или рабочей части образцы.

В данной работе обосновывается использование статистического распределения Вейбулла с помощью анализа результатов испытаний углепластика П-4УН-HTS при определении предела прочности при осевом растяжении и межслоевом сдвиге, полученные в процессе входного контроля исследуемого материала за 2016 по 2018 год в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина». Данные результаты аппроксимировались под нормальное, логнормальное распределение и распределение Вейбулла. Наибольший уровень значимости P=0.8 наблюдался для распределения Вейбулла.

Для оценки влияния размерного эффекта на прочностные свойства была разработана и выполнена программа испытаний образцов углепластика П-4УН-HTS на растяжение и межслоевой сдвиг. При этом вариация объема материала образцов на растяжение осуществлялась за счет изменения длины, а у образцов, которые подвергались испытанию на межслоевой сдвиг, менялись размеры дины, ширины и толщины.

Для подтверждения идентичности механизмов деформации и разрушения непосредственно в процессе нагружения образцов экспериментально наблюдалось напряженно деформированное состояние с помощью оптической системы VIC-3D.

На рисунке1 приведены зависимости значений прочности углепластика от размера образцов.

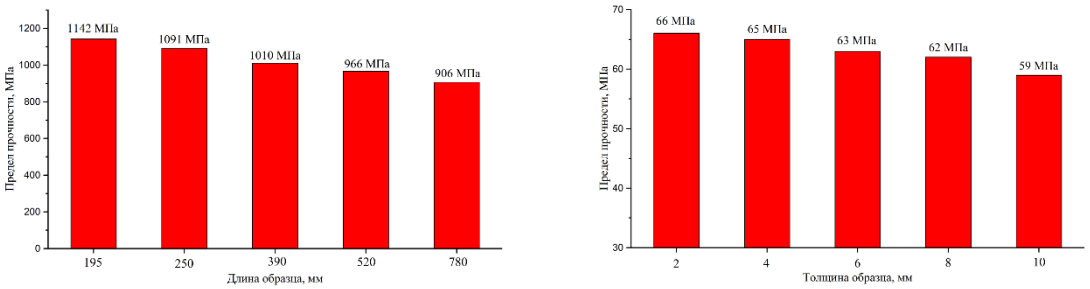


Рисунок 1

а) Результаты испытаний на растяжение ортогонально армированных образцов

б) Результаты испытаний на сдвиг образцов различной толщины

В результате проведенного исследования установлено снижение прочности образцов углепластика П-4УН-HTS при увеличении их линейных размеров при испытаниях на растяжение и межслоевой сдвиг.

Показано, что параметры влияния размерного эффекта (модуль Вейбулла) отличаются при изменении схемы армирования образцов. Модуль Вейбулла для ортогонально армированных образцов при испытаниях на растяжение составил m=5,69, падение прочности составило 20% при увеличении объема в 4 раза, а для квазиизотропно армированных m=15.77, падение прочности составило 8% при увеличении объема в 4 раза.

Наименьший масштабный эффект был получен при испытаниях на межслоевой сдвиг однонаправленных образцов. Модуль Вейбулла составил m=75, т.е. увеличение объема образцов в 100 раз привела к уменьшению прочности на 9%.

****

****

СЕКЦИЯ 3
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЯ ВЫСОКОЧИСТЫЕ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ

****

КЕРАМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ИЗ ОКСИДА ИТТЕРБИЯ ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ

Акулиничев С.В.[1], Антанович А.А.[2], Держиев В.И. [1], Зибров И.П. [2], Ольховка С.В.[1], Филоненко В.П. [2]

[1] Институт ядерных исследований Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Институт физики высоких давлений Российской академии наук, Москва, Россия
antanov@hppi.troitsk.ru

YTTERBIUM OXIDE CERAMIC SOURCES FOR BRACHYTHERAPY

An economical method for obtaining ceramic ytterbium sources for brachytherapy is proposed. Such sources can improve the quality of contact radiotherapy while reducing the cost of preparing treatment rooms and manufacturing and operating devices.

Одним из наиболее эффективных и безопасных методов лучевой терапии при лечении онкологических заболеваний является высокодозовая брахитерапия, когда источник радиоактивного излучения вводится непосредственно в опухоль. Весьма перспективным представляется использование в качестве радиоактивного источника иттербия-169 (в стабильной форме иттербий-168) [1]. При этом источник излучения целесообразно применять в виде керамического сердечника из оксида иттербия, обогащенного по изотопу иттербий-168. Из медицинских и технологических соображений радиоактивный сердечник должен иметь достаточно малые размеры: диаметр ~ 0.6 мм и длину ~ 3 мм. Активность источника излучения зависит от массы изотопа иттербия в сердечнике. Если спекать керамику из оксида иттербия, обогащенного по изотопу иттербий-168 на уровне 20%, то для обеспечения требуемой начальной активности сердечника на уровне 15-28 Ки, плотность спеченной керамики должна быть на уровне 9-10 г/см^3. Для достижения такой плотности спекание порошка оксида иттербия проводят при высоких давлениях от 5 до 8 ГПа и температурах от 600 до 1000 ^{o}C [2]. Этот способ изготовления керамических сердечников требует тяжелого прессового оборудования, специальных устройств высокого давления и является достаточно трудоемким и дорогостоящим.

Снижение стоимости источника можно обеспечить, если использовать керамику из оксида иттербия с относительно невысокой плотностью ~ 6 г/см^3, но при некотором увеличении степени обогащения оксида по изотопу Yb-168. Нами реализован один из возможных вариантов технологии получения таких источников. В рамках этой технологии исходный порошок оксида иттербия, обогащенный по изотопу иттербий-168 смешивают с пластификатором и предварительно уплотняют в пресс-форме с матрицей из толстостенного стеклянного капилляра и стальными пуансонами для двустороннего прессования. Стеклянный капилляр отличается идеальной внутренней поверхностью, а также позволяет визуально определять линейный размер образца и оценивать его плотность после предварительного прессования. При необходимом внутреннем диаметре пресс-формы ~ 0.6-0.7 мм для предварительного прессования образца достаточно усилия пальцев одной руки. Дальнейшее уплотнение сердечника проводят в стальной пресс-форме с использованием лабораторного пресса усилием до 10 тонн. Стеклянный капилляр вместе с содержавшимся в нем предварительно уплотненным образцом помещают в эту пресс-форму, заполняют свободный объем передающей давление средой и проводят заключительное прессование образца. В качестве среды, передающей давление, используют легкоплавкие вещества, например, парафина, что позволяет без труда извлекать стеклянный капилляр с образцом из пресс-формы и при ее небольшом нагреве. После этого образец извлекается из капилляра выдавливанием с помощью пуансона. При давлении заключительного прессования порядка 500 МПа плотность полученных образца составляет ~ 6 г/см^3. Плотность образца можно повысить на ~ 25%, если отжечь его при температурах 1600-1800 ^{o}C в течение 2-3 часов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akulinichev S.V. and Derzhiev V.I.* // Radiotherapy&Oncology (Elsevier). 2014. V. 110. N. 2.

2. *Akulinichev S.V., Antanovich A.A., Derzhiev V.I.et al.* // Glass and Ceramics. 2018. 75. N 1-2. P. 48-51.

****

INTER-PLANE DISTANCES AND SORPTION – REPRODUCIBLE CHARACTERISTICS OF NON-UNIFORM IN STRUCTURE AND COMPOSITION OF GRAPHITE OXIDE POWDERS

Avramenko N. V., Parfenova A. M., Rebrikova A. T., Usoltseva L. O., Mikheev I. V., Volkov D. S., Senyavin V. M., Korobov M. V.

Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

natvas2709@gmail.com

Very strong interest was recently attracted to multilayered GO materials obtained by deposition of graphene oxide sheets using water and polar solvent solutions: thin films, papers, and membranes. Sorption and inter-plane distances were shown to be reproducible characteristics of graphite oxide's H-GO and B-GO powders, though these powders are non-uniform in structure and composition. Sorption of Hummers and Brodie graphite oxides in several common liquid solvents was quantitatively estimated for ambient temperature and temperature points of solvent melting. The sorption of all studied solvents was found to be stronger for Hummers compared to Brodie graphite and for all studied systems to be higher at lower temperature. The last-mentioned result opens up possibilities to separate graphene oxide sheets by swelling at temperatures below ambient. Sorption of all studied solvents by Brodie graphite oxide is remarkably similar if expressed in volumetric units (cm^3/g) thus demonstrating that at equilibrium sorption into graphite oxide structure is controlled by limitations of available inter-layer volumes (lattice expansion) rather than by the number of available adsorption sites which would be the case if molar uptakes were similar. Sorption of water vapors was compared for Hummers graphite oxide and multilayered membrane sample revealing certain difference at higher humidity levels.

Thermodynamic approach was used to account for Hummers and Brodie graphite oxides sorption/swelling in polar organic solvents and water. This is a complex process sensitive to the way of material preparation and to the pre-history of the samples studied. Even if complete equilibrium in these systems is likely not achievable in our experiments, it was demonstrated that thermodynamic considerations can be used to describe characteristic temperature and pressure behavior of graphite oxide/solvent systems. The swollen materials were considered to be solid solvates of graphite oxides and the two distinct types of their temperature behavior were explained within the concept of narrow or wide homogeneity ranges of the corresponding solvates. One and the same thermodynamic routine were used to account for temperature and pressure maximums of sorption/swelling at the points of phase transitions of the solvents. The equilibrium data on sorption were found useful in considering the rate of water permeation through the Hummers oxide membrane. Simple linear dependence of the permeation rate over sorption was estimated.

Clearly sorption/swelling of graphite oxide in our experimental conditions may proceed under thermodynamic rather than kinetic control. With more experimental data at hand we hope to extend this thermodynamic consideration into the sorption properties of different graphene oxide materials.

Sorption properties of Brodie graphite oxide (B-GO) were studied for the series of normal alcohols from methanol to 1-nonanol using Differential Scanning Calorimetry, Thermogravimetry, isopiestic method and X-ray diffraction. It was demonstrated that the sorbed polar liquids form parallel layers in between the B-GO planes. The layers typically described by the increase of the inter-plane distances now were characterized by the value of sorption. Sorption capacity of one layer was found to be the same for rather different liquids. The best measure of sorption capacity was specific volume of sorbed liquid rather then corresponding number of sorbed moles per gram of B-GO. Specific volume rather than numbers of moles was shown to be adequate characteristic of a layer. This points to non stoichiometric nature of sorption of polar liquids into GO.

One layer occupied approximately 45% of the geometrical surface of the B-GO plane, leaving plenty of empty space evaluable for the diffusion within the swelled structures. Although the swelled B-GO structures could not be considered normal chemical compounds, their properties were successfully described using routine concepts of chemical thermodynamics. Several equilibrium swelled structures with different number of sorbed layers found in the system B-GO / 1-nonanol and B-GO / 1- octanol were adequately represented by binary phase diagram. The abrupt desorption of layers with the increase of temperature in the systems were considered to be incongruent melting phase transitions.

This work was supported by the RFBR grant 19-08-00498.

****

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Дубинин М.А.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
bazaleeva-ko@rudn.ru

INFLUENCE OF ANNEALING ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF AUSTENITIC STEEL SYNTHESIZED BY SELECTIVE LASER MELTING METHOD

Objects synthesized by selective laser melting (SLM) method have high thermal stresses. These stresses make it necessary to subject objects to subsequent annealing. The effect of annealing at various temperatures in the interval of 100 ÷ 1200 °C on structure, mechanical and electrochemical properties is investigated in this work. It has been established that cellular structure typical for metals and alloys obtained by SLM technology is retained up to the annealing temperature of 800 °C. Annealing at a higher temperature leads to dissolution of atomic segregations at the cell boundaries, dislocation rearrangement and, as a result, the cell structure disappears and a usual polygonal structure forms. It is shown that the microhardness of the austenitic alloy with a cellular structure is 1.5 times higher than that after quenching and it stays constant up to the temperature of 800 °C. The cellular structure toughness is 1.5 times higher, and the corrosion properties in 3% aqueous NaCl solution are not worse than that of the same alloy after quenching.

Известно, что в процессе селективного лазерного плавления (СЛП) структура металлов и сплавов формируется в результате лазерной перекристаллизации порошкового материала, которую характеризуют сверхвысокие (порядка $10^4 \div 10^6$ К/с) скорости охлаждения из жидкого состояния, и последующего термоциклирования при плавлении соседних участков порошка. Формируемое структурное состояние является неравновесным и обладает целым рядом структурных особенностей [1]. Среди них можно выделить следующие:

структурная иерархия – в структуре наблюдаются ванны расплава, разбитые на отдельные фрагменты, внутри которых столбчатые ячейки кристаллизации диаметром порядка 0.5 мкм имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку;

дислокационная структура – границы ячеек кристаллизации представляют собой объемные сплетения дислокаций, а внутри ячеек плотность дислокаций существенно ниже, т.е. наблюдается дислокационная ячеистая структура, подобная деформационной;

химическая неоднородность – на границах ячеек кристаллизации формируются скопление легирующих и примесных элементов в виде атомных сегрегаций или дисперсных частиц;

кристаллографическая текстура, являющаяся следствием направленного роста изделия в процессе СЛП и приводящая к существенной анизотропии свойств;

термические напряжения – при резком охлаждении сплава в объекте возникают высокие термические напряжения, под действием которых может формироваться ячеистая дислокационная структура.

Перечисленные особенности структуры существенно влияют на свойства сплавов после СЛП [2], а высокие термические напряжения делают необходимым последующий отжиг синтезированных объектов. В данной работе на примере аустенитного сплава Fe-17%Cr-12%Ni-2%Mo-0.02%C было исследовано, как температура отжига влияет на механические и коррозионные показатели стали.

СЛП подвергался порошок аустенитного сплава, полученный методом газовой атомизации, со средней дисперсностью 25 мкм. В процессе были использованы следующие технологические параметры: мощность лазера 50 Вт, скорость сканирования лазера по поверхности 100 мм/с, диаметр лазерного пятна на поверхности 70 мкм, применялась перекрестная стратегия плавления, т.е. направление движения лазера в каждом следующем слое менялось на перпендикулярное, использовалась защитная атмосфера азота, температура 80 °C, в качестве подложки была взята аустенитная хромоникелевая сталь. После СЛП сталь подвергалась дополнительным отжигам в атмосфере в течение 1 ч при температурах в интервале от 100 до 1200 °C с шагом 100 °C.

Структура сплава после СЛП и после дополнительных отжигов была исследована методами металлографического и рентгендифракционного анализов, а также с помощью растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронных микроскопий. Однородность структуры по элементному составу оценивалась методом микрорентгеновского спектрального анализа (МРСА) на фольгах. Концентрация газовых примесей определялась по результатам восстановительного сжигания. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) устанавливались температурные интервалы структурных превращений. Рентгеновским методом «$\sin^2\psi$» по сдвигу дифракционного максимума определялись макронапряжения в образцах, а изменение параметра кристаллической решетки аустенитного твердого раствора проводилось по дифракционному пику (311).

Механическое поведение сплава оценивалось по значениям микротвердости и ударной вязкости. Электрохимические свойства сплава определялись в 3 %-ном водном растворе NaCl, для этого были построены кинетические кривые установления стационарного электродного потенциала и поляризационные кривые.

Структура аустенитного сплава после СЛП имеет ячеистый характер, границы ячеек представляют собой сплетения дислокаций, закрепленные сегрегациями атомов Cr и Mo. Методом сжигания было установлено, что концентрация азота и кислорода в сплаве после СЛП на порядок выше, чем в исходном порошке. Вероятно, при лазерной перекристаллизации в аустените растворились атомы защитной атмосферы и пассивирующей пленки. Методом рентгеновского фазового анализа показано, что после СЛП и после отжигов при всех экспериментальных температурах сплав находится в однофазном аустенитном состоянии. Остаточные напряжения в исследуемом сплаве после СЛП составляли ~ 350 МПа, что соизмеримо с пределом текучести аустенитной стали, полученной методом СЛП.

Методом ДСК-анализа показано, что изменения структурного состояния сплава протекают в трех температурных интервалах: 450 ÷ 650 (I); 800 ÷ 950 (II) и 1050 ÷ 1150 °C (III).

В интервале I структурных изменений зафиксировано не было, но на зависимости периода решетки γ–твердого раствора от температуры отжига наблюдается небольшой скачок вверх. Было сделано предположение, что данный эффект соответствует началу процессов возврата, а именно, уходу на стоки избыточной концентрации вакансий.

В интервале II в структуре исчезают ячейки кристаллизации. Вероятно, в этом интервале растворяются сегрегации примесных атомов на границах ячеек, после чего начинается перемещение уже незакрепленных дислокаций. После отжига при температуре 900 °C наблюдается хаотичное распределение дислокаций, но их плотность сохраняется повышенной. Обнаружены области, в которых методом ПЭМ была зафиксирована полигонизованная структура.

При температурах, относящихся к интервалу III, на кривой зависимости периода решетки γ–твердого раствора от температуры отжига a(T) наблюдается резкое падение значения a: период решетки аустенита после отжига при 1000 °C составляет 3.597 Å, а после отжига при 1100 °C – 3.587 Å. Параллельно с этим в микроструктуре, полученной с помощью оптической микроскопии, появляются сферические выделения. При анализе методом МРСА изломов образцов, отожженных при высоких температурах, было показано, что эти выделения представляют собой оксиды Mn, Si и Mo. Столь значительное уменьшение параметра решетки аустенита и появление в структуре выделений может быть связанно с распадом пересыщенного твердого раствора. Вероятно, при использованном режиме СЛП в аустените происходит растворение кислорода и азота, но выделиться в виде частиц эти элементы не успевают, возможно, они оседают на границах ячеек, создавая тем самым дополнительные барьеры для движения дислокаций. Только при температурах выше 1000 °C газовые примеси выходят из твердого раствора и формируют частицы.

Аустенитный сплав, в котором сохраняется ячеистая структура, и сплав, в котором вместо ячеистой при отжиге сформировалась обычная полиэдрическая структура, характерная для аустенитной стали в закаленном состоянии, обладает существенно различными свойствами. Микротвердость аустенитного сплава после СЛП составляет 265 HV, что в 1.5 раза выше, чем твердость закаленной аустенитной стали того же состава. Повышенным значение микротвердости сохраняется до температуры отжига 800 °C, т.е. пока в сплаве присутствует ячеистая структура. Ударная вязкость сплава, обладающего ячеистой структурой, также в 1.5 раза больше, чем у стали с полиэдрической структурой.

Электрохимические характеристики аустенитной стали, напротив, выше у образцов с полиэдрической структурой. Независимо от температуры отжига, все исследуемые структурные состояния в 3 %-ном водном растворе NaCl склонны к самопассивации, однако стационарный электродный потенциал более положительный у образцов, отожженных при температурах ≥ 900 °C, т.е. у которых исчезла ячеистая структура. Кроме того, у образцов с ячеистой структурой на площадке пассивации зафиксированы скачки тока, что говорит о нестабильности пассивного состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В. и др.* // Металлы. 2016. №3. С. 31-39.
2. *Базалеева К.О., Цветкова Е.В., Балакирев Э.В. и др.* // Материаловедение. 2019. №3. С. 24-29.

****

ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ РАБОЧИХ ЗОН И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД В НАУКОЕМКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Беленький Д. И., Магомедов Т. М.

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия

belenky@vniiftri.ru

THE PROBLEMS ASSOCIATED WITH MONITORING OF MAIN PARAMETERS OF WORKING AREAS AND TECHNOLOGICAL ENVIRONMENTS IN HIGH TECHNOLOGY INDUSTRY

Belenkii D. I., Magomedov T. M.

The problems associated with monitoring of main parameters of working areas and technological environments in high technology industry: aerosol particle number concentration and cleanroom classification [1], aerosol particle mass concentration in working areas [2] and means of control, particle number concentration in liquid media and methods [3-4] of control.

The analysis of the legislation in accordance with the current level of development of production processes and cycles is carried out. It is concluded that there is a need to update existing legislation and shift to automatic methods of control from manual.

In the second part of paper, the deterioration trend of the measurement instruments' technical condition for disperse parameters [5] of aerosols, suspensions and powder materials is indicated. An increase in the number of measurement instruments with metrological characteristics that do not correspond the specification entails costs caused by repeated verification, calibration and service work, as well as increases the downtime of production and, consequently, prevents the timely sale of finished products.

As measures aimed at solving this problem, it is proposed to create centers for service, calibration and collective use of measurement instruments on the basis of national metrological institutes.

В статье рассмотрены проблемы, связанные с контролем основных параметров рабочих зон и технологических сред в наукоемком производстве: счетная концентрация аэрозольных частиц и классы чистых помещений [1], массовая концентрация аэрозольных частиц в производственных помещениях [2] и применяемые средства ее контроля, счетная концентрация частиц в жидких средах и методы [3-4] ее контроля.

Проведен анализ существующей нормативной документации на ее соответствие современному уровню развития производственных процессов и циклов. Сделан вывод о необходимости актуализации существующих стандартов и перехода от ручных методов контроля к автоматическим.

Во второй частиц статьи обозначена тенденция ухудшения технического состояния существующего парка средств измерений дисперсных параметров [5] аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов. Увеличение числа средств измерений с метрологическими характеристиками не соответствующими указанным в их описании типа влечет за собой издержки, связанные с расходами на повторные поверочные, калибровочные и сервисные работы, а также увеличивает время простоя производства и, соответственно, препятствует своевременной реализации готовой продукции.

В качестве мер, направленных на решение данной проблемы, предлагается создание сервисных и калибровочных центров для обслуживания средств измерений, а также центров коллективного пользования на базе ведущих метрологических организаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р ИСО 14644-2-2001. Государственный стандарт Российской Федерации. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 2. Требования к контролю и мониторингу для подтверждения постоянного соответствия ГОСТ Р ИСО 14644-1.

2. ГН 2.2.5.3532-18. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

3. ISO/TR 18196. Nanotechnologies - Measurement technique matrix for the characterization of nano-objects.

4. ГОСТ ИСО 4407-2006. Чистота промышленная. Определение загрязненности жидкости методом счета частиц с помощью оптического микроскопа

5. ГОСТ Р 8.961-2019. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Дисперсные характеристики аэрозолей и взвесей. Термины и определения

****

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В УСЛОВИЯХ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Бровман Т.В.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

brovman@mail.ru

FUNCTIONAL MATERIAL UNDER ELASTIC-PLASTIC DEFORMATION CONDITIONS

Сложность расчетов при упругопластической деформации связана с тем, что зависимости напряжения σ от деформации ε в областях упругой и пластической деформаций различны, при этом необходимо определять границы между упругой и пластической зонами.

Р. Хилл [1] для всего диапазона деформаций использовал единую функцию $\sigma = \sigma_т \text{th}\left(\frac{E\varepsilon}{\sigma_т}\right)$, где E – модуль упругости; $\sigma_т$ – предел текучести; $\sigma(\varepsilon)$ - нелинейная функция при пластической деформации.

При малых значениях деформации ε функция приобретает вид закона Гука: $\sigma = E\varepsilon$. При увеличении ε - функция незначительно отличается от $\sigma_т$.

Функциональную зависимость напряжения и деформации можно выразить через коэффициенты a_i, b_i, определяемые на основании экспериментальных данных: $\sigma(\varepsilon) = \sum_{a_i}^{n} \frac{b_i}{a_i}[1 - \exp(-a_i\varepsilon)]$.

В операциях вытяжки цилиндрических заготовок происходит радиальное течение металла к оси и реализуется деформация сжатия заготовки в тангенциальном направлении, радиус окружности дисковой заготовки уменьшается от R_0до R_1. При этом вдоль оси «r» - в радиальном направлении действуют растягивающие напряжения. Обозначив, напряжения $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \tau_{rz}$ можно сделать вывод, что $\sigma_r > 0$, а $\sigma_\theta < 0$, в то время, как касательное напряжение τ_{rz}для деформации тонколистовых заготовок принимают равными нулю. При $R_1 < R_0$, действуют растягивающие напряжения $\sigma_z > 0$, создаваемые деформирующим инструментом. В работах Л.А.Шофмана [2] приведено условие потери устойчивости в виде $\frac{R_0 - R_1}{h} \geq C$; где R_0- наружный радиус заготовки,R_1- радиус формируемой цилиндрической части изделий,h – толщина листа, С - постоянная величина, фактически она зависит от свойств материала заготовки и условий смазки. Обычно, принимают величину «С», равной 43-46, поэтому, например, из листа толщиной h=0,5 мм можно получить цилиндрическое изделие радиусом R_1= 50 мм только ограниченной длины l_{max}.Величина $(R_0 - R_1)$ не должна превысить величину (Ch). При С = 45, $(R_0 - R_1)$ не должно превышать 45·0,5 = 22,5 мм, т.е. $(R_0 - R_1) < Ch$, R_0- 50<22,5 или R_0 <72,5 мм.

Упругопластическим изгибом осуществляют правку листов, сортового металла и изготовление криволинейных заготовок, например, изгиб профилей. При этом в области упругой деформации кривизна К определяется на основе закона Гука и гипотезы «плоских сечений» [3-5], согласно которым деформация изгиба равна $\varepsilon = K \cdot y$, (y - расстояние до нейтральной оси).

Поскольку$\sigma = E \cdot k \cdot y$, то изгибающий момент для симметричных сечений в виде прямоугольника размерами bxh:

$$M(x) = 2\int_0^{0,5h} bEky^2 dy = EKI \qquad (1),$$

где I- момент инерции сечения заготовки, для прямоугольного сечения:

$$M(x) = \frac{Ebh^3}{12}K \text{ или } K = \frac{6Px}{Ebh^3}.$$

Введем два безразмерных параметра

$$a = \frac{\sigma_т l}{Eh},\ m = \frac{Pl}{4\sigma_т bh^2}, \qquad (2)$$

первый, из которых характеризует соотношение упругих и пластических свойств металла, а второй интенсивность нагрузки по отношению к сопротивлению пластической деформации.

Тогда кривизна K равна

$$K = \frac{24amx}{l^2} \qquad (3)$$

- в области упругих деформаций.

Если величина $m = \frac{1}{6}$, то при$x = 0{,}5l; y = \pm 0{,}5h;\ \ \sigma = \sigma_т$ начинается пластическая деформация. В зоне пластической деформации при $x > \frac{l}{12m}$:

$$K = \frac{2a}{l\sqrt{3}\sqrt{1-4m}} \ . \qquad (4)$$

Максимального значения кривизна достигает при $\frac{x}{l}$= 0,5,когда $K(0{,}5l) = \frac{2a}{l\sqrt{3}\sqrt{1-4m}}$ и видно, что при $m \to 0{,}25$; $K(0{,}5l) \to \infty$ и это соответствует для материала без упрочнения потере несущей способности заготовки. Преимущества использования параметров «а» и «m» состоят в том, что кривизна линейно зависит от параметра «а» и при упругой, и при пластической деформации. Нелинейность при пластической деформации характерна только для зависимости кривизны от параметра нагрузки –«m».

Если изгибающий момент определен в виде функции $M(x)$ и деформация, соответствующая изгибу $\varepsilon = Ky$, где K – кривизна нейтральной линии [6-9], то получаем уравнение

$$M(x) = 2\int_0^{0{,}5h} yb\sigma \mathrm{d}y, \qquad (5)$$

где для заготовки симметричного сечения $b(y)$ – ее ширина, h – максимальная толщина.

Для заготовки прямоугольного сечения $b \times h$:

$$M(x) = \frac{\sigma_т bh^2}{4} - \frac{2b}{K^2}\left(\frac{b_1}{a_1^3} + \frac{b_2}{a_2^3}\right)$$
$$+ \frac{bh}{K}\left[\frac{b_1}{a_1^2}\left(1 + \frac{2}{a_1 Kh}\right)\exp(-0{,}5a_1 Kh) + \frac{b_2}{a_2^2}\left(1 + \frac{2}{a_2 Kh}\right)\exp(-0{,}5a_2 Kh)\right].$$

Введем безразмерную характеристику кривизны $\varphi = \frac{Kl}{a}$, где $a = \frac{\sigma_т l}{Eh}$, l – длина деформируемой заготовки:

$$\frac{4M(x)}{\sigma_т bh^2} = 1 - \frac{8}{\varphi^2} + \frac{4}{\varphi}\left(1 + \frac{2}{\varphi}\right)\exp(-0{,}5\varphi). \qquad (6)$$

Для заготовки на двух опорах, подвергаемой изгибу усилием P, приложенным в центре ее длины, $M(x) = 0{,}5Px$ получим:

$$2m\frac{x}{l} = f(\varphi), \qquad (7)$$

где $m = \frac{Pl}{\sigma_т bh^2}$ – безразмерный параметр, характеризующий нагрузку (как правило, при $m \le \frac{2}{3}$ имеет место только упругая деформация, а предельное значение $m = 1{,}0$ соответствует потере несущей способности для идеально пластического материала без упрочнения). При $\frac{4M(x)}{\sigma_т bn^2} \to 1$, $\varphi \to \infty$, если $K \approx \frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}x^2}$, где $V(x)$ – прогиб.

Следовательно, при расчетах деформации упругопластического изгиба заготовок в ряде случаев можно для определения зависимости кривизны от изгибающего момента использовать одну функцию, приемлемую и для зоны упругой, и для зоны пластической деформации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хилл Р.* Математическая теория пластичности. // М.: Гостехтеориздат. 1956. 407 с.
2. *Шофман Л.А.* Теория и расчеты процессов холодной штамповки. // М.: Машиностроение, 1964. 375с.
3. *Соколовский В. В.* Теория пластичности. // М.: Высшая школа. 1969. 608 с.
4. *Шинкин В. Н.* Сопротивление материалов для металлургов. // М.: Изд. дом МИСиС. 2013. 655 с.
5. *Шинкин В. Н.* Сопротивление материалов. Простые и сложные виды деформаций в металлургии. // М.: Изд. дом МИСиС. 2008. 307 с.
6. *Бровман М. Я.* О функциях, применяемых для описания пластической деформации металлов // Металлы. 2011. № 1. С. 12–23.
7. *Бровман М. Я.* Сопротивление деформации металлов в процессах обработки давлением. // LAP Lambert Academic Publishing. Saarbrücen. Германия. 2014. 216 с.
8. *Бровман Т.В., Кутузов А.А.* Повышение точности при изготовлении криволинейных металлических заготовок деформацией изгиба // Металлы. 2016. №3. С.92-100.
9. *Ильюшин А.А.* Пластичность. Часть первая. Упруго-пластические деформации // М.: Логос. 2004. 376с.

****

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЛАВАХ TINI В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Чуракова А.А.[1,2], Толстов Н.Е.[2], Гундеров Д.В.[1,2]

[1]Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

[2]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

Churakovaa_a@mail.ru

INFLUENCE OF MULTIPLE PHASE TRANSFORMATIONS ON THE FUNCTIONAL CHARACTERISTICS IN TINI ALLOYS IN VARIOUS STRUCTURAL STATES

Churakova A.A.[1,2]; Tolstov N.E.[2]; Gunderov D.V.[1,2]

Studies have been conducted on the effect of multiple phase transformations on the functional characteristics of TiNi alloys. As a result of repeated cycles, an increase in the values of reactive stress and reversible deformation were observed, with the highest increase being characteristic for states with an ultrafine-grained structure.

Сплавы TiNi выделяются среди материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) наибольшими функциональными характеристиками, повышенной прочностью, пластичностью и хорошим комплексом эксплуатационных свойств, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и т.д. Эти обстоятельства, несмотря на сравнительно высокую стоимость сплавов никелида титана, делают их незаменимыми и обусловливают в настоящее время и в будущем их широкое, а в ряде случаев, например, в медицине, исключительное практическое применение в качестве функционального материала нового поколения [1-4]. Известно, что цикл мартенситных превращений (МП) при охлаждении и нагреве приводит к генерации дислокаций в кристаллической решетке. Понимание природы влияния многократных циклов «охлаждения и нагрева» ниже и выше точек мартенситного превращения на структуру и свойства материалов имеет большое значение для сплавов TiNi и изделий из них. В сплавах TiNi при многократных циклах МП происходит увеличение плотности дислокаций, что сопровождается изменением температур мартенситных превращений и повышением предела дислокационной текучести сплавов, и изменением функциональных параметров [5-7]. Эффективным способом повышения прочностных и других физико-механических свойств сплавов TiNi является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ, размер зерна менее 1 мкм) и нанокристаллической (НК, размер зерна менее 100 нм) структур методами интенсивной пластической деформации [8-13]. Отметим, что величина предела текучести TiNi определяет такие важные характеристики ЭПФ, как реактивное напряжение и ресурс сверхупругости. В связи с тем, что сплавы системы TiNi являются наиболее распространёнными при технологическом применении и обладают наилучшим комплексом свойств среди сплавов с эффектом памяти формы, влияние многократных МП на их структуру и свойства исследовалось на протяжении многих лет. Однако исследования проводились преимущественно на сплавах в крупнозернистом состоянии, либо в состояниях с небольшой степенью деформации, и имеется ограниченное количество работ по изучению процессов накопления дислокаций и изменению свойств при МП сплавов TiNi в УМЗ и НК состояниях.

В качестве материалов исследования были выбраны сплавы $Ti_{50.0}Ni_{50.0}$ (эквиатомного состава), $Ti_{49.3}Ni_{50.7}$, с большим содержанием Ni относительно стехиометрии, выбор застехиометрического сплава объясняется температурами мартенситных превращений близких к комнатным. Для формирования твердого раствора осуществляли закалку сплавов из области гомогенности (от 800°С) в воду. Для формирования УМЗ структуры закаленные образцы сплавов TiNi цилиндрической формы были подвергнуты 8 проходам РКУП по маршруту B_c при 450 °С, угол пересечения каналов (φ) составил 120°. Термоциклирование образцов в различных исходных состояниях осуществлялось следующим образом: образцы последовательно погружали в жидкий азот (-196 ºС), далее нагревали их до температуры 150 °С, что фактически ниже и выше температур $M_к$ прямого и $A_к$ обратного мартенситного превращения. Число термоциклов «нагрев – охлаждение» составляло от 0 до 100 циклов. Толщина образцов в сечении была менее 1 мм для обеспечения их быстрого прогрева и охлаждения. Время выдержки при температуре нагрева и охлаждения равнялось 5 мин. Механические испытания на растяжение малых плоских образцов проводились со скоростью деформации 0,24 мм/мин при комнатной температуре. По результатам испытаний характеристики прочности (предел фазовой текучести $\sigma_м$, условный предел дислокационной текучести $\sigma_{0,2}$ ($\sigma_т$), временное сопротивление разрыву $\sigma_в$) и пластичности (относительное удлинение после разрушения δ) определяли в соответствии с ГОСТ 1497-84. Разность между пределами дислокационной и фазовой текучести позволяет оценить напряжение $\sigma_р = \sigma_т - \sigma_м$ (оценочное реактивное напряжение). Длина плато на стадии фазовой текучести была принята в качестве оценки обратимой деформации $\varepsilon_{обр}$.

В обоих сплавах в результате многократных фазовых превращений наблюдает рост пределов текучести и прочности и в крупнозернистом, и в ультрамелкозернистом состояниях. УМЗ состояние характеризуется более высокими значениями прочности и предела текучести также благодаря вкладу зернограничного упрочнения. Функциональные характеристики (величина обратимой деформации и реактивное напряжение) повышаются с увеличением числа циклов превращений. В сплаве эквиатомного состава прирост реактивного напряжения в крупнозернистом состоянии ~ 30 %, в ультрамелкозернистом состоянии ~ 36 %, а обратимой деформации возрастает на 0,4 и 0,7 % соответственно. В тоже время исследования на сплаве застехиометрического состава показали значительно меньший прирост функциональных характеристик: рост реактивного напряжения на 4 и 7 % и обратимой деформации на ~ 0,3 %. Таким образом, можно сделать вывод, что сплав эквиатомного состава больше склонен к фазовому наклепу, тем самым в данном сплаве многократные превращения можно рассматривать как способ повышения функциональных характеристик, в случае заникеленного сплава термоциклирование может применяться как метод стабилизации свойств материала.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №20-72-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хачин В.Н.* Никелид титана: структура и свойства. // М.: Наука. 1992.
2. *Brailovski V.* Shape memory alloys: fundamentals, modeling, applications. // Montreal: Ecolede technology esuperieure (ETS) Publ. 2003.
3. *Otsuka K. and Wayman. C.M.* // Cambridge: Cambridge University Press. 1999.
4. *Гюнтер В.Э.* Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. // Томск: ТГУ. 1998.
5. *Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K.* Acta metallurgica. 1986. V. 34. N.10. P. 2045–2051.
6. *Ерофеев В. Я., Монасевич Л. А., Павская В. А., Паскаль Ю. И.* // ФММ. 1982. V.53. N. 5. P. 963–965.
7. *Миронов Ю.П., Ерохин П.Г., Кульков С.Н. //* Известия вузов. Физика. 1997. №2. С. 100–104.
8. *Валиев Р.З., Александров И.В.* // М.: Академкнига. 2007.
9. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Progress in Material Science. 2000. V. 45. P. 103–189.
10. *Татьянин Е.В., Курдюмов В.Г., Федоров В.Б.* // ФММ. 1986. №. 62. 1. С. 133–137.
11. *Valiev R.Z., Gunderov D.V., Pushin V.G.* // Journal Metastable and nanostructured materials. 2005. P. 24–25, 7–12.
12. *Прокошкин С.Д., Хмелевская И.Ю., Добаткин С.В., Трубицына И.Б., Татьянин Е.В., Столяров В.В., Прокофьев Е.А.* // ФММ. 2004. № 97. 6. С. 84–90.
13. *Valiev R.Z., Gunderov D.V., Lukyanov A.V., Pushin V.G.* // Journal of Materials Science. 2012. V. 47. N. 22. P. 7848–7853.

****

КЕРАМИКА ИЗ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Фадеева И.В.,[1] Фурсова Н.К.,[2] Гафуров М.Р.,[3] Давыдова Г.А.,[4] Баринов С.М.,[1] Фомин А.С.,[1] Лазоряк Б.И.[5]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва, Россия
[2]Центр прикладной микробиологии и биотехнологии (ГНЦ ПМБ), Оболенск, Россия
[3]Казанский Федеральный Университет (КФУ), Казань, Россия
[4]Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (ИТЭБ РАН), Пущино, Россия
[5]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Москва, Россия
fadeeva_inna@mail.ru

ABSTRACT

A porous ceramics was obtained from cation-substituted tricalcium phosphates (TCP), where the cation is copper (2+), zinc (2+), iron (3+), and manganese (2+). The phase composition of ceramics was studied by XRD. Ceramics containing copper, zinc, iron whitlockite are single-phase (β-TCP), in the case of manganese (2+) ceramic is biphasic: 70% of vitakic and 30% calcium pyrophosphate. The porosity of

ceramics determined by the SEM data was found to be up to 50%. The pore size varies from nanopores to macro-pores (50-150 microns). EPR spectroscopy has shown that copper is included in the structure as Cu^{2+} ions in the copper-substituted TCP, and manganese in the manganese-substituted TCP is represented not by individual Mn2+ ions, but by clusters. All ceramics, according to in vitro studies, are biocompatible. Copper -, zinc-and iron-containing ceramics exhibit antibacterial activity against the E. Coli strain.

β-Трикальцийфосфат (β-ТКФ), наряду с гидроксиапатитом, широко используется в медицине при лечении поврежденных костных тканей [1]. В последние годы в медицинскую практику активно внедряется регенеративный подход к лечению поврежденных тканей, в котором предполагается, что организм самостоятельно может восстанавливать утраченные фрагменты тканей, если для этого созданы необходимые условия. Вокруг поврежденных костных тканей присутствуют факторы роста, а также ионы кальция и фосфата, необходимые для формирования новой костной ткани. Матрикс лишь временно заполняет пространство костного дефекта, поэтому главным требованием к матриксу является контролируемая скорость резорбции в организме, сопоставимая со скоростью формирования новой костной ткани. Несмотря на большую скорость резорбции ТКФ, по сравнению с ГА, ТКФ резорбируется с меньшей скоростью, по сравнению с формированием новой костной ткани. Поэтому увеличение скорости резорбции ТКФ является актуальной задачей. Решение этой задачи возможно двумя основными способами. Первый способ – увеличением пористости матрикса из ТКФ с одновременным уменьшением размера кристаллов ТКФ. Второй способ – увеличение резорбируемости ТКФ за счет проведения катионных замещений в структуре ТКФ. В этом случае большие по размеру катионы, по сравнению с кальцием, будут создавать локальные напряжения в решетке ТКФ, что приведет к увеличению растворимости. Кроме того, ионы-заместители, обладающие антибактериальными свойствами, будут придавать материалу матрикса антибактериальную активность, что является необходимым условием для предотвращения возникновения очагов инфекции в зоне операции.

Порошки катион-замещенных ТКФ получали, как описано ранее в [2] методами осаждения из водных растворов и механохимической активацией. Отфильтрованные после синтеза осадки сушили в сушильном шкафу при 110^0 С, после чего проводили кальцинацию при 900^0 С для формирования кристаллической структуры β-ТКФ. Согласно данным РФА, керамика, содержащая медь, цинк, железо является однофазным витлокитом (β-ТКФ), в случае марганца (2+) керамика является двухфазной: 70% - витлокит и 30% - пирофосфат кальция.

Из полученных керамических порошков ТКФ-замещенных готовили шликер на основе полимеров и пропитывали шликером полимерный пористый темплат. После сушки при 90-100^0 С полученную заготовку спекали в муфельной печи при 900^0 С в течение 2 часов. Спеченная керамика была охарактеризована с применением РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ. Пористость определяли с помощью порозиметра TRISTAR (Германия). Установлено, что поры являются взаимосвязанными, открытыми. Размер пор варьирует от 10-20 нм (нано-поры) до 5-10 мкм (микро-поры), 50-150 мкм (макро-поры). Растворимость пористой керамики изучали, как описано в [3], в физиологическом растворе при pH 7.4 (ТРИС-буфер) при температуре 37^0 С. Растворимость ТКФ-замещенной керамики увеличивается в ряду: TCP < FeTCP <ZnTCP <CuTCP. Общая пористость увеличивается в ряду Fe <Cu<Zn от 65 до 85%.

Антибактериальную активность изучали по отношению к штамму E.Coli (табл.1)

Таблица 1.

Антибактериальная активность керамики на основе ТКФ

Ион-заместитель	Диаметр зоны ингибирования, мм	Жизнеспособность клеток, % к контролю
-	0	102 ± 5
Fe^{3+}	26±5	112± 10
Cu^{2+}	27±7	102 ± 9
Zn^{2+}	34±1	87 ± 8

По нашему мнению, антибактериальная активность керамики из замещенных ТКФ обусловлена присутствием в составе керамики ионов, проявляющих антибактериальную активность [4].

Таким образом, вся исследованная керамика на основе катион-замещенных ТКФ. Где катион – железо (3+), медь (2+), цинк (2+) проявляет антибактериальную активность по отношению к штамму E.Coli и перспективна для использования в хирургии костных тканей для лечения костных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № 075-00746-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фадеева И.В.* Медицинская керамика из замещенных фосфатов кальция. // М. : Университетская книга. 2014. 142 с.
2. Патент РФ № 2607743 Способ получения катионзамещенного трикальцийфосфата / *Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю.* Заявка № 2015139993, 22.09.2015.
3. *Fadeeva, I. V., Gafurov, M. R., Kiiaeva, I. A., Orlinskii, S. B., et al* //BioNanoScience. 2017. 7(2). P. 434-438.
4. *Скальный А. В., Рудаков И. А.* Биоэлементы в медицине. // М.: Мир. 2004.

****

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МИНЕРАЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Фадеева И.В.,[1] Гафуров М.Р.,[2] Давыдова Г.А.,[3] Баринов С.М.,[1] Фомин А.С.,[1] Тютькова Ю.Б.[1]
[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва
[2]Казанский Федеральный Университет (КФУ), Казань
3Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (ИТЭБ РАН), Пущино
fadeeva_inna@mail.ru

ABSTRACT

Composite materials of polyvinylpyrrolidone (PVP) with carbonatehydroxyapatite (CHA) and dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) were studied. The phase composition of calcium phosphates included in composites is represented by apatite in the case of CHA and brushite in the case of DCPD. The total porosity of the material is 65-70%, the pore size varies in the range of 10 nm-100 microns. Based on EPR data we suggest the existence of a chemical interaction between PVP and HA. Biological testing *in vitro* revealed that materials containing CHA and DCPD obtained by *in situ* method in PVP solution exhibit acute cytotoxicity. Materials obtained using *ex situ* synthesized CHA are non-toxic and biocompatible.

Композиционные минерал-полимерные материалы на основе поливинилпирролидона (ПВП) используются в медицине в виде мембран при операциях по устранению дефектов костной ткани, в виде объемных пористых материалов для заполнения тканевых дефектов костных, хрящевых и мягких тканей [1]. В качестве минерального компонента используются фосфаты кальция, такие как гидроксиапатит (ГА) и его замещенные формы, как карбонатгидроксиапатит (КГА), катион-замещенные ГА и др, а также дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД), или брушит.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических и биологических свойств порошков и объемных пористых материалов на основе ПВП с КГА и ДКФД. Эти фосфаты кальция получали двумя способами – *in situ* в водном растворе ПВП и *ex situ*, осаждением из водных растворов, с последующими фильтрованием и сушкой. Полученные *ex situ* КГА и брушит диспергироввали в водном растворе ПВП, вспенивали, как описано ранее в [2], сушили в лиофильной сушилке. Фазовый состав композиционных материалов представлен фазами аморфизированного апатита, в случае КГА и брушита, в случае ДКФД. Все материалы набухают в водных растворах, увеличение массы составляет при этом 300-500%, что характерно для гидрогелей. Однако, материалы сохраняют форму в водных растворах в течение 30-40 суток. Изучена пористость объемных пористых материалов с помощью порозиметра TRISTAR (Германия) Общая пористость материала составляет 65-70%, размер пор варьирует в интервале 10 нм - 100 мкм.

Методом ЭПР спектроскопии с рентгеновским облучением образцов установлено, что спектры ПВП и композитов ПВП-ГА отличаются, Разница небольшая, потому что, как показывают измерения в W-диапазоне, спектр от ПВП гораздо слабее при температурах 200-300 К, чем от ГА и располагается как раз в области интенсивных сигналов от ГА, «затушевывается» интенсивным сигналом от азотных радикалов ГА. На основании полученных из спектров ЭПР данных можно высказать предположение о существовании химического взаимодействия между ПВП и ГА.

Биологическое тестирование материалов in vitro выявило, что материалы, содержащие КГА и ДКФД, полученные методом *in situ* в растворе ПВП, проявляют острую цитотоксичность. Материалы, полученные с использованием КГА, синтезированного *ex situ*, являются нетоксичными и биосовместимыми.

Объемные пористые материалы на основе ПВП с КГА, полученным ex situ, перспективны при лечении поврежденных костных и хрящевых тканей.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН П13.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Priya S. G., Gupta A., Jain E., Sarkar J., Damania A., Jagdale P. R., ... & Kumar A.* Bilayer cryogel wound dressing and skin regeneration grafts for the treatment of acute skin wounds. // ACS applied materials & interfaces. 20016. № 8(24). P. 15145-15159.

2. Патент РФ №2705084 *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Трофимчук Е.С.* Способ получения пористых материалов из альгината натрия и поливинилпирролидона, содержащих фосфаты кальция // Заявка 2019109162. 29.03.2019.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОКОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДИЛАТАЦИИ В ВОДОРОДЕ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВА Pd-7,7 МАСС.% Lu

Горбунов С.В.[1], Кольчугина Н.Б.[1], Рошан Н.Р.[1], Каминская Т.П.[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

[2]МГУ им М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

sgorbunov@imet.ac.ru

STUDY OF THERMO-CONCENTRATION DILATATION IN HYDROGEN FOR Pd-7.7 WT.%Lu MEMBRANE ALLOY

Thermo-concentration dilatation in hydrogen was studied for the Pd 7.7 wt.% Lu prepared in form of foil 70 μm thick. It is shown that membranes prepared from the alloy exhibit the stable operation in a temperature range of 250-400 °C since the relative concentration elongation of the foil in this temperature range is ~0.3%.

Одной из основных причин разгерметизации мембран и мембранных элементов являются концентрационные напряжения, которые возникают в результате увеличения объема сплава при растворении в нем водорода, а сплавы палладия растворяют водород непосредственно из газовой фазы до высоких концентраций ≈ 0.3-0.6 ат.H/ат.(Me). Стабильная работа мембранных элементов возможна при термоконцентрационной дилатации менее 1%.

Сплавы Pd с РЗМ перспективны для создания высокопроизводительных мембран для получения особочистого водорода. Из всех РЗМ Lu является наиболее коррозионностойким металлом и имеет самую высокую растворимость в Pd. Ранее были исследованы мембранные характеристики сплавов Pd с Lu в области твердого раствора с содержанием Lu от 3.0 до 16.1 масс.% [1]. На основании этих данных для дальнейших исследований нами выбран состав ~8 масс.% Lu.

Термоконцентрационная дилатация в водороде сплава Pd-7.7 масс.% Lu была изучена в интервале температур от 20 до 400 °C при давлении H_2 – 1 атм с использованием лабораторной установки, оснащенной напорной ячейкой. Для образца проводили три серии измерений «нагрев-охлаждение в вакууме», «нагрев охлаждение в инертной среде» и «нагрев-охлаждение в среде водорода». Разность длин наводороженного и ненаводороженного образца дает приращение длины образца, которое вызвано только растворением водорода (относительное концентрационное удлинение (Δl/l)). Измерения производили с учетом поправки, учитывающей тепловое расширение кварца и захватов из стали Х18Н10Т. Результаты измерений представлены на рисунке.

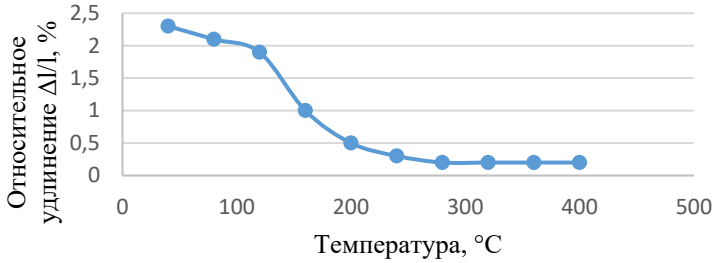


Рисунок - Изобара концентрационной дилатации сплава Pd-7.7 масс.% Lu, P_{H2}=const=1атм.

Полученную температурную зависимость относительного удлинения можно условно разбить на 3 области. В области температур 20-130 °С (область I) концентрационная дилатация имеет наибольшее значение. При этих температурах мембранные сплавы могут быть использованы как сорбенты водорода. В области температур 140 – 250 °С (область II) характерно резкое снижение концентрационной дилатации при повышении температуры. В областях I и II напряжения могут превышать предел прочности мембран, особенно в местах их соединения с конструкционными элементами. В области температур 250 – 400 °С (область III) сплав имеет наименьшую концентрационную дилатацию (<0.3 %). Мембранные элементы с мембранами из сплава Pd-7.7 масс.% Lu могут стабильно работать в этом температурном интервале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 05.604.21.0244, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0244.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р.* // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. L. 4. С. 36-40

****

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ТИТАНА В NaCl-KCl РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

Исаков А.В. [1], Храмов А.П.[1], Чернышев А.А.[1,2], Зайков Ю.П. [1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[2] УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина , Екатеринбург, Россия

isakov@ihte.uran.ru

ELECTROCHEMICAL GRINDING OF TITANIUM IN NaCl-KCl SALT MELTS

Isakov A.V., Khramov A.P., Chernyshev A.A., Zaikov Yu.P.

The potential possibility of obtaining titanium powders by secondary reduction in alkali metal chloride melts was studied. Titanium powders with a specific surface area of 10.19 m^2/g were obtained. The mechanisms of the formation of powders are discussed.

Титановые порошки используются для получения различных материалов и изделий для промышленности и медицины. Различные процессы могут быть интенсифицированы при применении титана высокой удельной поверхности. Существуют значительное количество способов получения титанового порошка. Известно восстановление оксидов титана гидридом кальция. Порошки титана высокой удельной поверхности могут быть получены разложением хлорида титана (II) или взрывом проволоки в атмосфере интертного газа. Вместе с тем, перспективным процессом получения мелкодисперсных металлов является процесс вторичного восстановления в расплавах солей [1]. Теоретические основы данного процесса разрабатываются, однако основной принцип заключается в электрохимически поддерживаемом химическом восстановлении растворенных соединений металла раствором металла, входящего в катионную подрешетку расплава растворителя.

Целью данной работы было определить потенциальную возможность получения порошков титана вторичным восстановлением и изложить теоретический подход к описанию процесса. Титан выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что его можно отнести к металлам обладающим весьма легколетучими хлоридами. Определение потенциальной возможности получения порошка титана позволит расширить представления о границах применимости метода.

При постановке эксперимента исходили из того, что процесс получения порошка зависит от скорости протекания катодного и анодного процессов, а суммарная реакция в объеме электролита в общем случае может быть представлена в виде:

$$z\,\mathrm{AL}_k^{(k-n)-} + n\,\mathrm{B}^{(m-z)+} = z\,\mathrm{A}_{\mathrm{solid}} + n\,\mathrm{B}^{m+} + zk\,\mathrm{L}^- \qquad (1)$$

где: $\mathrm{A\,L}_k^{(k-n)-}$ - комплексы восстанавливаемого металла; $\mathrm{B}^{(m-z)+}$ - раствор щелочного металла; $\mathrm{A}_{\mathrm{solid}}$ - восстановленный порошок; B^{m+} - щелочной металл в составе расплава; L^- - галоген в составе расплава.

Вторичным восстановленные порошки при 700 °С и соотношении катодной и анодной плотности равным 0.1 направляли на исследование. Выявлено, что в процессе анодного растворения титанового анода с последующим восстановленовлением, в объеме расплава кристаллизуются порошки. Фазовый состав порошка из объема расплава представлен на рисунке 1.

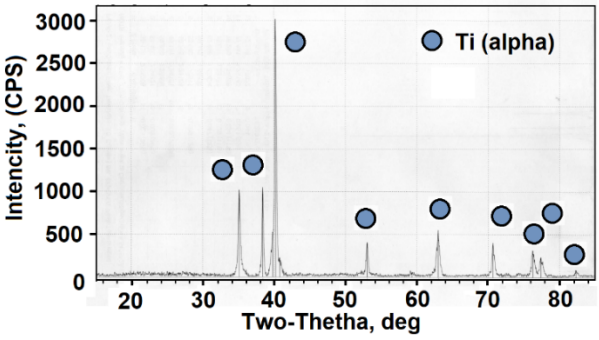


Рисунок 1 – Результаты РФА порошка Ti полученного вторичным восстановлением из расплава NaCl-KCl

Установлено, что порошок тёмно-серого цвета представлял собой однофазный альфа титан. Температура кристаллизации порошка согласуется с температурами полиморфных превращений титана. Полученный порошок подвергали исследованиям при помощи электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены типичные данные SEM порошка титана.

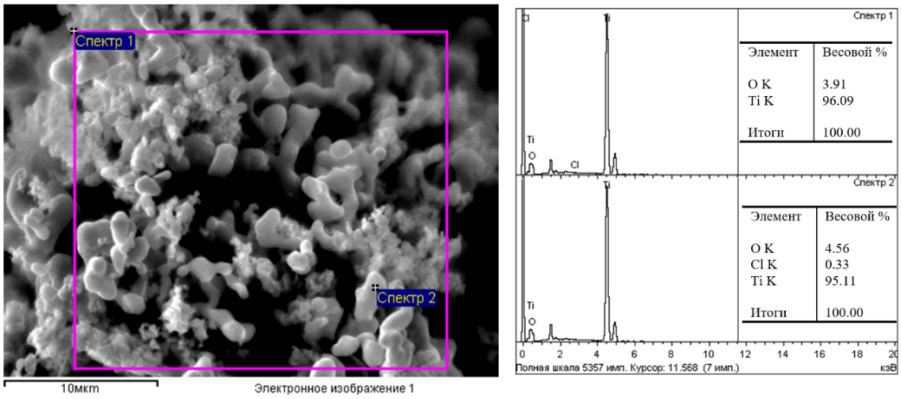


Рисунок 2 – Данные SEM и EDS порошка титана, полученного вторичным восстановлением в NaCl-KCl

Установлено, что порошок обладает развитой поверхностью частиц, которые срастаются в агломераты. EDS анализ поверхности показывает, что порошок стабилизируется оксидной пленкой. Некоторые компоненты электролита могут присутствовать на поверхности.

Полученные порошки подвергали анализу методом БЭТ и исследованию на лазерном анализаторе. Удельная поверхность порошка составила 10.19 $м^2/г$. Типичные данные распределения размеров частиц представлены на рисунке 3.

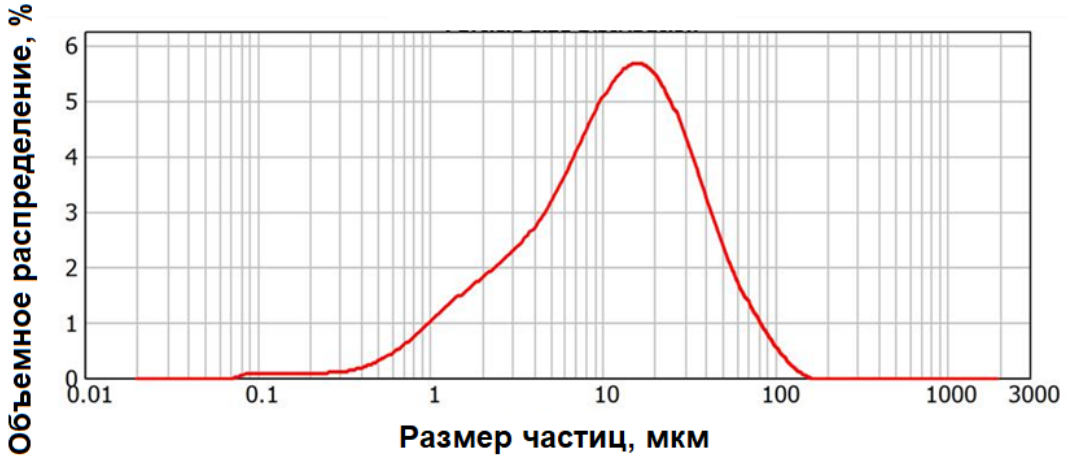


Рисунок 3 – Объемное распределение размеров частиц в порошке Ti полученном из NaCl-KCl

Установлено, что в порошке присутствуют частицы от 0.1 до 150 мкм. Максимум размеров частиц расположен в районе 15.136-19.953 мкм. По сравнению с результатами восстановления оксидов титана гидридом кальция распределение размеров расширено в область меньших размеров.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения мелкодисперсных порошков титана методом вторичного восстановления в расплаве NaCl-KCl. Термодинамические характеристики продуктов и реагентов позволяют проводить получение порошка без затруднений связанных с испарением компонентов расплава. Полученные результаты перспективны для оптимизации в рамках подхода, изложенного в литературе [1]. Результаты дополнят основы процессов получения порошков металлов вторичным восстановлением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaikov Yu.P., Isakov A.V., Apisarov A.P., Nikitina A.O.* // Russian Metallurgy (Metally). 2017. V. 2. P. 535-544.

****

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СПИННИНГОВАНИЯ РАСПЛАВА И МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ GeTe

Иванова Л. Д.[1], Гранаткина Ю. В.[1], Нихезина И. Ю.[1], Мальчев А. Г.[1], Криворучко С. П.[2], Залдастанишвили М. И.[2], Векуа Т. С.[2], Судак Н. М.[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

[2] Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии, Сухум, Абхазия

ivanova@imet.ac.ru

APPLICATION OF MELT SPINNING AND MECHANICAL ACTIVATION METHODS FOR PRODUCTION OF NANOSTRUCTURES ON THE BASED OF GeTe

Ivanova L. D.[1], Granatkina Yu. V.[1], Malchev A. G.[1], Nikhezina I. Yu.[1], Krivoruchko S. P.[2], Zaldastanishvili M. I.[2], Vekua T. S.[2], Sudak N. M.[2]

Цель данного исследования определить возможность повышения термоэлектрической эффективности горячепрессованных образцов теллурида германия, легированного висмутом и медью, за счет использования мелкодисперсных порошков, получаемых спиннингованием расплава или механоактивацией.

Разработаны технологические условия синтеза наноструктурных материалов на основе теллурида германия, используя метод спиннингования расплава и механоактивацию. Исследовался состав $Ge_{0.97}Bi_{0.03}Te$ + 2 ат.% Cu. При спиннинговании расплава шихту указанного состава загружают в тигель и расплавляют с помощью высокочастотного нагрева, который обеспечивает хорошее перемешивание расплава. В камере создается давление инертного газа 1.5–1.7 атм. Расплав перегревают на 350–400 К выше температуры плавления (до 1550–1600 К). После выдержки расплава при этой температуре в течение 2–3 минут создается перепад давления 1.2 атм между плавильной камерой и камерой кристаллизации, и расплав сливается в виде тонкой струи диаметром 0.5–2.0 мм через сифон на поверхность медного водоохлаждаемого быстро вращающегося (до 50 м/с) кристаллизатора, покрытого тонким слоем никеля. Закристаллизовавшийся материал выбрасывается с поверхности кристаллизатора в камеру кристаллизации с наклонными поверхностями, по которым он ссыпается в контейнер для сбора материала. Скорость охлаждения расплава может достигать 10^5–10^6 К/с. При такой скорости кристаллизации возможно подавление процесса ликвации и переход жидкой фазы в твердую фазу того же состава. Механоактивация – это получение очень мелкого порошка, размолом слитков в планетарных высокоэнергетических мельницах в аргоновой камере при вращении водила от 20 до 40 об/мин. При этом можно получать наноразмерные частицы. Однако с уменьшением крупности зерна до наноразмеров, наблюдается слипание размолотых частиц в агломераты, крупные кластеры с размерами от 100 нм до 400 мкм. Мелкие агломераты были объединены в пористые структуры-агрегаты, которые легко разрушаются при механическом воздействии. Порошковые материалы после такой обработки сразу используются для получения горячепрессованных образцов. Кроме того, исследованы свойства образцов, полученных горячим прессованием порошков, приготовленных измельчением слитка до размеров в сотни микрометров. Горячепрессованные шайбы получают в графитовых пресс-формах диаметром 45 мм на вакуумном прессе при удельной нагрузке ~2 т/см^2, температуре 923–973 К, времени прессования

15 минут. Образцы размером 10×10×20 мм вырезают на алмазно-отрезных станках с внутренней режущей кромкой**.** Рентгенографический, микрорентгенофазовый и микроструктурный анализы образцов показали, что все образцы соответствуют ромбоэдрической α-фазе $Ge_{0.97}Bi_{0.03}Te$. Установлено присутствие в образцах включений германия и оксида меди. Образцы, спрессованные из относительно крупного порошка (сотни микрометров), состояли из зерен разного размера и ориентации: мелких (меньше 10 мкм) и довольно крупных (больше 100 мкм), на которых были видны или выходы граней, характерные для ромбоэдрической структуры, или полосы скольжения. Образцы, полученные горячим прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава, имели хорошо ограненные зерна (больше десятков микрометров), которые состояли из более мелких частиц. Наиболее однородную микроструктуру с зернами меньше сотен нанометров имели образцы, полученные из порошка, приготовленного механоактивацией.

Измерены плотность и термоэлектрические параметры (коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность) образцов твердого раствора $Ge_{0.97}Bi_{0.03}Te$, легированного 2 ат% Cu, при комнатной температуре и в интервале температур 300−800 К. Результаты этих измерений, приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 − Термоэлектрические параметры, плотность и пористость при 300 К горячепрессованных образцов из порошков, полученных измельчением до сотен микрометров (*1*), спиннингованием расплава (*2*), механоактивацией (*3*), и *ZT* при 300 и 600 К: плотность измеренная *P*, плотность относительно теоретической P/P_1 (P_1=6.44 г/см)^3, коэффициент Зеебека α, электропроводность σ, теплопроводность общая κ и решеточная $\kappa_{реш}$ и термоэлектрическая добротность *ZT*

№№ образца	*P* *г/см*^{3}	P/P_1 %	α, мкВ/К	σ, См/см	$k_{общ}$, 10^{-3}, Вт/(см×К)	$k_{реш}$, 10^{-3} Вт/(см×К)	*ZT* при 300 К	*ZT* при 600 К
1	6.13	95	115	1900	30	19.5	0.24	0.8
2	6.05	94	102	1960	22	10.8	0.27	1.3
3	5.95	92.4	113	1850	18	10.9	0.39	1.3

Исследованные образцы имеют плотность 6.04±0.1 г/см^3, т.е. (94 ± 1.5)% по отношению к рентгеновской. При комнатной температуре коэффициент Зеебека α=110±7 мкВ/К для всех образцов, что соответствует концентрации носителей тока (0.92–0.95)×10^{20}см$^{-3}$. Если вместо порошка в сотни микрометров (*1*), использовать при прессовании порошки, полученные спиннингованием расплава (*2*) и механоактивацией (*3*), то $k_{реш}$ образцов уменьшается почти в 2 раза (таблица 1). Температурные зависимости термоэлектрических параметров образцов представлены на рисунке 1. Ход кривых σ(*T*) и α(*T*) в интервале 300–750 К указывает на то, что эти материалы являются вырожденными полупроводниками: α возрастает с ростом температуры, σ – уменьшается. При увеличении температуры выше 650 К происходит полиморфное превращение: ромбоэдрическая модификация (α-фаза) переходит в кубическую (β-фазу), что отражается и на температурных зависимостях термоэлектрических свойств образцов в виде изменения хода кривых. Установлено, что наклон кривой $lg\ k_{реш} = f(lgT)^{\chi}$ в области температур 300–550 К составляет χ = -0.4. Оценка термоэлектрической добротности *ZT* в интервале температур 300–750 К (рис. 1е) показывает, наиболее высокие значения *ZT* = 1.3 при 600 К имеют образцы, полученные горячим прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава и механоактивацией.

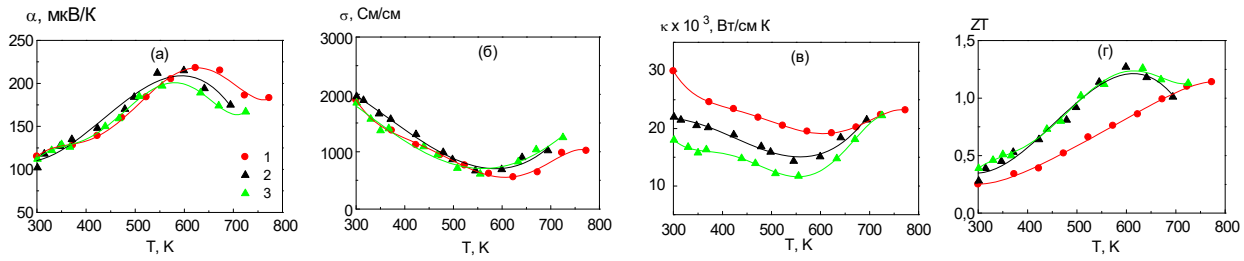


Рис. 1 − Зависимости коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и коэффициента термоэлектрической добротности (г) от температуры горячепрессованных образцов $Ge_{0.97}Bi_{0.03}Te$+2%Cu из порошков, полученных измельчением слитка до размеров сотен микрометров (1), спиннингованием расплава (2) и механоактивацией (3)

Таким образом, использование мелкодисперсных порошков, получаемых спиннингованием расплава или механоактивацией позволяет повысить максимальную термоэлектрическую добротность материалов на основе теллурида германия на ~30% в основном за счет снижения решеточной составляющей теплопроводности.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Abstract

Materials on the basis of *p*-type germanium telluride doped with bismuth and copper were obtained by hot pressing of powders prepared by grinding an ingot up to hundreds of microns in size, to hundreds of nanometers in size (mechanical activation) and melt spinning. The phase composition, microstructure, and thermoelectric properties of the samples were studied. It was established that the structure with grains smaller than hundreds of nanometers has samples obtained by mechanical activation. The thermoelectric figure of merit ZT = 1.3 at 600 K was obtained for samples pressed from powder prepared by mechanical activation or melt spinning.

****

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСТАНОВКИ ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС

Колокольцев В. Н.[1], Боровицкая И. В.[1], Никулин В. Я.[2], Силин П. В.[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

[2]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

vkolokolthev@mail.ru; symp@imet.ac.ru; lfpp@mail.ru

PRODUCTION OF POROUS FILMS FROM SILICATE GLASS USING THE PLASMA FOCUS INSTALLATION

Kolokoltsev V.N., Borovitskaya I.V., Nikulin V.Ya., Silin P.V.

The aim of the work was to obtain and study films of porous silicate glass. The proposed method for producing porous films is based on the rapid cooling of the melt on the surface of a glass plate after exposure to short pulses of argon plasma generated on an electrodischarge installation of plasma focus type. Silicate glass films obtained by such method have the properties of both porous glasses and foam glass. The specific volume density of these films is ~ 0.4 g / cm^3, their porosity and hygroscopicity correspondingly ~ 0.6 and ~ 60%.

Пористые силикатные стекла (ПС) находят применение в химии, биологии, сенсорных устройствах, квантовой микроэлектронике. Обычный способ их получения – обработка кислыми растворами щелочно-боросиликатных стекол [1]. При этом в объеме стекла формируется каркас на основе диоксида кремния (SiO_2) с порами от долей до десятков микрон. Толщина ПС, получаемых этим способом, ограничена величиной ~ 0.2 мм. В тоже время для оптической микроэлектроники и ряде других применений желательны ПС с меньшей толщиной. Помимо этого, получение ПС только из щелочно-боросиликатных стекол сильно ограничивает область их применения.

В данной работе предложен способ получения пленок пористых силикатных стекол путем облучения стеклянных подложек импульсами аргоновой (Ar) плазмы, генерируемыми в электроразрядной плазменной установке типа Плазменный фокус (ПФ) (ПФ-4, ФИАН, Россия [2]). В основе этого способа лежит принцип быстрого охлаждения расплава на поверхности стеклянной пластинки после воздействия интенсивных импульсов плазмы.

Эксперименты проводились при следующих параметрах плазменного облучения: длительность импульса Ar плазмы ~ 100 нс; давление плазмообразующего газа Ar в камере ПФ составляло величину ~1 Торр; плотность потока энергии плазменного импульса на поверхности стеклянной пластинки изменялась в диапазоне $10^7 – 10^8$ Вт/см^2 в зависимости от расстояния между анодом установки ПФ и поверхностью стеклянной пластинки.

Образцы стекол с размерами ~ 40×40 мм, изготовленные из силикатных стекол толщиной 3-4 мм, устанавливали на специальный держатель, который вводился в разрядную камеру установки ПФ. Пористые пленки толщиной ~25-80 мкм размером ~5×5 мм отделяли от поверхности стеклянных пластинок с помощью лезвия бритвы. Структуру пленок изучали на оптическом микроскопе Leica DM ILM (Германия). Микроскоп позволял определять размеры пор и дефекты структуры до величины ~ 0.3 мкм. Удельную объемную плотность (~0.4 г/см^3) и пористость (~0.6) определяли весовым методом. Пленки имели гигроскопичность ~ 60%. Спектры пропускания пленок в области длин волн 0.35-1.0 мкм измеряли на спектрофотометре СФ-46 при температуре 300К. Ввиду хрупкости пленок ПС, их приклеивали на поверхность стеклянных пластинок толщиной 1.5 мм прозрачным клеем

«Контактонол». Толщину пленок определяли на профилометре Ambios XP-2000 (USA). На рис.1 показана пленка силикатного стекла, наклеенная на стеклянную подложку толщиной 1.5 мм (а), и структура поверхности пленок (б, в). Пористые пленки силикатного стекла имели блочную структуру в виде свилей. В объеме пленок видны газовые пузыри размером в десятки и более мкм. Выход пор на поверхности блоков наблюдается в виде отверстий порядка единиц мкм и менее.

Оптические спектры пропускания силикатных пленок толщиной 50 и 70 мкм, приклееные на стеклянную пластинку толщиной 1.5 мм, показаны на рис. 2. Спектры пропускания пленок приведены с учетом поправки поглощения и рассеяния света в пленке клея.

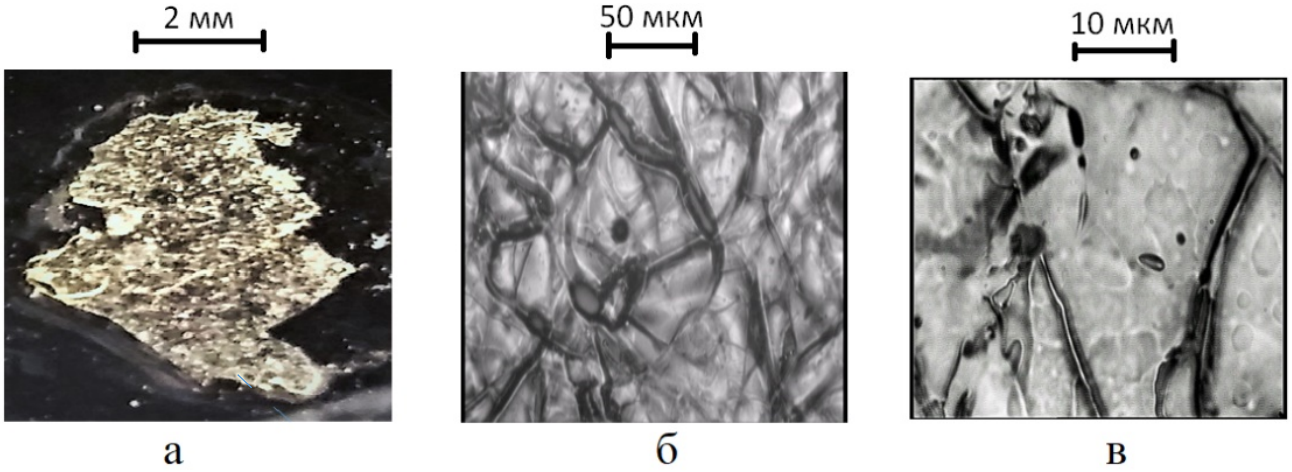


Рис. 1 Образец пористой пленки, приклеенной к поверхности стеклянной пластинки (а). Поверхность пленки при оптическом увеличении ×100 (б) и ×500 (в).

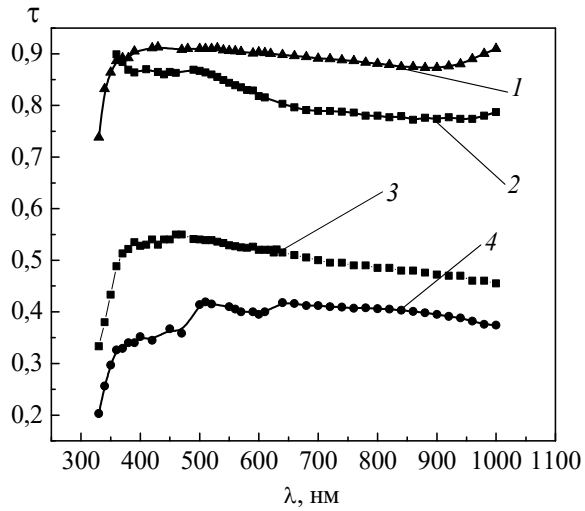


Рис.2 Спектры пропускания пористых пленок на стеклянной силикатной пластинке толщиной 1.5 мм : *1* – исходная чистая пластинка; *2, 3* – пленки толщиной 50 и 70 мкм, соответственно; *4* – пленка клея.

Значения коэффициента пропускания пленок в области λ= 350-500 нм сравнимы с истинно пористыми стеклами [3]. Однако в области λ более 500 нм наблюдается уменьшение пропускания, что может быть связано с менее совершенной структурой пленок и более сильным диффузным рассеянием света на дефектах [4]. Следует также учесть, что в пленки попадают сторонние примеси с анодного узла установки, которые также могут быть цетрами рассеяния света [5].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-12-10351) в части проведения эксперимнтов на установке Плазменный фокус, и в соответствии с государственным заданием № 075-00947-20-00 в части проведения микроструктурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов С.П.* Пористые стекла и их структура. // Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller –Univ. Jena. Math.-Naturwiss. Reihe. 1987. Bd 36. H 5/6. S. P. 817-830.

2. *Polukhin S.N., Gurei A.E., Nikulin V.Ya., Peregudova E.N., Silin P.V.* Studing How Plasma Jets are Generated in a Plasma Focus // Plasma Phys. Rep. 2020. 46. P. 127–37 (https://doi.org/10.1134/S1063780X20020087).

3. *Есикова Н.А., Евстрапов А.А.* Оптические свойства пористых пленок. // Научно-Технический Вестник Санкт-Петербургского Государственного Университета Информационных Технологий, Механики и Оптики. 2007. 37. С. 109-116.

4. *Bohren Craig F., Huffman Donald R.* Absorption and Scattering of Light by Small Particles. // A Wiley-Interscience Publication JOHN WILEY & SONS, ISBN: 978-0-471-29340-8,1998.

5. *Kolokoltsev V.N., Kulikauskas V.S., Bondarenko G.G. et al.* Determination of the Elemtnt Distribution in Films Deposited using the Plasma Focus Fasility by Rutherford Backscattering. // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technicques. 2017. V. 11. № 1. P. 63-68.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W-Cr ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРАМИ МАГНИЯ

Колосов В. Н.[1], Мирошниченко М. Н.[1], Прохорова Т. Ю.[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

v.kolosov@ksc.ru

INVESTIGATION OF THE OBTAINING OF W-Cr SYSTEM POWDERS FROM OXIDES BY MAGNESIUM VAPOURS REDUCTION

Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu.

Использование вольфрама в виде чистого металла на воздухе при умеренных температурах во многом ограничено его окислением [1]. При этом образуются два оксидных слоя. Внешний слой является пористым порошкообразным желтым оксидом вольфрама, а внутренний слой, более тонкий, представляет собой темно-синий, плотно прилегающий оксид. Внутренний оксид трансформируется во внешний оксид с постоянной скоростью. Одним из эффективных способов подавлять окисление вольфрама является легирование его хромом, который преимущественно окисляется и образует непрерывные слои оксида Cr_2O_3 для защиты от дальнейшего окисления [2]. Использование в качестве антикоррозионного элемента хрома обусловлено тем, что сплав W-Cr представляет собой изоморфную систему, а свободная энергия Гиббса образования Cr_2O_3 более отрицательна, чем энергия образования WO_3 [3]. Из-за высокой температуры плавления консолидация сплавов W-Cr требует высокой температуры и длительного времени, приводя к значительному росту зерна и ухудшению механических характеристик. Чтобы снизить температуру спекания используют элементы-активаторы, такие как палладий [4] или кремний [5]. Однако наличие палладия в сплаве ограничивает его высокотемпературные возможности из-за уменьшения температуры солидуса сплава, а кремний приводит к образованию хрупких интерметаллидов и, тем самым, отрицательно влияет на дальнейшую обработку материала. Альтернативой добавкам активаторов при спекании является использование наноразмерных порошков с высокой удельной поверхностью. Такие порошки обеспечивают большую движущую силу при спекании из-за наличия избыточной поверхностной энергии и приводят к плотным компактам при более низких температурах [6]. Ранее было показано, что перспективным способом получения порошков с высокой удельной поверхностью системы W-Mo в виде твердого раствора этих металлов является восстановление двойных оксидных соединений парами магния [7, 8]. Для этого использовали предварительно синтезированные двойные оксиды $MgMo_xW_{1-x}O_4$ и $CaMo_xW_{1-x}O_4$. При их восстановлении происходит снижение температуры сплавообразования за счет более плотной упаковки компонентов системы и, тем самым, уменьшение диффузионного пути атомов W и Mo при образовании твердого раствора в процессе восстановления. Цель настоящей работы – исследование возможности получения высокодисперсных порошков системы W-Cr методом восстановления сложных оксидов этих металлов парами магния.

По аналогии с $CaMo_xW_{1-x}O_4$, возможным прекурсором было выбрано двойное оксидное соединение $CaW_xCr_{1-x}O_4$. Для его синтеза в качестве исходных компонентов использовали Cr_2O_3 («ч»), полученный прокалкой $(NH_4)_2Cr_2O_7$ («чда»), и WO_3 («ч»). К смеси добавляли воду (соотношение т:ж=1:6) и

перемешивали мешалкой в течение 3 ч. Шихту сушили при 100 °С и спекали при температуре 620 °С в течение 6 час, затем размалывали и повторно спекали при 1000 °С. Однако синтез в этих условиях не привел к образованию $CaW_xCr_{1-x}O_4$. Полученный продукт обычно состоял из смеси соединений $CaCrO_4$ и $CaWO_4$. Для проведения экспериментов была выбрана смесь данных соединений в соотношении 65 % $CaCrO_4$ и 35 % $CaWO_4$ (рис. а).

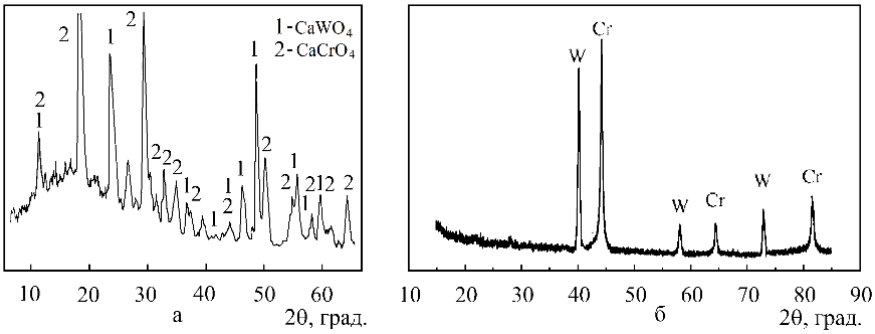


Рисунок – Фрагменты дифрактограмм синтезированной смеси $CaCrO_4$-$CaWO_4$ (а) и продуктов ее восстановления парами магния (б).

Для оценки влияния тугоплавкого оксида CaO, входящего в состав двойных соединений, на характеристики порошков системы W-Cr в качестве прекурсора сравнения использовали смесь из порошков Cr_2O_3 и WO_3. Массовое отношение хрома к вольфраму ней было таким же, как и в смеси двойных оксидов. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [7]. Процесс вели при температуре 700–850 °С и остаточном давлении аргона 5-15 кПа. Продукты восстановления обрабатывали 30 %-ным раствором азотной кислоты («х.ч.») для удаления оксидов магния и кальция.

При всех исследованных режимах после восстановления смесей $CaCrO_4$-$CaWO_4$ на поверхности реакционной массы, наблюдался очень тонкий (доли микрон) налет белого вещества, в то время как после восстановлении смеси Cr_2O_3-WO_3 на поверхности реакционной массы и на поверхности тигля выше уровня загрузки прекурсора наблюдались плотные отложения белого вещества толщиной около 1 мм. С повышением давления в реакторе количество отложений вне реакционной зоны увеличивалось. Тонкий налет белого вещества в первом случае и его плотные отложения во втором случае представляли собой чистый оксид магния. После восстановления смеси $CaCrO_4$-$CaWO_4$ продукт в тигле представлял собой гомогенную смесь, практически соответствующую стехиометрическим соотношениям реакций. Таким образом, процесс восстановления смеси двойных оксидов идет при непосредственном физическом контакте между ними и магнием. Поскольку после восстановления смеси Cr_2O_3-WO_3 большая часть оксида магния находилась в виде отложений вне зоны реакции, и содержание его в основной массе продукта в тигле было незначительным, то в этом случае можно предположить, что процесс восстановления в значительной мере проходит по типу электронно-опосредованной реакции (ЭОР) [9]. Согласно данным РФА, отмытый порошок в обоих случаях содержал механическую смесь Cr и W (рис. б). Формирование сплава Cr-W затруднено, т.к. взаимная диффузия и подвижность атомов в системе низки даже при более высоких температурах. Удельная поверхность порошков смеси хрома с вольфрамом, полученных восстановлением смеси $CaCrO_4$-$CaWO_4$ составляла 32-34 $м^2 \cdot г^{-1}$, что в 3-6 раз в раз превысило поверхность порошков, полученных восстановлением в аналогичных условиях смеси Cr_2O_3-WO_3. Кроме того, при использовании двойных оксидных соединений наблюдается меньшая зависимость поверхности порошков от температуры процесса. Это обусловлено тем, что присутствующие в них тугоплавкие оксиды MgO и CaO, создавая дополнительные прослойки между частицами образующихся металлов, затрудняют коагуляцию частиц. При восстановлении смеси Cr_2O_3-WO_3 с повышением остаточного давления в реакторе удельная поверхность порошков металлов уменьшается. Такая зависимость обусловлена уменьшением количества прослоек оксида магния в структуре восстановленных частиц металла за счет протекания восстановления по типу ЭОР без непосредственного физического контакта реагирующих веществ – посредством переноса электронов. Это способствует коагуляции первичных частиц металла и является причиной снижения удельной поверхности порошков. При восстановлении двойных оксидов с повышением остаточного давления в реакторе удельная поверхность порошков металлов увеличивается. Эта зависимость обусловлена тем, что повышение остаточного давления снижает

скорость испарения магния и тем самым уменьшает количество его паров. Поэтому повышение давления приводит к снижению температуры реакционной массы. Оксид магния, образующийся в результате восстановления, остается в зоне реакции. Тугоплавкий оксид CaO, входящий в состав двойных оксидных соединений, создает дополнительные прослойки между частицами восстанавливаемых металлов и, тем самым, увеличивает количество пор, остающихся после выщелачивания, результатом чего является увеличение удельной поверхности порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект 18-03-00248 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Warren A., Nylund A., Olefjord I.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 1996. V. 14. №5-6. P. 345–353.

2. *Zhou Y., Sun Q.X., Xie Z.M.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 585. P. 771-775.

3. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. // М.: Химия. 2000. 480 с.

4 *Itagaki T., Yoda R.* // Trans Natl Res Inst Met. 1975. V. 17. P. 163-169.

5. *Paul B., Kishor J., Chatterjee A.et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 864-869.

6. *Staab T.E., Krause-Rehberg R., Vetter B.et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 1787–1806.

7. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Вып. 9. часть 1. №1. С. 285-289.

8. *Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu.* // IOP Science. 2019. V. 1347. P. 012128 (5).

9. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. №4. С. 447-450.

****

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ ХРОМА, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Колосов В. Н.[1], Орлов В. М.[1], Мирошниченко М. Н.[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

v.kolosov@ksc.ru

NANOSIZED CHROMIUM POWDERS OBTAINED BY MAGNESIOTHERMIC REDUCTION OF OXIDE COMPOUNDS

Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N.

Хром является благоприятным материалом для изготовления различных наноструктурных устройств. Он образует на поверхности очень тонкий (около 1 нм) слой пассивирующего оксида, который позволяет его хранить и анализировать на воздухе [1]. Существует ряд методов получения наноразмерных порошков хрома. Среди них можно выделить восстановление нитрата хрома в жидких средах [2, 3], термолиз карбенового комплекса Фишера [4], дуговой разряд в смеси водорода и аргона [5] и термическое испарение [6]. Наноразмерные структуры на основе хрома используют в качестве катализаторов [1-4]. Они также рассматриваются как перспективный материал спинтроники и электроники [5-7]. Для катализаторов и ряда других применений представляют интерес порошки хрома с высокой удельной поверхностью. Ранее было показано, что перспективным способом получения порошков металлов подгруппы хрома (W, Mo) с удельной поверхностью до 20 $м^2 \cdot г^{-1}$ является восстановление парами магния его оксидных соединений [8, 9].

Цель настоящей работы – исследование характеристик порошков хрома, полученных путем восстановления парами магния его оксидных соединений, в зависимости от состава прекурсора и условий восстановления.

В качестве прекурсоров использовали Cr_2O_3 («ч.») и хромит $MgCr_2O_4$, который синтезировали в виде порошка методом спекания Cr_2O_3 («ч.») с $MgCO_3$ («х.ч.»). Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [8]. Процесс вели в атмосфере паров магния и аргона («ВЧ»). Тигель с магнием («М95») устанавливали на дно реакционного стакана. Навеску прекурсора и триоксид молибдена массой 5 г загружали в металлические тигли, которые

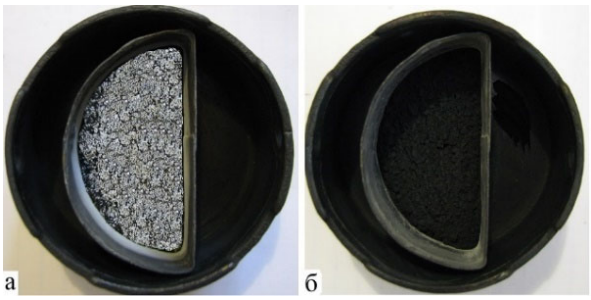
устанавливали над емкостью с магнием. Реакционный стакан закрывали крышкой, в центре которой имелось отверстие для чехла термопары. Сборку помещали в реторту из нержавеющей стали, которую герметизировали, вакуумировали, наполняли инертным газом и нагревали до требуемой температуры при закрытой крышке реакционного стакана, чтобы избежать потери магния. Процесс вели в температурном интервале 700–800 °С и остаточном давлении аргона 5-15 кПа. Продукты восстановления обрабатывали 30 %-ным раствором азотной кислоты («х.ч.») для удаления оксида магния. Порошок хрома отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе при температуре 80 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000, удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами BET и BJH на приборе TriStarII 3020 V1.03. Средний размер кристаллитов ($d_{ОКР}$) оценивали рентгеновским методом по величине областей когерентного рассеяния.

Восстановление соединений проходит согласно реакциям (1) и (2) и в выбранном интервале температур сопровождается значительной убылью энергии Гиббса (таблица).

Таблица - Термодинамические характеристики реакций восстановления магнием оксидных соединений хрома

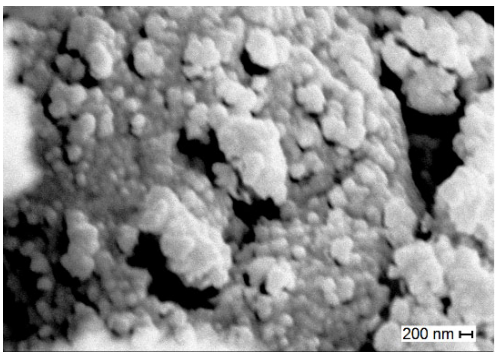
Реакция	$-\Delta H_{реак.}$, кДж·моль$^{-1}$	$\Delta S_{реак.}$, Дж·(моль·К)$^{-1}$	ΔQ_{298}, кДж·кг$^{-1}$	$-\Delta G_{973}$, кДж·моль$^{-1}$	$-\Delta G_{1073}$, кДж·моль$^{-1}$
$Cr_2O_3 + 3Mg = 2Cr + 3MgO$ (1)	1049	-445	4664	615	571
$MgCr_2O_4 + 3Mg = 2Cr + 4MgO$ (2)	1004	-443	3785	573	528

Вид тиглей с реакционной массой после восстановления Cr_2O_3 и $MgCr_2O_4$ приведен на рис. 1. Видно, что при использовании в качестве прекурсора оксида Cr_2O_3 на внутренней боковой поверхности тигля выше уровня загрузки и на поверхности реакционной массы отчетливо проявляются отложения вещества белого цвета, в то время как после восстановления хромита $MgCr_2O_4$ в тех же условиях, поверхность является черной. Согласно данным РФА, корка из вещества белого цвета на поверхности реакционной массы после восстановления Cr_2O_3 представляет собой чистый оксид магния. Под коркой находится порошок хрома. После восстановления $MgCr_2O_4$ в тех же условиях реакционная масса является однородной и представляет собой порошок металла с содержанием MgO, соответствующим его доле согласно реакции (2). Как было показано ранее для других представителей металлов подгруппы хрома (W, Mo), расслоение продуктов при восстановлении Cr_2O_3 обусловлено протеканием электронно-опосредованной реакции без прямого физического контакта между оксидом хрома и магнием – посредством переноса электронов [10].



Прекурсоры: а – Cr_2O_3, б – $MgCr_2O_4$. Т=750 °С, Р =10 кПа
Рисунок 1 – Вид тиглей с реакционной массой после восстановления

При восстановлении парами магния Cr_2O_3 удельная поверхность порошков хрома составляет 3-4 м^2·г$^{-1}$, в то время как при восстановлении $MgCr_2O_4$ – 13-33 м^2·г$^{-1}$. Таким образом, подтверждена возможность значительного увеличения поверхности порошка при использовании в качестве прекурсора сложного оксида, содержащего в своем составе тугоплавкий оксид, как это было установлено ранее для других металлов подгруппы хрома (вольфрама [8] и молибдена[9]). Следует отметить, что величине удельной поверхности 13-33 м^2·г$^{-1}$ порошков хрома, полученных восстановлением $MgCr_2O_4$, соответствует расчётный размер частиц 25-65 нм. Однако, как можно оценить из СЭМ-изображения порошка с удельной поверхностью 33 м^2·г$^{-1}$ (рис. 2), порошок представлен достаточно крупными частицами со средним размером более 200 нм.



Удельная поверхность хрома 33 $м^2 \cdot г^{-1}$
Рисунок – 2. SEM-изображение порошка Cr, полученного восстановлением $MgCr_2O_4$

Согласно модели образования частиц порошка при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов парами магния, высокая удельная поверхность порошка является следствием его нанопористой структуры. Для полученных порошков хрома это подтверждают результаты измерения пористости. Общая поверхность порошка практически равна суммарной поверхности пор. Вид изотерм адсорбции-десорбции порошков хрома, полученных из обоих прекурсоров, соответствует типу IV по классификации IUPAC, которая характерна для мезопористых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shaban M., Hamdy H., Shahin F., Ryu S.-W. Nanosci J. Nanotechnol.* 2011. V. 11. P. 7145-7150.
2. *Tilley R.D., Jefferson D. A.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. №12. P. 3809–3813.
3 Chandra S., Kumar A. // Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 102. №2. P. 250-255.
4. *Son S.U., Jang Y., Yoon K. Y. et al.* // Chem. Commun. 2005. №1. P. 86-88.
5. *Zhang W.S., Brück E., Zhang Z.D. et al.* // Physica B: Condensed Matter. 2005. V. 538. P. 332–338.
6. *Zhang K., Tenailleau C., Alphonse* // *P*. Spectrochim Appl. Phys. A. 2010. V. 100. №4. P. 1049–1055.

7. *Koda T., Mitani S., Mizuguchi M., Takanashi K.* // IEEE Trans. Magn. 2010. V. 46. №6. P. 2060-2062.
8. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 945–852.
9. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С.1081-1086.
10. *Колосов В.Н., Орлов В.М.* // Докл. АН. 2019. Т. 484. №4. С. 447-450.

****

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ЭКРАН ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ РЗЭ-АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

Комендо И.Ю.[1,2], Гордиенко Е.В. [1,2], Досовицкий Г.А.[1,2], Жарова А.А.[1,2], Коржик М.В.[2,3], Мечинский В.А.[2,3], Федоров А.А.[2,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, г. Москва, Россия
[2]НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия
[3]Институт ядерных проблем БГУ, г. Минск, Белоруссия
ilia.komendo@cern.ch

COMPOSITE SCINTILLATION SCREEN FOR THERMAL NEUTRON DETECTION BASED ON RE-ACTIVATED GARNETS AND LITHIUM COMPOUNDS

Сцинтилляционный экран наряду с CCD-камерой - главные элементы систем визуализации, от которых зависит качество изображений в нейтронной интроскопии материалов. В общем случае экран представляет собой подложку, на которую нанесён слой сцинтилляционного порошка. Качество получаемых изображений зависит не только от характеристик слоя, к которым относятся размер светоизлучающих частиц, толщина, плотность слоя, но и от свойств сцинтиллятора – световыход, время высвечивания. Сейчас коммерческие экраны изготавливают, как правило, из смеси ^6LiF (поглотитель нейтронов) с ZnS:Ag (люминофор), а также из Gd_2O_2S:Tb как индивидуального соединения. Эти экраны обладают световыходом ~50 000 фотонов на МэВ поглощенной энергии.

Очевидно, что использование сцинтилляционных порошков с бо́льшим световыходом позволит добиться лучшего качества изображения и пространственного разрешения. Ранее нашей группой были получены соединения со структурой граната, активированные ионами РЗЭ имеющие световыход до 60 000 фотонов/МэВ при активации церием и более 80 000 фотонов/МэВ при активации ионами тербия, которые обладают также быстрой кинетикой высвечивания (основная компонента в пределах 60 нс) [1]. Сцинтилляционные свойства таких материалов сохраняются при диспергировании, что открывает возможности по их использованию в сцинтилляционных экранах нового поколения.

Фирмы-производители сцинтилляционных экранов сообщают о повышении световыхода и пространственного разрешения (при толщине экрана до 30 мкм) при добавлении ^{6}LiF к сцинтиллятору Gd_2O_2S:Tb [2]. Нами был использован похожий приём, но применительно к порошкам со структурой граната. Также для увеличения содержания лития в слое, было использовано связующее на основе силиката лития - Li_2SiO_3. С помощью программного обеспечения GEANT4 нами была рассчитана эффективность поглощения тепловых нейтронов (Рис.1а) и определена минимальная толщина слоя ^{6}LiF для получения эффективности регистрации сопоставимой с газовыми детекторами на основе гелия (Рис.1б).

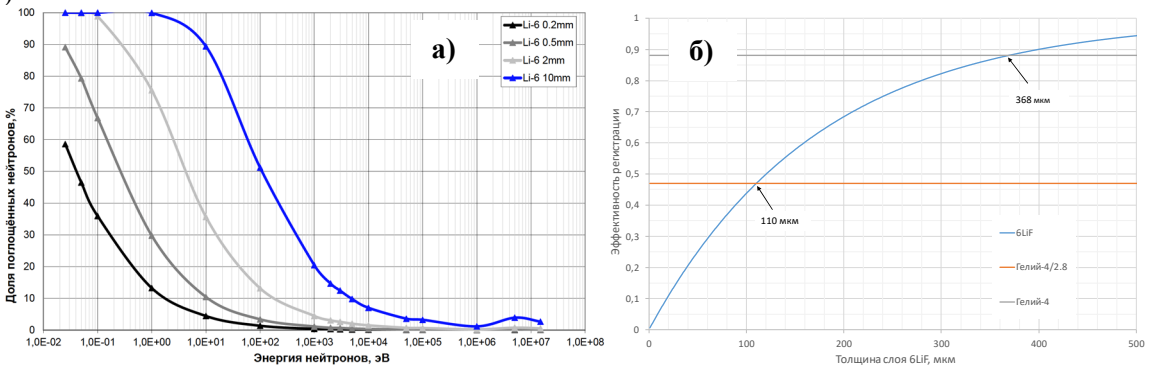


Рисунок 1 – а) Компьютерное моделирование взаимодействия нейтронов со слоями ^{6}Li разной толщины; б) Расчётные значения толщины слоя ^{6}LiF для эффективной регистрации нейтронов

Помимо силиката лития были опробованы связующие на основе поливинилбутираля (5%-й раствор в этаноле) и поливинилового спирта (торговое название CRA-5). Выбранные связующие обладают широким диапазоном прозрачности (Рис.2), в том числе и в области спектральных максимумов высвечивания церий- и тербий-активированных гранатов - 520 и 544 нм соответственно.

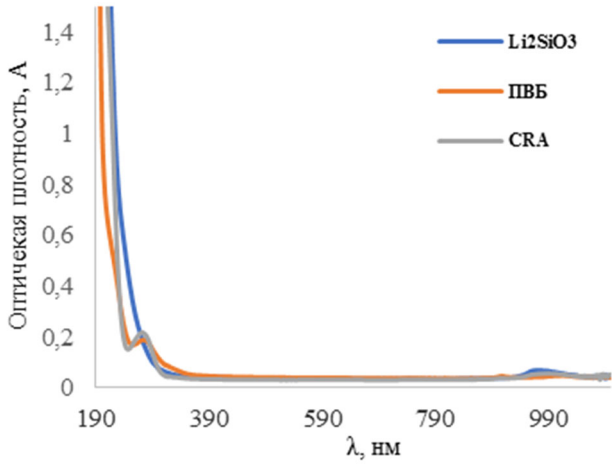


Рисунок 2 – Оптическая плотность связующих при разных длинах волн

Световыход люминесцентного слоя удалось повысить на ~10 % за счёт использования вместо алюминиевой подложки, плёнку из майларового отражателя, на которую наносили смесь люминесцентного порошка со фторидом лития Рис. 3.

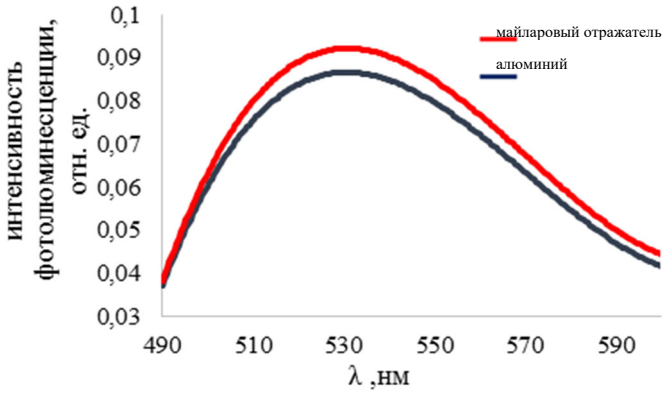


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции $Gd_{1.5}Y_{1.5}Al_2Ga_2O_{12}$:Ce на различных подложках

В докладе будут рассмотрены зависимости свойств сцинтилляционных экранов, на основе смеси сцинтиллятора и фторида лития от размеров частиц, толщины и плотности слоя.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Гранта Правительства Российской Федерации № 14.W03.31.0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dosovitskiy G., et. al.* // Radiation Measurements. 2019. 126. P. 106-133.
2. Электронный ресурс // rctritec.com: [сайт]. URL:https://www.rctritec.com/de/firma.html

****

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ СФЕРОИДИЗАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА МОЛИБДЕНА

Кубанова А.Н., Гвоздев А.Е., Кончакова И.А., Колмаков А.Г.
ФГБОУ ВО «Тульский Государственный Педагогический Университет им. Л.Н. Толстого»
kubanovaAN@tsput.ru

Разработка методов получения порошков металлов и сплавов со сферической формой частиц с заданными свойствами и их коммерциализации является одной из важнейших задач развития аддитивного производства [1]. Термическая плазма, генерируемая либо дуговыми разрядами, либо за счет индукционного нагрева, получила за последние годы широкое применение для осуществления целого ряда технологических операций, включающих поверхностное рафинирование порошкового материала. Она является удобным инструментом для получения высокого уровня сферичности порошковых материалов, полученных различными способами [2]. Порошковые материалы для аддитивных технологий должны обладать высоким уровнем сферичности, в виду того, что при сплавлении частиц самой энергетически выгодной формой является система «сфера-сфера» [3]. Не менее важным фактором является стабильная текучесть (сыпучесть) порошкового материала, обеспечивающая постоянство подачи порошка при печати изделий. Для обеспечения данных свойств применяется сфероидизация порошковых материалов в индукционно-связанной плазме либо в дуговой плазме [4].

Применение тугоплавких материалов в процессе сфероидизации является новшеством. Ввиду высокой температуры плавления молибдена проведение технологического процесса сфероидизации возможно лишь при мощности плазмы, близкой к максимально допустимой. Газовый состав плазмы так же оказывает большое влияние на выгорание рабочего порошка, а неверное соотношение газов и вовсе вызывает нестабильность плазменного потока. Особое влияние на чистоту и уровень сфероидизации рабочего порошка оказывают:

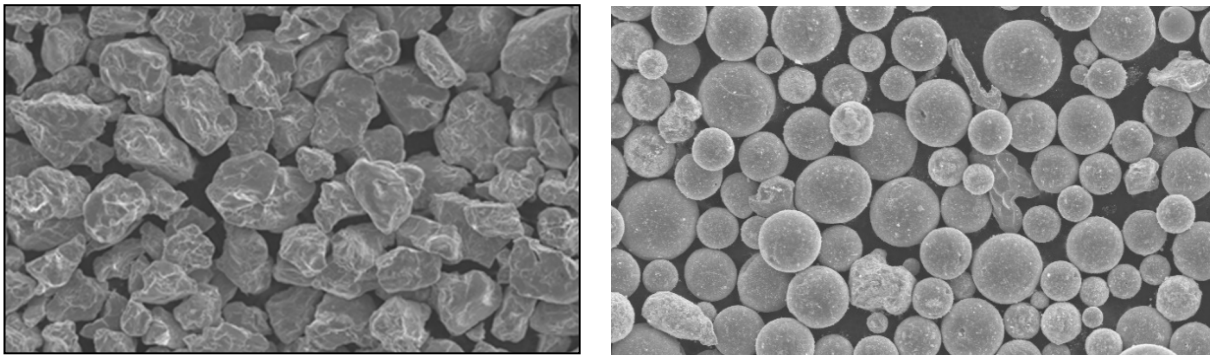
- скорость подачи рабочего порошкового материала;
- выбор области плазмы для подачи рабочего материала;
- диапазон и величина фракционного состава.

В результате многочисленных итераций по подбору оптимального соотношения технологических параметров плазменной сфероидизации порошка молибдена удалось достичь уровня не менее 95% сферических частиц при выходе годного порошка порядка 93% и производительности до 12 кг/час.

Подобранные оптимальные основные технологические параметры плазменной сфероидизации порошка молибдена позволяют достичь:

- текучесть на уровне 9 - 10,4 с по ГОСТ 20899-98 «Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибор Холла)»;
- увеличение насыпной плотности на 58 – 63 % по ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические. Определение насыпной плотности»;
- увеличение плотности утряски на 30 – 35 % по ГОСТ 25279-93 «Порошки металлические. Определение плотности после утряски».

На рисунке 1 представлены фотографии исходного порошка молибдена в молотом состоянии и его же вид после проведения плазменной сфероидизации.



а) б)

Рис. 1 – Порошок молибдена: а) в исходном молотом состоянии; б) состояние после сфероидизации.

В результате проведенной работы удалось установить оптимальные технологические параметры плазменной сфероидизации молотого порошка молибдена, позволяющие добиться максимальной экономической эффективности при получении сферичного молибдена. После процесса сфероидизации наблюдается большое количество микро- и наночастиц, налипших на основную фракцию полученного порошка и образовавшихся в процессе сфероидизации за счет конденсации паров расплавленных частиц рабочего порошка. В связи с этим, необходимыми пост-процессами для сфероидизированного порошка являются операции ультразвуковой промывки и сушки.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» при реализации ПНИЭР «Разработка прототипа ИПО на основе высокопроизводительных вычислений для оценки механических характеристик изделий, производимых с использованием аддитивных технологий (методом селективного лазерного спекания) на основе стратегии изготовления» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0271).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фадеев А.А.* Сфероидизация металлических порошков системы W-Ni-Fe в термической плазме электродугового разряда // Материалы XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 2018. С. 311-313.
2. *Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М.* Аддитивные технологии в машиностроении // ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ». 2015. С. 220.
3. *Barakhtin, B. K., Vasilyeva, O. V., Zhukov, A. S., Kuznetsov, P. A.* Physico-chemical processes in powder consolidation in the method of selective laser fusion // Proceedings of the VII international conference «Deformation and destruction of materials and nanomaterials».Moscow, 2017. P. 951.
4. *Кубанова А.Н., Сергеев А.Н., Добровольский Н.М., Гвоздев А.Е., Медведев П.Н., Малий Д.В.* Особенности материалов и технологий аддитивного производства изделий // Чебышевский сборник. – 2019. Т. 20, вып. 3, С. 452-476.

****

ГИДРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Кузнецов А.А., Анфилов Н.В., Бережко П.Г., Ярошенко В.В., Постников А.Ю., Царев М.В., Мокрушин В.В., Кремзуков И.К., Иванов Д.Г., Забавин Е.В., Сисяев А.В., Половинкин П.Е., Симанов В.А., Соломонов А.В., Царева И.А., Малков И.Л.

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров Нижегородской обл., Россия

tsarev@dep19.vniief.ru

HYDROGEN TECHNOLOGIES IN PROCESSES OF OBTANING OF POROUS METALS

Изделия из пористых металлов широко используются в различных областях науки и техники. Уникальное сочетание малой плотности и механической прочности обуславливает применение этих материалов в строительстве и автомобилестроении, в то время как возможность получения высокопористых изделий с заданной структурой пор определяет их использование в качестве фильтров, электродов, носителей для катализаторов и так далее [1-3]. Существующие технологии получения пористых металлов (металлических пен) весьма разнообразны, и выбор оптимальной технологии зависит от природы металла и от требований, предъявляемых к конечным изделиям. Пены можно получать вспениванием расплава металла пропусканием через него газа, заливкой расплава в матрицу из пористых сфер, осаждением ионов металла из раствора или паров металла из газовой фазы и так далее [1-3]. При этом целый ряд преимуществ дает использование гидридных технологий [4-10], зачастую позволяющих существенно упростить и удешевить отдельные стадии процесса изготовления пористых образцов.

В частности, порошки гидридов металлов широко используются в качестве порообразователей, разлагающихся в расплаве требуемого металла с выделением водорода, и обеспечивающих после остывания получение требуемой пористой структуры конечного изделия [4-6]. По сравнению с барботированием газа через расплав добавки гидридов позволяют значительно повысить технологичность процесса изготовления пены, и получить изделия с регулярной пористой структурой. Порошки гидридов металлов могут также и сами выступать в качестве исходного сырья для получения пен, которое подвергают термической обработке после засыпания в форму заданной геометрии [7,8]. При этом выделяющийся при термическом разложении гидридов водород препятствует существенному уменьшению объема образца при спекании, что позволяет достигать плотности конечных изделий, близкой к насыпной плотности исходного порошка гидрида. Еще одним направлением является использование метода гидрирования-дегидрирования для достижения требуемой степени измельчения пластичных металлов, порошки которых являются исходным сырьем для получения металлических пен методом спекания прессованных образцов [9-12]. Этот метод позволяет получать мелкодисперсные порошки с заданным распределением частиц по размерам, что обеспечивает возможность регулирования пористой структуры конечных изделий за счет спекания нужной фракции порошка.

В докладе представлен опыт РФЯЦ-ВНИИЭФ в применении гидридных технологий в процессах получения пористых изделий из разных металлов, обладающих заданными свойствами, накопленный при решении различных прикладных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Garcia-Moreno F.* // Materials, 2016. V. 9 (2). P. 85.
2. *Banhart J.* // Progress in Materials Science. 2001. V. 46 (6). P. 559-632.
3. *Banhart J.* // In «Comprehensive Composite Materials II». 2018. V. 4. P. 347-363.
4. *Duarte I. et al.* // Acta Mater. 2000. V. 48 (9). P. 2349-2362.
5. *Anfilov N.et al.* // Alternative Energy and Ecology, Special Issue. 2003. 104.
6. *Anfilov N. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 132-135.
7. *Маркушкин Ю. и др.* // Патент РФ #2106931. приоритет 31.12.1996.
8. *Ярошенко В. и др.* // Патент РФ #2690764. приоритет 31.08.2018.
9. *Баранов С. и др*. // Патент РФ #2240896. приоритет 11.03.2003.
10. *Кремзуков И.и др.* // Патент РФ #2301723. приоритет 14.11.2005.
11. *Бережко П. и др.* // Альтернативная энергетика и экология. 2006. V. 43 (11). P. 47-56.
12. *Мокрушин В. и др. //* Патент РФ #2634110. приоритет 16.03.2016.

****

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ

Ланцев Е.А. , Малехонова Н.В. , Чувильдеев В.Н. , Нохрин А.В. , Болдин М.С. , Андреев П.В., Сметанина К. Е.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

elancev@nifti.unn.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THE FEATURES OF SPARK PLASMA SINTERING OF TUNGSTEN CARBIDE CERAMICS WITH VARIOUS COMPOSITION AND DISPERSION

The results of studies of the kinetics of high-speed spark plasma sintering (SPS) of plasma-chemical nanosized and industrial micron tungsten carbide powders are described. During SPS the carburization of the surface layer of tungsten carbide samples takes place, which leads to differences in the phase composition and hardness of the surface and central regions of sintered ceramics. The process of high-speed sintering of tungsten carbide can be sequentially represented as a change of the following mechanisms: rearrangement of particles at lower temperatures (Stage I) sintering of particles due to grain boundary diffusion (Stage II) sintering due to diffusion in the crystal lattice (Stage III- 1) sintering under conditions of intensive grain growth with an abnormally low diffusion activation energy (Stage III-2).

Целью работы являлось исследование особенностей уплотнения, структуры и свойств ультрамелкозернистых керамик на основе карбида вольфрама, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

В качестве объектов исследования выступали нанопорошки монокарбида α-WC, полученные методом плазмохимического синтеза с последующим восстановительным отжигом в водороде при различных температурах (1000 °C, 1 ч для нанопорошков №3 и ~1050 °C, 3 ч для нанопорошков №4). Более низкая температура восстановительного отжига способствовала наличию в составе нанопорошка №3 частиц вольфрама α-W. В качестве объектов сравнения использовались промышленные микронные порошки монокарбида вольфрама α-WC производства Кировоградского завода твердых сплавов (Россия). Промышленные порошки имели средний размер частиц по Фишеру равный 3 мкм (порошок №1) и 0.8 мкм (порошок №2). Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой h = 4 мм проводилось методом ЭИПС при помощи установки «Dr. SINTER model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd.). При спекании по Режиму I образцы нагревались со скоростью 50 °C/мин до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Величина приложенной нагрузки составляла 70 МПа. Температура измерялась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. Точность определения температуры составляла ±20 °C. С помощью дилатометра входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625 фиксировалась зависимость усадки и скорости усадки от температуры. При спекании по Режиму II изотермические выдержки длительностью 60 мин проводились при трех температурах, соответствующих стадии интенсивной усадки в режиме непрерывного нагрева. Спекание проводилось при давлении 70 МПа. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 25 °C/мин. В процессе спекания контролировалась зависимость усадки (L) и скорости усадки (S) от времени выдержки при заданной температуре.

Твердость и трещиностойкость керамик измерялись с помощью микротвердомера Qness A60+. Исследования структуры проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α, шаг сканирования 0.04°, время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе «Diffrac.EVA». Количественный анализ проводился методом Ритвельда. Точность определения объемной доли фаз составляла ~0.2%.

Идентификация механизмов уплотнения проводилась на основе анализа температурных зависимостей усадки. Показано, что спекание порошков чистого карбида вольфрама состоит из трех стадий: стадия I – низкотемпературное уплотнение до 50% относительной плотности; стадия II – уплотнение при средних температурах нагрева до 75-80% относительной плотности; стадия III – высокотемпературного уплотнения до достижения образцами максимально возможной плотности. Увеличение размера исходных частиц карбида вольфрама в составе порошков, а также добавка 1% чистого вольфрама в состав плазмохимических порошков сдвигает температурно-временные интервалы уплотнения в сторону больших температур, а также уменьшает абсолютное значение усадки прессовок.

Процесс высокоскоростного спекания карбида вольфрама можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц за счет зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузии в кристаллической решетке (Стадия III-1) → спекание в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2). Процесс распада частиц монокарбида вольфрама на α-WC и W_2C минимизирован за счет высокой скорости нагрева и малой концентрации кислорода в порошках.

Установлено, что энергия активации высокоскоростного спекания слабо зависит от величины исходного размера частиц карбида вольфрама, а также от фазового состава исходных порошков – эти параметры оказывают наиболее существенное влияние на длительность и температурно-временной интервал стадий спекания, а также на величину плотности (усадки), при которой происходит смена механизмов диффузии, определяющих интенсивность усадки на каждой из стадий спекания. Так энергии активации Стадии II для исследуемых порошков составили 8-12 kT_m (~210-310 кДж/моль) и оказались близки к энергии активации диффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама. Энергия активации спекания на Стадии III-1 (14-15 kTm ~ 350-380 кДж/моль) оказывается заметно больше энергии активации ЭИПС на Стадии III-2 (6-7 kTm ~ 155-180 кДж/моль). Отметим, что энергия активации ЭИПС на Стадии III-1 соответствует энергии активации объемной диффузии (~368 кДж/моль). Энергия активации на Стадии III-2 достаточно типична для энергии активации спекания карбида вольфрама в случае доминирования зернограничной диффузии и интенсивного роста зерен, а также близка к энергии активации ползучести карбида вольфрама в данном интервале температур (250 кДж/моль). Увеличение размера частиц карбида вольфрама смещает температурно-временные интервалы уплотнения в сторону больших температур, а также уменьшает максимальное значение усадки и скорости усадки керамик.

Установлено, что при высокоскоростном электроимпульсном плазменном спекании происходит науглероживание поверхностного слоя образцов карбида вольфрама, что приводит к различиям в фазовом составе и твердости поверхностной и центральной областей спеченных керамик. Обобщение полученных результатов показывает, что в центральной части сечения образца, обладающей повышенной твердостью и пониженной трещиностойкостью, присутствует частицы W_2C. Науглероживание поверхностного слоя при ЭИПС приводит к повышению трещиностойкости керамик, а также отсутствию частиц W_2C.

Работа выполнена при поддержке РНФ №18-73-10177.

****

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

Ланцев Е.А. [1], **Малехонова Н.В.**[1], **Чувильдеев В.Н.** [1], **Нохрин А.В.** [1], **Благовещенский Ю.В.** [2], **Болдин М.С.** [1], **Андреев П.В.** [1], **Сметанина К. Е.** [1], **Исаева Н.В.**[2]

[1]*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

elancev@nifti.unn.ru

SPARK PLASMA SINTERING OF PLASMACHEMICAL TUNGSTEN CARBIDE NANOPOWDERS WITH HIGH OXYGEN CONTENT

The features of spark plasma sintering (SPS) of plasmachemical nanopowders with a high oxygen content are studied. It has been shown that the process of nanopowder shrinkage during SPS is limited by grain boundary diffusion processes with abnormally low activation energies. It was established that the decrease in the activation energy of SPS can be caused by the influence of oxygen on the diffusion permeability of the grain boundaries of tungsten carbide at the stage of intense compaction, as well as by anomalous grain growth at the stage of high -temperature sintering. The SPS kinetics of nanopowder compositions WC-W_2C-WO_3-W at the stage of intense compaction is controlled by the rate of processes of sintering of oxide particles with their simultaneous transformation into W_2C particles, and then, at the stage of high temperature sintering, by the plastic flow of W_2C particles in the presence of tungsten particles. SPS method yielded ceramic samples with a high density (98-99%), an ultrafine-grained structure (average grain size less than 0.3 μm), with increased hardness H_v = 30.5 GPa with Palmquist fracture toughness of ~ 6.5 MPa*$m^{1/2}$.

Цель работы заключалась в экспериментальном исследовании особенностей уплотнения плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода в процессе электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), а также в изучении структуры и механических свойств полученных образцов.

В качестве объектов исследования в работе выступили нанопорошки монокарбида вольфрама α-WC с различным содержанием кислорода, углерода и примесных фаз (полукарбида W_2C, вольфрама α-W) полученные плазмохимическим методом. Нанопорошки системы W-C получены в процессе восстановительного синтеза из триоксида вольфрама WO_3 и метана в азотоводородной (H_2 + N_2) дуговой термической плазме. Полученные порошки представляют собой смесь W_2C, WC_{1-x} (β-WC), α-W, оксидов вольфрама и углерода с преобладанием в полученной смеси полукарбида W_2C (~ 65 об.%). Синтез монокарбида вольфрама проводился в среде водорода при температуре 950-1050 °C, в течение 3-5 ч. За счет варьирования температуры и времени отжига в водороде варьировали концентрацию кислорода и объемную долю частиц (W_2C, α-W) в синтезированных нанопорошках.

Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой h = 3 мм проводилось методом ЭИПС при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625. Спекание проводилось в вакууме (4 Па), путем пропускания миллисекундных (3.3 мс) импульсов постоянного тока большой мощности (до 5 кА) через графитовую пресс-форму. Спекание осуществлялось путем нагрева с заданной скоростью (50 °C/мин) до температуры спекания T_s = 1500 °C с последующим охлаждением в свободном режиме. Величина приложенной нагрузки составляла 70 МПа. Выдержка при температуре спекания отсутствовала (t = 0). Точность определения температуры - ±20 °C, контроль температуры осуществлялся с помощью оптического пирометра «Chino IR-AH» (Япония), сфокусированного на поверхности графитовой пресс-формы. В процессе нагрева контролировалась усадка (L) и скорость усадки (S) порошков. Твердость и трещиностойкость керамик измерялись с помощью микротвердомера Qness A60+. Исследования структуры проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α, шаг сканирования 0.04°, время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе «Diffrac.EVA». Количественный анализ проводился методом Ритвельда. Точность определения объемной доли фаз составляла ~0.2%.

Было показано, что кинетика высокоскоростного спекания нанопорошков монокарбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода и малым наличием частиц W_2C носит двухстадийный характер, интенсивность которого определяется интенсивностью процессов диффузии углерода по границам зерен. Низкие значения эффективной энергии активации спекания на стадии интенсивного уплотнения обусловлены, в первую очередь, повышенной концентрацией кислорода и наличием нанотолщинных слоев оксидов на поверхности синтезированных наночастиц. Это, вероятно, изменяет диффузионную проницаемость границ зерен и способствует ускорению процесса гетеродиффузии углерода по границам зерен карбида вольфрама. Незначительное снижение энергии активации спекания на завершающей стадии уплотнения обусловлено аномальным ростом зерен, «зародышами» для которого выступают частицы W_2C, которые присутствуют в нанопорошке изначально или образовались в процессе спекания окисленного нанопорошка.

Установлено, что кинетика электроимпульсного плазменного спекания нанопорошков с повышенным содержанием оксидов и частиц вольфрама на стадии интенсивного уплотнения контролируется скоростью процессов припекания частиц вольфрама с их одновременной трансформацией в частицы W_2C, а потом, на стадии высокотемпературного спекания, процессом пластического течения частиц W_2C в присутствии частиц вольфрама.

Образцы керамик, спеченные из нанопорошков с повышенным содержанием кислорода, характеризуются близкой к теоретической плотностью, ультрамелкозернистой структурой (размер зерна менее 0.3 мкм), высокой твердостью (более 30 ГПа) и повышенной трещиностойкостью (5.1-5.5 МПа*м$^{1/2}$). Хорошее сочетание высокой твердости и трещиностойкости достигнуто при электроимпульсном плазменном спекании нанопорошков с начальным содержанием углерода 6.08%, кислорода 1.32% и малой (менее 1%) объемной долей частиц W_2C – полученные образцы имеют высокую плотность (98.28%), ультрамелкозернистую структуру (средний размер зерна 0.23 мкм), повышенную твердость по Виккерсу H_v = 30.5 ГПа при минимальной трещиностойкости ~ 6.5 МПа·м$^{1/2}$.

Работа выполнена при поддержке РНФ №18-73-10177.

****

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СВЕРХНИЗКОКОБАЛЬТОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Ланцев Е.А. [1], **Малехонова Н.В.**[1], **Чувильдеев В.Н.** [1], **Нохрин А.В.** [1], **Благовещенский Ю.В.** [2], **Болдин М.С.** [1], **Андреев П.В.** [1], **Сметанина К. Е.** [1], **Исаева Н.В.**[2]

[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

[2] *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

elancev@nifti.unn.ru

SPARK PLASMA SINTERING OF PLASMACHEMICAL TUNGSTEN CARBIDE NANOPOWDERS WITH HIGH OXYGEN CONTENT

The features of spark plasma sintering (SPS) of plasma-chemical nanopowders WC-(0.3, 0.6, 1) wt.% Co were studied. The SPS process of ultralow-cobalt hard alloys can be sequentially represented as a change of the following mechanisms: rearrangement of particles at lower temperatures (Stage I) → sintering of WC-Co particles due to Coble diffusion creep of cobalt, the intensity of which is determined by the grain boundary diffusion rate (Stage II) → sintering due to diffusion creep, the rate of which is limited by the bulk diffusion in cobalt (Stage III-1) → sintering of tungsten carbide particles along the intergranular boundaries of WC/WC under conditions of intensive grain growth (Stage III-2). Samples with a high density (96.4-98.4%) and high mechanical properties were obtained (for the WC-0.3% Co hard alloy: H_v ~ 20.5 GPa, K_{1C} = 7.1 MPa·$m^{1/2}$).

Целью работы являлось изучение особенностей электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) мелкозернистых сверхникокобальтовых твердых сплавов на основе карбида вольфрама с различным содержанием кобальта WC-(0.3-1)вес.%Co и, в частности, изучение влияния малых добавок кобальта на микроструктуру и механические свойства полученных образцов.

В качестве объектов исследования в работе выступили нанопорошки монокарбида вольфрама α-WC, полученные плазмохимическим методом с последующим восстановительным отжигом в водороде при температуре 1050 ℃ (3 ч). В нанопорошок карбида вольфрама с начальным размером частиц 95 нм методом осаждения из спиртового раствора солей $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ добавлялись различные концентрации кобальта: 0.3, 0.6 и 1 вес.% Co. Осаждение солей проводилось в условиях активного перемешивания, при температуре 100 ℃. После осаждения полученные нанопорошки WC-Co подвергались восстановительному отжигу в водороде последовательно при температуре 300 ℃ (1 ч) и 700 ℃ (3 ч). Отжиг проводился в водородной печи Nabertherm RS 120/750/13. Средний размер частиц RBET рассчитывался исходя из данных по удельной поверхности, измеренной методом BET: RBET = 6/(ρ·S), где ρ – теоретическая плотность монокарабида вольфрама, S – площадь удельной поверхности, измеренная с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics). Концентрация кислорода и углерода измерялась с помощью прибора CS-600 Leco.

Компактирование образцов диаметром 12 мм и высотой h = 4 мм проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625 (Япония). Спекание нанопорошков проводилось в вакууме (2-5 Па), в режиме непрерывного нагрева и в режиме изотермической выдержки. Спекание в условиях непрерывного нагрева осуществлялось путем нагрева образцов с заданной скорость 50 ℃/мин до температуры спекания T_s с последующим охлаждением в свободном режиме. Выдержка при температуре T_s отсутствовала. Спекание проводилось в условиях одноосного давления 70 МПа, которое прикладывалось к образцу одновременно с началом нагрева. Температура определялась оптическим пирометром CHINO IR-AH, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы. Точность определения температуры составляла ±20 ℃. Спекание в режиме изотермической выдержки проводилось при трех различных температурах, соответствующих стадии интенсивной усадки в режиме непрерывного нагрева. Выдержка на каждой температуре составляла 60 мин. Давление составляло 70 МПа. Скорость нагрева до температуры выдержки составляла 25 ℃/мин. В процессе экспериментов контролировалась зависимость усадки (L) и скорости усадки (S) порошков от температуры нагрева и времени изотермической выдержки.

Установлено, что в процессе ЭИПС нанопорошков WC-(0.3-1) вес.% Co происходит науглероживание поверхности, что приводит к различиям в фазовом составе и физико-механических свойств поверхностного и центрального областей спеченных твердых сплавов. Показано, что в центральной части спеченных образцов сверхнизкокобальтовых твердых сплавов присутствует ~2-4% частиц η-фазы, объемная доля которых незначительно увеличивается с повышением концентрации кобальта. Показано, что в образцах, спеченных в режиме изотермической выдержки при температурах 750-850 °C встречаются частицы η-фазы трех модификаций: $Co_3W_9C_4$ (только в сплаве с 0.3%Co), Co_6W_6C и Co_3W_3C (в твердых сплавах с 0.6 и 1%Co).

Было показано, что полученные методом ЭИПС образцы имеют высокую плотность (96.4-98.4% от теоретической величины), мелкозернистую структуру и высокие механические свойства: твердость твердого сплава WC-0.3%Co составляет ~20.5 ГПа, а величина коэффициента трещиностойкости по Палмквисту – K_{1C} = 7.1 МПа·м$^{1/2}$. Полученный результат свидетельствует, по нашему мнению, об эффективности совместного использования технологии ЭИПС и химико-металлургического метода нанесения ультратонких слоев металлической фазы на поверхность синтезированных наночастиц карбида вольфрама.

Процесс высокоскоростного спекания ультрамелкозернистых сверхнизкокобальтовых твердых сплавов можно представить в виде последовательной смены следующих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах (Стадия I) → спекание частиц WC-Co за счет диффузионной ползучести кобальта по Коблу, интенсивность которой определяется скоростью зернограничной диффузии (Стадия II) → спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте (Стадия III-1) → спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен (Стадия III-2).

Работа выполнена при поддержке РНФ №18-73-10177.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНЕЙ (110) И (001) СМЕШАННОГО КРИСТАЛЛА $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2•6H_2O$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СКОРОСТИ ПОДАЧИ РАСТВОРА И ЕГО КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА.

Лясникова М.С., Гребенев В.В., Ковалёв С.И., Васильева Н.А., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Волошин А.Э.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

mlyasnikova@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE (110) AND (001) FACES STABILITY OF A MIXED $K_2Ni_XCo_{(1-X)}(SO_4)_2•6H_2O$ CRYSTAL WITH A CHANGE IN THE SPEED OF THE SOLUTION AND ITS QUALITATIVE COMPOSITION

Lyasnikova M.S., Grebenev V.V., Kovalev S.I., Vasilyeva N.A., Rudneva E.B., Manomenova V.L., Voloshin A.E.

By laser interferometry, the change in surface morphology of the faces (001) and (110) of the mixed crystal $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2·6H_2O$ (KCNSH) from supercooling the solution at different flow rates and solution compositions was studied. It was found that at supercoolings above $\Delta T > 2.0$ °C the surface of the mixed crystal of KCNSH is steady both in case of change of flow rate, and in case of contact with solution of nonequilibrium structure. At lower supercooling values, local manifestations of the isomorphic substitution reaction are observed on the crystal surface. Furthermore, it has been found that for the edge (001), critical supercooling in which the crystal surface is stable and the exchange reaction does not proceed is higher than for the edge (110).

Процессы роста однокомпонентных кристаллов достаточно широко описаны в литературе, однако подходы классической теории не могут характеризовать процесс образования смешанного кристалла в полной мере. Согласно правилу фаз Гиббса, при увеличении числа компонентов в системе растет число ее степеней свободы. В случае с трехкомпонентной системой, как в нашей системе $K_2Ni(SO_4)_2•6H_2O$ - $K_2Co(SO_4)_2•6H_2O$ - H_2O, это означает, что при одной и той же температуре может быть сколь угодно много равновесных пар раствор-кристалл. В случае контакта смешанного кристалла с неравновесным раствором поверхность растущего кристалла представляет собой мозаику из участков растворения и островков новой равновесной фазы, в которой соотношение изоморфных компонентов отличается от основного кристалла. Данная реакция получила название реакции изоморфного замещения [1], при

которой акты роста и растворения кристалла протекают одновременно. Одной из причин мозаичной микронеоднородности в смешанных кристаллах может быть любая нестационарность потока раствора. Это может происходить, например, из-за развития турбулентности или обычного реверсивного перемешивания раствора, когда скорость движения раствора падает от максимального значения до нуля, а затем раствор начинает движение в противоположную сторону.

Целью работы являлось исследование особенностей процесса изоморфного замещения и условий его подавления. Методом лазерной интерферометрии была исследована устойчивость поверхности кристалла $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) к локальным обменным процессам в статическом режиме при контакте с неравновесным раствором и в динамическом режиме при изменении скорости движения раствора.

Работа велась на установках, в которых основным элементом была ячейка, являющаяся одним из плеч классического интерферометра Майкельсона. Это позволяло наблюдать in situ изменения на поверхности растущего кристалла, в том числе интерференционные полосы равного наклона от вицинальных холмиков роста. Проводились эксперименты двух типов: 1 - изменялся состав раствора при постоянной температуре и 2 - изменялась скорость потока при разных температурах и постоянном составе раствора. Исследования проводились на монокристаллических образцах размерами до 3 мм, полученных в чашках Петри спонтанным осаждением кристаллов из раствора с соотношением KCSH:KNSH=1:2. Насыщенные растворы для исследований готовили при температурах T = 34.5 - 40 °C. При исследовании устойчивости граней (001) и (110) кристаллов KCNSH при взаимодействии с водными растворами $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2$ x = 0.08 и 0.16 перемешивание в ячейке с кристаллом отсутствовало, рост проходил в диффузионном режиме. При исследовании влияние скорости движения раствора на процесс изоморфного замещения эксперименты о проводились при двух скоростях подачи раствора – V = 10 см/с и V = 55 см/с с постепенным увеличением переохлаждения раствора.

Результаты показали, что с увеличением отклонения состава исследуемого раствора от исходного для кристалла (KCSH:KNSH=1:2) критическое переохлаждение возрастает, однако при переохлаждениях выше $\Delta T > 2.0$ °C во всех случаях наблюдается рост кристалла. Кроме того, критическое переохлаждение зависит от ориентации грани кристалла: для грани (001) кристалла KCNSH оно больше, чем для (110), то есть обменную реакцию сложнее подавить. Также обнаружено, что при изменении скорости потока от 10 см/с до 55 см/с при переохлаждениях более 2 °C поверхность смешанного кристалла KCNSH устойчива, при меньших значениях переохлаждения изменение скорости потока приводит к локальным проявлениям реакции изоморфного замещения..

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. // СПб.; Изд-во «Журнал «Нева»». 2004. 318с..

****

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ШАБАЗИТА И ФИЛЛИПСИТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА

Мамедова Г. А.

Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан

gunelmamadova@mail.ru

CRYSTAL CHEMICAL ASPECTS OF SYNTHESIS OF CHABASIT AND PHILLIPSYT ON THE BASIS OF NATURAL MINERAL OF NAKHCHIVAN

Mamedova Gunel Aslan

Впервые проведен гидротермальный синтез практически важных цеолитов типа шабазита и филлипсита на основе природного цеолита Нахчывана в среде $Ca(OH)_2$, в присутствии минерализатора ($CaCl_2$) и изучены кристаллохимические аспекты процесса.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78.5% которого составляет основной минерал – морденит, 19.5% кварц и 2.00% анортит.

Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°С в течение 3 суток. Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, коэффициент заполнения автоклавов F=0.8.

Идентификация цеолитовых фаз проведена рентгенографическим (2D PHASER «Bruker» (CuK_α, 2θ, 20-80°)), термогравиметрическим (NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M), ИК-спектроскопическим (Nicolete IS-10) и электронно-микроскопическим (Hitachi 3000 TM (увеличение 30000 раз)) методами анализа.

78.5 % исходного компонента состоит из морденита, каркас которого легко возникает при конденсации ксонотлитовых, то есть сдвоенных волластонитовых лент, первичными структурными элементами ячейки являются алюмокислородные и кремнекислородные тетраэдры, каждый из которых входит, соединяясь через атомы кислорода, по крайней мере, в одно энергетически стабильное 5-членное кольцо в каркасе. Цепи из 5-членных колец соединяются между собой через 4-членные кольца двумя способами, образуя искривленные 12-членные кольца, ограничивающие вертикальные каналы с эллиптическим сечением.

В структуре филлипсита тетраэдры кремния и алюминия расположены группами параллельно или почти параллельно один над другим. При сцеплении этих четырехчленных колец всегда возникают восьмичленные кольца, которые определяют его молекулярно-ситовые свойства. Алюмосиликатный каркас филлипсита состоит из батиситовых цепочек и в результате конденсации этих цепочек создается четырех- и восьмичленные кольца.

Для структуры шабазита характерно сцепление четырех-, шести- и восьмичленных колец из алюмокремниевых тетраэдров. Макроструктурные единицы шабазита разделены двухэтажными шестерными кольцами из тетраэдров. В каркасе шабазита имеется цепочка с инкрементом в три диортогруппы, объединенные тройной винтовой осью, то есть батиситовая со штрихом (B′) цепочка.

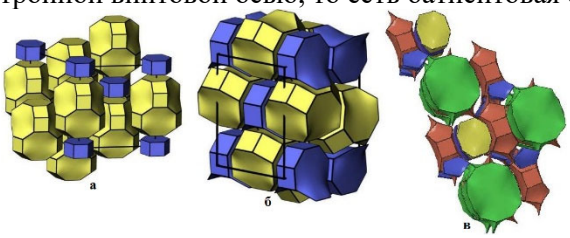


Рис. 3D модель структуры шабазита (а), филлипсита (б) и морденита (в)

Переход волластонитовой структуры в батиситовую сопровождается перегруппировкой пятичленных колец в четырехчленные и двенадцатичленных колец в восьмичленные, то есть структура упрощается. Именно по этой причине переход морденит→филлипсит и морденит→шабазит происходит в умеренных условиях и область существования полученного цеолита широкая. Этот вывод можно объяснить принципом Гольдшмидта, который связывает легкость кристаллизации с «простотой» образующей структуры. Наиболее простые формы образуются за короткий срок, который соответствует индукционному периоду с меньшей продолжительностью в процессах кристаллизации цеолитов. Более сложные формы образуются медленно, формирование таких структур характеризуется меньшей скоростью.

****

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ KDP И KDP:Fe^{3+}, ВЫРАЩЕННЫХ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ

Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Баскакова С.С., Волошин А.Э.

ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

manomenova.vera@mail.ru

FEATURES OF KDP AND KDP: Fe^{3+} CRYSTALS GROWN AT ULTRAHIGH SUPERSATURATION

The purpose of this work was the growth of KDP and KDP:Fe^{3+} crystals at ultrahigh supersaturations and the study of the structural perfection of such crystals to determination the general regularities of defect formation during crystal growth by the 2D nucleation mechanism.

The effect of various physical and chemical factors on the stability of KDP solutions was studied; KDP and KDP:Fe^{3+} crystals were grown at ultrahigh supersaturation; the structural perfection, chemical composition and optical properties of the grown crystals are investigated.

Кристалл KDP является перспективным материалом для использования в акустооптических фильтрах УФ диапазона. Кроме того, данный кристалл широко применяется в качестве нелинейно-оптического и электрооптического материала в оптике и лазерной технике. Эффективность как акустооптических и электрооптических приборов, так и преобразователей частоты лазерного излучения существенно зависит от структурного совершенства кристаллического материала.

Существуют два механизма послойного роста кристаллов из растворов: дислокационно-спиральный и 2D зарождения. Характер образования дефектов в кристаллах в значительной степени зависит от того, какой именно механизм роста реализуется. 2D зарождение начинает преобладать над дислокационно-спиральным ростом лишь при очень высоких пересыщениях. Процесс образования дефектов в неорганических кристаллах, выращиваемых из растворов в условиях 2D зарождения, изучен крайне мало из-за сложности реализации высоких пересыщений в водно-солевых системах. В ряде статей [1-4] сообщается о выращивании кристаллов KDP при пересыщениях от 6 до 25 %, однако механизм двумерного зарождения достигнут не был. В [5] исследовалось образование дефектов в кристалле тетрагонального лизоцима при росте по механизму 2D зарождения: было отмечено отсутствие включений и дислокаций в кристалле. Позднее методом рентгеновской топографии были исследованы кристаллы KDP, выращенные при сверхвысоких пересыщениях, и выявлено, что при пересыщениях более 40 % происходило качественное изменение дефектной структуры кристаллов [6]. Эти изменения были связаны с реализацией роста кристаллов по механизму двумерного зародышеобразования. Было высказано предположение, что при сверхвысоких пересыщениях возможно выращивание кристаллов более высокого структурного совершенства. Однако низкая устойчивость растворов не позволила получить кристаллы с линейными размерами более 7 мм.

Кристаллы KDP, выращенные из растворов с высоким содержанием примесей (особенно это касается катионов переходных металлов), содержат в себе большое количество дефектов, вызывающих ухудшение оптических характеристик кристаллов. Связано это с тем, что в случае роста по дислокационному механизму адсорбированные атомы примеси тормозят движение ростовых ступеней, что вызывает образование включений раствора, порождающих новые пучки дислокаций. Кроме того значения эффективных коэффициентов распределения основных примесей для секторов роста призмы и пирамиды кристалла KDP существенно разнятся, это вызывает образование явно выраженных секториальных границ и возникновение дополнительных оптических неоднородностей в кристалле [4]. Однако в последнее время появились работы, посвященные умышленному легированию растворов KDP катионами Fe^{+3} для полного подавления роста сектора призмы кристалла, поскольку Fe^{+3} активнее захватывается именно растущими гранями призмы и тормозит их рост [7]. При этом на сегодняшний день нет методики получения кристаллов KDP сильно легированных катионами Fe^{3+} из-за трудностей, связанных с созданием условий для стабильного роста этих кристаллов при высоких пересыщениях.

Целью данной работы являлась реализация роста кристаллов KDP и KDP:Fe^{3+} при сверхвысоких пересыщениях и исследование структурного совершенства таких кристаллов для установления общих закономерностей образования дефектов при росте кристаллов по механизму 2D зарождения.

Для достижения этой цели были определены некоторые факторы, влияющие на устойчивость водных растворов KDP, в том числе оптимальные состав растворов и скорость их охлаждения, позволяющие повысить стабильность растворов. Было выявлено положительное влияние высокой концентрации легирующей добавки Fe^{3+} на устойчивость водных растворов KH_2PO_4, что впервые позволило добиться устойчивого роста высоколегированных (до 100 ppm) кристаллов KDP:Fe^{3+} при пересыщениях вплоть до 45 %.

Исследования реальной структуры выращенных кристаллов KDP и KDP:Fe^{3+} помогли установить какие из использованных температурных и гидродинамических режимов роста являются предпочтительными для получения более совершенных кристаллов.

Изучение зависимостей нормальной скорости роста граней (101) кристаллов KDP и KDP:Fe^{3+} от пересыщения, показало, что смена механизма роста (переход от дислокационно-спиральному к 2D росту) у кристаллов, выращиваемых из водных растворов, легированных трехвалентным железом, происходит при более высоком пересыщении.

Впервые были определены значения эффективных коэффициентов распределения трехвалентного железа в секторе роста призмы кристаллов KDP, выращенных из высоколегированных (до 70 ppm) растворов.

Исследования реальной структуры выращенных кристаллов KDP и KDP:Fe^{3+} позволили выявить закономерности процессов дефектообразования, наблюдаемых в кристаллах с ростом пересыщения раствора. При пересыщении выше некого порогового значения были выявлены признаки двумерного зарождения – непрерывность полос зонарной неоднородности в обоих секторах роста кристаллов, при дальнейшем повышении пересыщения наблюдалось повышение структурного совершенства выращенных кристаллов.

Впервые было определено влияние высокой концентрации Fe^{3+} на спектральные характеристики кристаллов KDP:Fe^{3+} (рис. 1). Обнаружено, что все исследованные кристаллы с содержанием Fe^{3+} более 60 ppm имеют край полосы поглощения 330-340 нм и могут использоваться в качестве оптических фильтров для подавления УФ-С и УФ-В диапазонов, если удастся повысить их структурное совершенство.

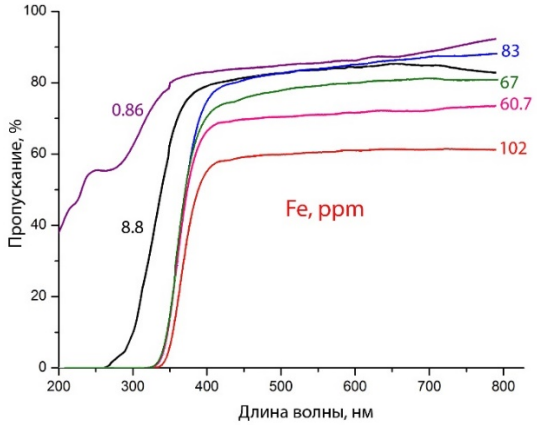


Рисунок 1 Влияние концентрации Fe^{3+} в секторе {100} на спектральные характеристики кристаллов KDP:Fe^{3+}

Результаты успешного роста высоколегированных кристаллов KDP:Fe^{3+} при сверхвысоких пересыщениях открывают путь к легированию других водорастворимых кристаллов. В условиях сверхвысоких пересыщений становится возможным проведение роста из высоколегированных растворов, а введение высокой концентрации примесных частиц, в свою очередь, приводит к повышению стабильности растворов, и, следовательно, позволяет выращивать кристаллы при более высоких пересыщениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чернов А.А., Парвов В.Ф., Клия М.О. и др.* // Кристаллография. 1981. № 26. С. 1125-1135.
2. *Zaitseva N.P., Rashkovich L.N., Bogatyreva S.V.* // J. of Cryst. Growth. 1995. № 14. P. 276-282.
3. *De Yoreo J.J., Rek Z.U., Zaitseva N.P., Woods B.W.* // J. of Cryst. Growth. 1996. №166. P. 291-297.
4. *Zaitseva N., Carman L., Smolsky I., Torres R., Yan M.* // J. of Cryst. Growth. 1999. P. 512-524.
5. *Волошин А.Э., Ковалев С.И., Лясникова М.С. и др.* // Кристаллография. 2012. № 57. С. 750-755
6. Voloshin A.E., Baskakova S.S., Rudneva E.B. // J. Cryst. Growth. 2017. № 457, P. 337-342.
7. *Пузиков В.М., Сало В.И., Ткаченко В.Ф. и др.* // III International Conference “Crystal Materials 2010”. 2010. Kharkov, Ukraine. Program and Abstract Book. P. 150.

****

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДОВ ТАНТАЛА ДЛЯ МЕМРИСТОРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Новодворский О. А., Паршина Л. С., Храмова О. Д.
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Шатура, Россия
onov@mail.ru

THIN TANTALUM OXIDE FILMS FOR MEMORISTOR APPLICATIONS

Novodvorsky O. A., Parshina L. S., Khramova O. D.
Institute on Laser and Information Technologies - Branch of the Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Shatura, Russia

The purpose of this work was to obtain the polycrystalline and amorphous TaO_x and Ta_2O_{5-x} films, which are promising for use as an active region of memristor structures, by the droplet-free pulsed laser deposition method and to study the properties of the obtained films, depending on the film thickness, the temperature of the substrate as well as the oxygen pressure during the film growth. It was established that an increase in the oxygen pressure and a decrease in the energy of the deposited particles leads to an increase in the resistivity of the films. The transmission of the tantalum oxide films obtained at the substrate temperature of 25 °C varies significantly in the range of oxygen pressures in the chamber from 10 to 50 mTorr, while for the films obtained at the substrate temperature of 350 °C, this change occurs in the range of oxygen pressures in chamber from 0.5 to 1 mTorr. The XPS spectra were decomposed into components corresponding to various oxidized states of tantalum. As a result of decomposition, fore tantalum states with $Ta4f_{7/2}$ binding energies of about 22.5, 23.6, 24.8, and 26.6 eV, which can be attributed to tantalum atoms in oxidation states of +1, +2, +3, and +5, respectively, were isolated. A non-volatile memristive effect was revealed in thin-film structures of $Au/TaO_2/Ta_2O_{5-x}/Au$, $Ta/TaO_x/Ag$, and $Ta/TaO_x/Pt$. The dependence of the I–V characteristics of the memristor structures on the oxidation state of the memristor active region under unipolar and bipolar scanning modes of the applied voltage was studied. The dependence of the memristive properties of the obtained structures on the thickness of the active oxide region was established.

Оксиды переходных металлов активно исследуются с целью получения мемристорных устройств для резистивной оперативной памяти и разработки элементов нейроморфных систем [1]. Интерес к оксидам переходных металлов вызван тем, что они обладают рядом достоинств при применении в мемристорах для энергонезависимой памяти [2]. В первую очередь это относительная простота состава, что обеспечивает возможность синтеза различными методами. Тонкие пленки оксидов переходных металлов демонстрируют переключение сопротивления в поликристаллическом и аморфном состоянии, что существенно при осаждении на различные подложки. Кроме того стехиометрией тонких пленок оксида можно управлять в относительно широком диапазоне значений во время роста, что позволяет детально контролировать свойства пленок [3]. Предполагается перспективным создание синапторов как нового типа элементной базы нейроморфных систем искусственного интеллекта на основе энергонезависимых мемристорных структур с использованием тонких пленок TaO_x и Ta_2O_{5-x}[4,5]. Такие мемристоры способны демонстрировать синаптическую пластичность, то есть способность изменять сопротивление при подаче следующего импульса в зависимости от предыдущего значения сопротивления синаптора, имитируя поведение памяти синапсов головного мозга.

Целью настоящей работы был лазерный синтез поликристаллических и аморфных тонких пленок TaO_x и Ta_2O_{5-x} разных толщин с различным уровнем содержания вакансий кислорода, которые перспективны для применения в качестве активной области мемристорных структур.

Методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме получены пленки оксидов тантала, а также мемристорные структуры в кроссбар-геометрии на их основе при различной температуре подложки, давлении кислорода и энергии осаждаемых частиц. Абляция металлических мишеней осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм и второй гармоники YAG:Nd^{3+}-лазера с длиной волны 532 нм при плотности энергии на мишени не менее 3 Дж/см^2. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок менялось от 0,1 мТорр до 90 мТорр с целью изменения степени окисления активной области мемристора. Толщины оксидных слоев варьировались от 5 до 300 нм. В качестве электродов мемристорных структур использовались тонкие пленки Pt, Au, Ta и Ag.

Исследована зависимость удельного сопротивления пленок оксида тантала от температуры подложки и энергии осаждаемых частиц в процессе роста. Установлено, что повышение давления кислорода и снижение энергии осаждаемых частиц ведет к увеличению удельного сопротивления пленок. Пропускание пленок оксида тантала, полученных при температуре подложки 25 °C, существенно изменяется в диапазоне давлений кислорода в камере от 10 до 50 мторр, в то время как для пленок, полученных при температуре подложки 350 °C, такое изменение происходит в диапазоне давлений кислорода в камере от 0.5 до 1 мторр. Изменение пропускания определяется изменением процентного состава различных ионов тантала, вызванных различным уровнем дефицита ионов кислорода. Исследовано влияние различных форм окисления на проводимость тонких пленок оксида тантала. Проводимость оксидных пленок может определяться нанокристаллитами, которые могут быть рассредоточены по толщине пленки оксида тантала. Для всех пленок получены РФЭС спектры (рис. 1), в которых наблюдаются линии характерные для элементов, входящих в состав пленки (тантал, кислород).

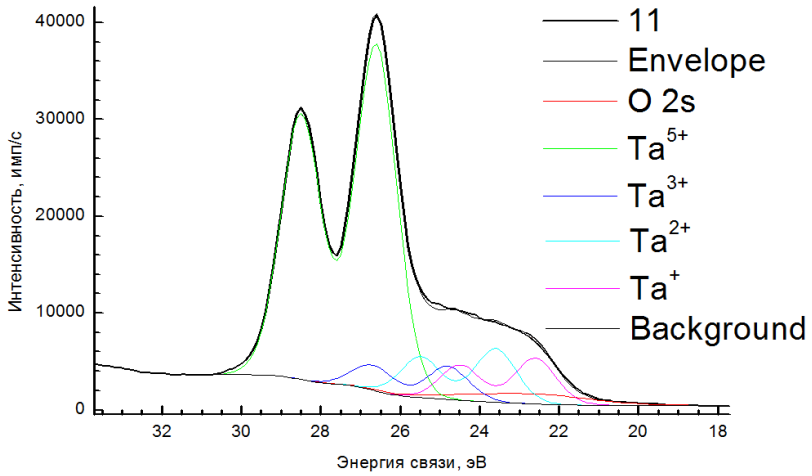


Рис. 1. Детальное разложение спектра Ta4f пленки оксида тантала, полученной при 0.5 мторр.

Эти спектры были разложены на компоненты, отвечающие различным окисленным состояниям тантала. В результате разложения были выделены четыре состояния тантала с энергиями связи $Ta4f_{7/2}$ компоненты около 22.5, 23.6, 24.8 и 26.6 эВ, которые можно отнести к атомам тантала в степенях окисления +1, +2, +3 и +5, соответственно.

Выявлен энергонезависимый мемристивный эффект в тонкопленочных структурах $Au/TaO_2/Ta_2O_{5-x}/Au$, $Ta/TaO_x/Ag$, $Ta/TaO_x/Pt$. Исследована зависимость ВАХ мемристорных структур (рис. 2) от степени окисления активной области мемристора при униполярном и биполярном режимах сканирования прикладываемого напряжения. Установлена зависимость мемристивных свойств полученных структур от толщины активной оксидной области.

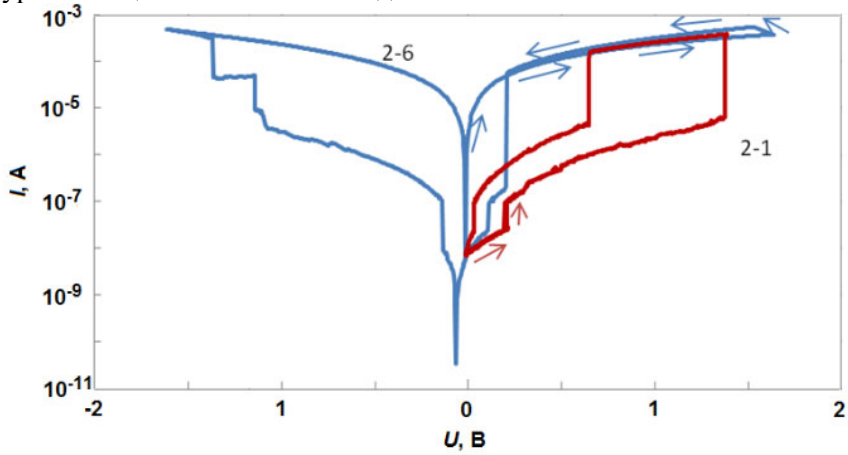


Рис. 2. ВАХ мемристорной структуры $Ta/TaO_x/Ag$ с толщиной оксидного слоя 19 нм при биполярном и униполярном сканировании напряжения. Стрелками указано направление циклического переключения напряжения на мемристоре.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания тонких пленок», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032, 18-07-00772) в части «исследования пленок».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Y., Yan Y., Wang C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. P. 072902.
2. *Lee M.-J., Han S., Jeon S.H. et al.* // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 1476-1481.
3. *Паршина Л.С., Храмова О.Д., Новодворский О.А. и др.* // ФТП. 2017. №51. С. 407-411.
4. *Goodwill J.M. and Skowronski M.* // J.Appl. Phys. 2019. V.126. P. 035108.
5. *Srivastava S., Thomasand J.P., Leung K.T.* // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 18159-18168.

****

ФАЗОВАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФТОРИДНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Орехов А.С.[1,2], Архарова Н.А.[1], Каримов Д.Н.[1], Хайдуков Е.В.[1]

[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский проспект, 59, Москва, Россия

[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

orekhov.anton@gmail.com

PHASE TRANSFORMATION OF FLUORIDE PARTICLES UNDER THERMAL TREATMENT

In-situ TEM analysis of upconversion nanoparticles phase transformation under thermal treatment was performed. The morphology of the particle transformed from hexagonal shape to the nanowhiskers on the particle surface and nanodroplets after heating till 1300 K. Prospects for precise control of the growth processes and transformation of upconversion nanoparticles are discussed.

Благодаря уникальным люминесцентным характеристикам апконвертирующие наночастицы широко применяются в оптической связи, лазерах, наномедицине, наносенсорах, солнечных элементах, фотокатализе и т. д. [1,2]. Однако подходы к синтезу наночастиц все еще находятся на стадии разработки, что связано с отсутствием понимания стадий процессов роста нанообъектов, а также трудностей воспроизводимости синтеза наночастиц с заданными свойствами. Одной из основных проблем является обратимое полиморфное α-β-превращение матрицы $NaRF_4$ (R - редкоземельные элементы).

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции электронов *in situ* исследованы морфологические особенности и закономерности фазовой трансформации частиц $NaLuF_4$ при термической обработке. Синтезированные частицы $NaLuF_4$ изучали в просвечивающем электронном микроскопе Titan FEI 80-300 (ThermoFisher, США) при тепловом воздействии до 1300 К.

ПЭМ изображения частиц $NaLuF_4$ до и после нагрева с соответствующими картинами электронной дифракции представлены на Рис.1. Морфология частицы трансформируется из гексагональной формы в нановискеры на поверхности частицы и нанокапли. Обсуждаются закономерности фазового превращения и перспективы прецизионного контроля процессов роста наночастиц данного класса.

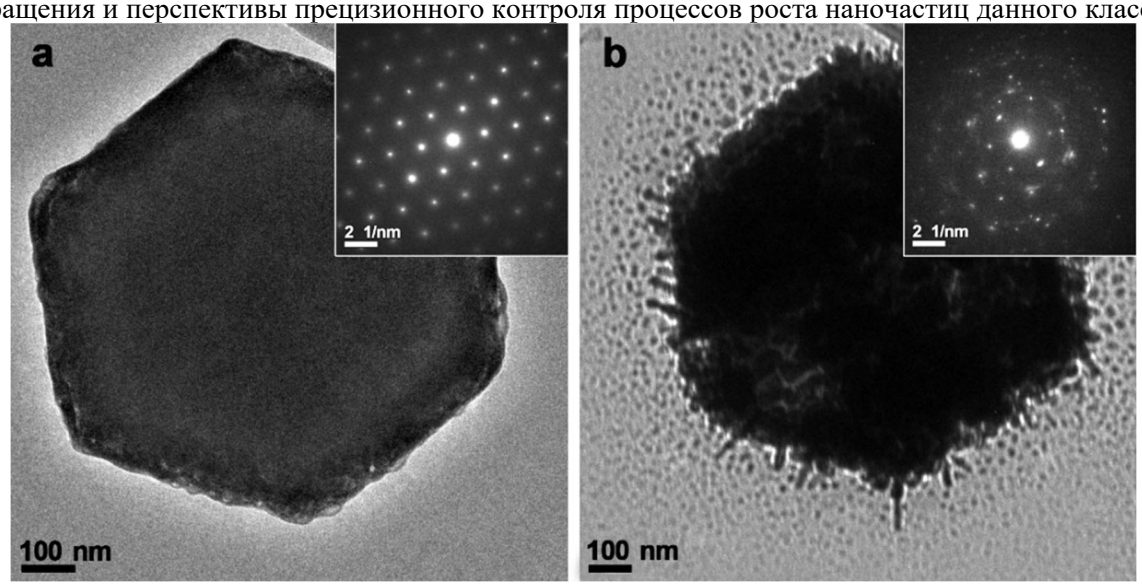


Рис.1. ПЭМ изображения и соответствующие картины электронной дифракции (на вставках) наночастиц $NaLuF_4$: до (а) и после (б) нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-70174).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Zhu X., Zhang J., Liu J., Zhang Y.* // *Adv. Sci.* 2019. V. 6. P. 1901358.

2. *Generalova A.N., Chichkov B.N., Khaydukov E.V.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 245. P. 1-19.

****

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ ПОСТОЯННОГО И ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Осипова И.В.[1], Дудник А.И.[1, 2], Глущенко Г.А.[1]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

osipova-iv@yandex.ru

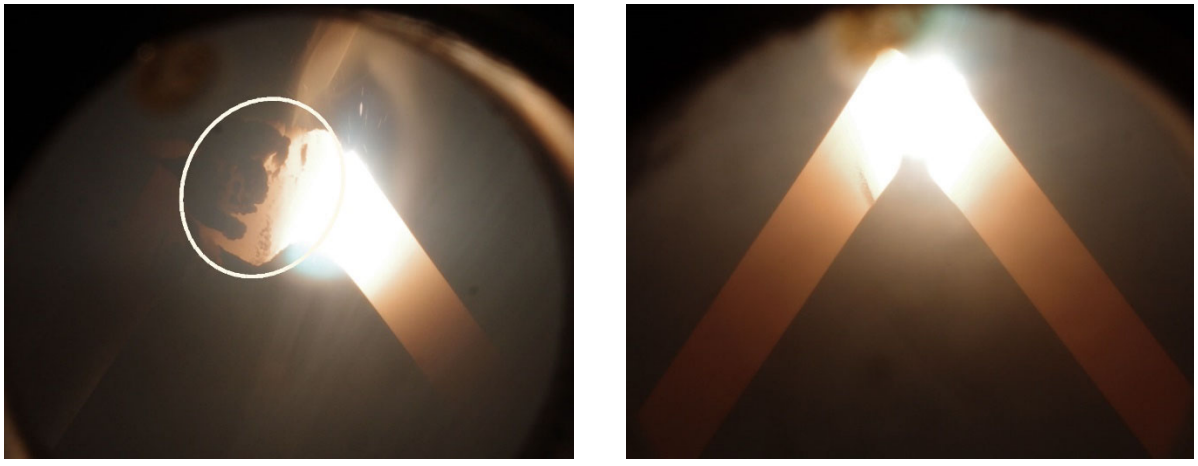
SYNTHESIS OF FULLERENES IN A DC AND AC ARC PLASMA

Описанный в статье В. Крётчмера с соавторами способ получения фуллеренов в плазме дуги постоянного тока в атмосфере гелия при давлении 13.3 кПа [1] и различные его модификации, до настоящего времени остается одним из наиболее эффективных. В начале девяностых годов прошлого века в научной литературе появлялось много публикаций о новых способах получения фуллеренов и о влиянии различных параметров на их образование [2]. Так в работах авторов [3] для получения максимального содержания фуллеренов 10–15 % были определены оптимальные условия электродугового метода синтеза на постоянном токе: давление гелия 13.3 кПа, ток дуги 80 А, диаметр графитовых стержней 6 мм, промежуток между электродами 3–5 мм. При этом, низкая экономическая эффективность производства фуллеренов при таком способе синтеза в значительной мере определяется тем, что в углеродный конденсат переходит лишь 30–40 % массы сублимировавшегося углерода. Остальная часть высаживается на катоде и образует крупные куски спекшегося углеродного материала – катодный депозит, не содержащего фуллерены.

Сравнение двух методов синтеза фуллеренов на постоянном и переменном токе на одной и той же установке в одних и тех же условиях актуально, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Общие закономерности плазмохимического синтеза фуллеренов будут соответствовать и плазмохимическому синтезу любых нанодисперсных веществ: нанотрубок, частиц со структурой ядро - углеродная оболочка, карбидов металлов и т.д.

Синтез фуллеренов выполнялся на разработанной нами установке [4]. В установке предусмотрена автоматическая подача электродов, которая использовалась для поддержания заданного тока дуги, величина которого соответствовала определенному зазору между электродами. Ток дуги для всех синтезов составлял 130±10 А. Синтезы проводились на двух электродах, расположенных под углом 74° друг к другу. Для синтезов в качестве электродов использовались графитовые стержни диаметром 6 мм. Стержни предварительно отжигались при давлении 7 мПа при температуре 1500 °С в течение 30 мин. Гелий подавался со скоростью 6 л/мин. Диапазон давления гелия в ходе проведенных исследований составил 13.3–353 кПа. Для синтеза на переменном токе использовался усилитель мощности, перестраиваемый в диапазоне частот 40–120 кГц. Синтез проводился на частоте 66 кГц.

На рис. 1 приведены фотографии графитовых электродов при возбуждении дуги на постоянном и переменном токе. В процессе синтеза фуллеренов на постоянном токе из-за образования катодного депозита значительно уменьшается конверсия графита в углеродный конденсат, рис. 1а. Синтез фуллеренов в разряде переменного тока позволяет избежать образования катодного депозита и перевод графита в углеродный конденсат происходит с полной конверсией без потерь, рис. 1б.



а) б)

Рис. 1. Фотографии графитовых электродов при давлении 33.3 кПа: а – постоянный ток (обведенная область – катодный депозит); б – переменный ток.

Содержание катодного депозита определялось как отношение его массы к массе сублимировавшейся части стержня. Содержание фуллеренов также определялось весовым способом, как отношение массы фуллереновой смеси экстрагированной бензолом к массе взятого углеродного конденсата. Получено, что в диапазоне исследуемых давлений 13.3–353 кПа при использовании постоянного тока дуги максимальное содержание фуллеренов в углеродном конденсате – 8.3 вес.% было получено при давлении гелия в камере 33.3 кПа, при этом содержание катодного депозита составило 47 вес.%. При использовании переменного тока содержание фуллеренов при давлении гелия в камере 33.3 кПа составило 5.8 вес.%. Максимум содержания фуллеренов при переменном токе – 10.2 вес.% наблюдается при давлениях гелия в камере 127.5 кПа.

Для оценки состава фуллереновой смеси выделенные фуллерены анализировались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на хроматографе Agilent Technologies 1200 Series укомплектованном колонкой Cosmosil Buckyprep-M (10 мм × 250 мм). Хроматограммы регистрировались на длине волны 324 нм. Качественный состав фуллереновой смеси, полученной на постоянном токе, не отличается от состава фуллереновой смеси, полученной на переменном токе, однако наблюдаются некоторые различия соотношений высших фуллеренов, рис. 2. При давлении гелия 127.5 кПа в случае переменного тока дуги фуллереновая смесь состоит из: C_{60} – 68.9 %, C_{70} – 20.9 %, C_n (n>70) – 10.2 %, а при постоянном токе дуги: C_{60} – 64.4 %, C_{70} – 21.6 %, C_n (n>70) – 14.0 %.

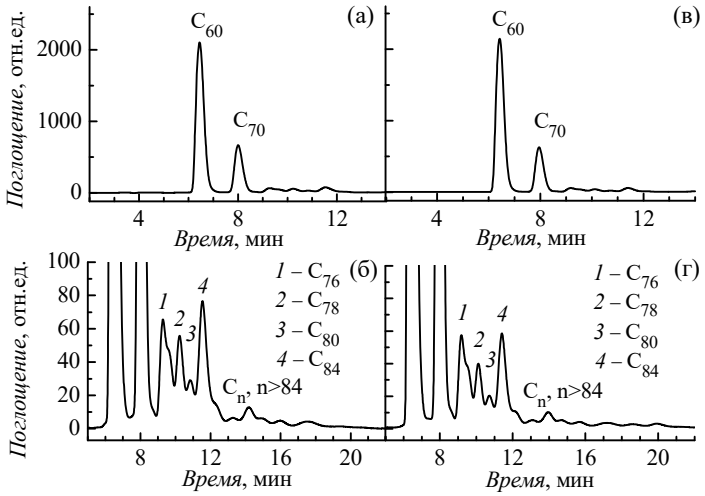


Рис. 2. Хроматограммы фуллереновых смесей, полученных на постоянном (а, б) и переменном токе (в, г) при давлении 127.5 кПа. Инжекция образца 0.57 мг, скорость элюента (толуол) 5 мл/мин.

Таким образом, содержание высших фуллеренов в фуллереновые смеси, синтезированной при постоянном токе дуги выше, чем в фуллереновой смеси синтезированной при переменном токе при давлении гелия в камере 127.5 кПа. Для синтеза фуллеренов C_{60} и C_{70} можно использовать как постоянный ток, так и переменный ток с одинаковой эффективностью. Однако, с учетом потерь графита на образование катодного депозита в синтезах на постоянном токе и относительно малое количество образующегося при этом углеродного конденсата, то очевидно, что синтез на переменном токе более предпочтителен. Действительно, для получения одного и того же количества фуллеренов при синтезе на постоянном токе придется использовать графита в два раза больше, чем при синтезе на переменном токе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-20011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al.* // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
2. *Saïdane K., Razafinimanana M., Lange H. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 232. https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/2/011
3. *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 2. С. 125.
4. *Churilov G., Popov A., Vnukova N. et al.* // Fuller. Nanotub. Car. N. 2016. V. 24. Iss. 11. P. 675. https://doi.org/10.1080/1536383X.2016.1207062

****

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГЕЛИЯ НА СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПЛАЗМЕ ДУГИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Осипова И.В.[1], Дудник А.И.[1, 2], Глущенко Г.А.[1]

[1]Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

[2]Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

osipova-iv@yandex.ru

EFFECTS OF HELIUM PRESSURE ON FULLERENES SYNTHESIS IN AC ARC PLASMA

Управляемый синтез углеродных наноструктур (фуллеренов, графенов, углеродных нанотрубок и наночастиц металлов покрытых углеродной оболочкой) достаточно важен с точки зрения их практического применения. В настоящее время большое внимание исследователи уделяют высшим фуллеренам. Также активно развивается направление по синтезу эндоэдральных фуллеренов, которые обладают магнитным или электрическим моментом, их также можно сделать водорастворимыми или чувствительными к различным биологическим и физико-химическим воздействиям. Однако основную часть синтезируемых фуллеренов, около 60–70 %, составляет C_{60}, то исследования высших фуллеренов (общее количество которых обычно не превышает 5 %) весьма затруднительны. Долю высших фуллеренов можно увеличить введением различных добавок в виде карбонатов металлов [1]. На сегодняшний день хорошо известно, что давление гелия – основной параметр от которого зависит количество и состав образующихся фуллеренов [2, 3]. В отличие от предыдущих работ, в данной работе приводятся результаты и параметры синтеза фуллеренов в плазме дугового разряда переменного тока в широком диапазоне исследуемых давлений гелия в камере от 13.3 до 353 кПа.

Синтез фуллеренов выполнялся на разработанной нами установке [4]. Для синтеза использовались два графитовых электрода диаметром 6 mm расположенные под углом 74° друг к другу. Стержни предварительно отжигались при давлении 7 мПа при температуре 1500 °C в течение 30 мин. Ток дуги для всех синтезов составлял 130±10 А. Частота тока 66 кГц. Скорость подачи гелия – 6 л/мин.

Фуллерены выделялись из углеродного конденсата бензолом в аппарате Сокслета. Содержание фуллеренов определялось как отношение веса выделенной фуллереновой смеси к весу взятого углеродного конденсата. Выделенные фуллерены перерастворялись в толуоле и анализировались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на хроматографе Agilent Technologies 1200 Series укомплектованном колонкой Cosmosil Buckyprep-M (10 мм × 250 мм). Хроматограммы регистрировались на длине волны 324 нм, при скорости элюента (толуол) 5 мл/мин. Процентное содержание C_{60}, C_{70} и высших фуллеренов (C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84} и т.д.) определялось как отношение площади их пиков к общей площади пиков всей фуллереновой смеси.

Результаты исследования зависимости содержания фуллеренов в углеродном конденсате (α) и скорости эрозии электродов ($\Delta m/\tau$) в зависимости от давления гелия в камере приведены на рис. 1.

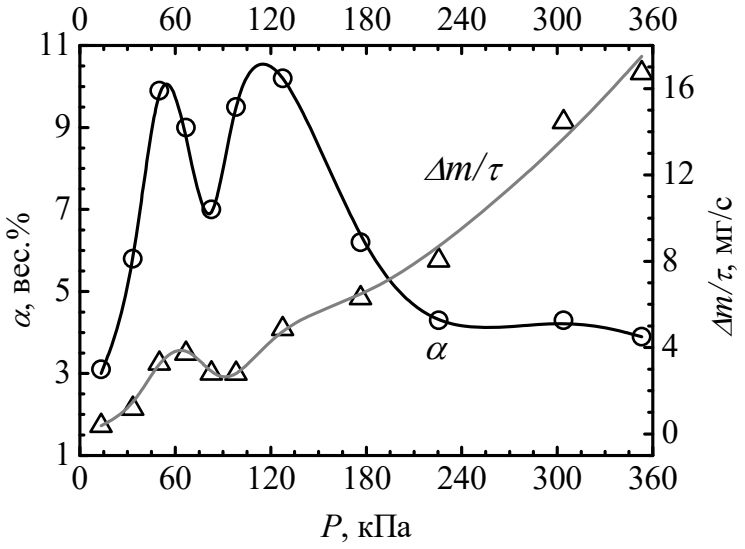


Рис. 1. Зависимость содержания фуллеренов в углеродном конденсате (α) и скорости эрозии электродов ($\Delta m/\tau$) от давления гелия в камере.

Содержание фуллеренов в углеродном конденсате существенно зависит от давления в камере и характеризуется двумя хорошо выраженными максимумами, при давлении ниже атмосферного и выше атмосферного. Максимум содержания фуллеренов в углеродном конденсате – 10.0 вес.% и 10.2 вес.% наблюдаются при давлениях гелия в камере 50 и 127.5 кПа, соответственно. Также двойной максимум на зависимости выхода фуллеренов от давления наблюдается в синтезах методом В. Крётчмера [5]. Скорость эрозии электродов растет с ростом давления и достигает 18 мг/с при 353 кПа.

Процентное содержание C_{60}, C_{70} и высших фуллеренов в фуллереновой смеси в зависимости от давления гелия приведено на рис. 2. В диапазоне давлений гелия в камере 13.3–353 кПа содержание фуллерена C_{70} почти не изменяется (20 %). При этом количество C_{60} уменьшается с 79 до 63 % по экспоненте, а содержание высших фуллеренов (C_{76}, C_{78}, C_{80}, C_{82}, C_{84} и т.д.) растёт от 3 до 15 % по логарифмическому закону.

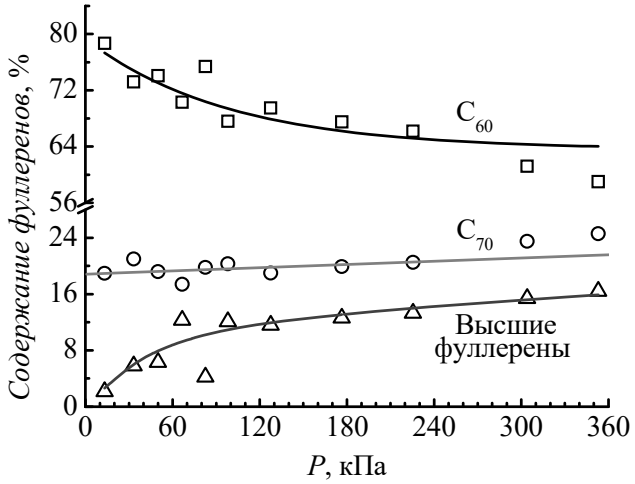


Рис. 2. Состав фуллереновой смеси в зависимости от давления гелия.

Такое изменение фазового состава фуллереновой смеси и значительное увеличение высших фуллеренов можно объяснить в рамках модели “shrinking hot giant road of fullerene formation” [6]. Данная модель предполагает, что при длительном термическом отжиге крупные углеродные кластеры, ранее образованные конденсацией, сжимаются до C_{60} с помощью эмиссии единиц C_2, в то время как в условиях недостаточного отжига также остаются кластеры большие, чем C_{60}. Такой недостаточный отжиг углеродных кластеров происходит в плазме с высоким давлением гелия вследствие того, что объем плазмы сужается по радиусу дугового разряда и возникает резкий градиент температур в фуллереновой дуге.

Таким образом, изменяя давление гелия в камере, можно управлять количеством и составом образующихся фуллеренов. С ростом давления количество высших фуллеренов в фуллереновой смеси растёт, и при давлении гелия 353 кПа их количество достигает 15 %. Однако максимум содержания фуллеренов в углеродном конденсате приходится на давление 127.5 кПа и при увеличении давления гелия содержание фуллеренов в углеродном конденсате уменьшается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-20011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кареев И.Е., Некрасов В.М., Бубнов В.П.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. № 1. С. 104.
2. *Saito Y., Inagaki M., Shinohara H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. Iss. 6. P. 643. https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)80104-J
3. *Churilov G.N., Krätschmer W., Osipova I.V. et al.* // Carbon. 2013. V. 62. P. 389. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.022
4. *Churilov G., Popov A., Vnukova N. et al.* // Fuller. Nanotub. Car. N. 2016. V. 24. Iss. 11. P. 675. https://doi.org/10.1080/1536383X.2016.1207062
5. *Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 2. С. 125.
6. *Saha B., Irle S., Morokuma K.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. Iss. 46. P. 22707. https://doi.org/10.1021/jp203614e

****

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОНЕНТ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМНОЙ ЯЧЕЙКИ

Паршина Л. С.

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», Шатура, Россия

ParshinaLiubov@mail.ru

LASER SYNTHESIS OF THIN-FILM COMPONENTS OF THE ALL-SOLID-STATE ELECTROCHROMIC CELL

Parshina L. S.

Institute on Laser and Information Technologies - Branch of the Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences, Shatura, Russia

The purpose of this work was to obtain the $LiCoO_2$ and WO_3 films as the main components of the all-solid-state electrochromic cell by the droplet-free pulsed laser deposition method and to study the properties of the obtained films, depending on the type and temperature of the substrate as well as the oxygen pressure during the film growth. The transmission of the WO_3 films increased from 40% to 75% in the visible and UV regions and from 10% to 70% in the IR region at change of the oxygen pressure from 20 mTorr to 60 mTorr during the film growth. The thin-film electrochromic cell with the liquid electrolyte based on the WO_3 film produced at room temperature has been created. The transmission of the cell in the spectral range from 300 nm to 900 nm decreased by 30% at the voltage of 2.5 V for the coloring time of about two minutes. The surface roughness of the $LiCoO_2$ films weakly depended on the type of substrate and increased from 7 to 35 nm with a decrease in the substrate temperature from 500 to 25 ºC, respectively. The transmission of the $LiCoO_2$ films increased, on the average, by 30% over the entire spectral range under study from 200 to 1000 nm with a change in the substrate temperature from 25 to 500 °C.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию новых технологий получения полностью твердотельных электрохромных тонкопленочных устройств на гибких полимерных подложках, обладающих хорошо регулируемыми оптическими характеристиками для применения в качестве материалов с электроуправляемым светопропусканием в панелях отображения информации, фотовольтаических устройствах, умных окнах [1]. По сравнению с традиционными ламинированными устройствами полностью твердотельные электрохромные устройства более долговечны и надежны, особенно в устройствах большой площади [2]. Такие устройства на основе пленок WO_3, обладающих электрохромизмом в широком диапазоне длин волн от УФ до длинноволновой ИК области спектра [3], имеют более быстрое время срабатывания при изменении напряжения и большую эффективностью окрашивания по сравнению с устройствами, основанными на других неорганических электрохромных материалах [4]. В традиционном электрохромном устройстве ионный проводник обычно представляет собой жидкий полимерный электролит, неустойчивый при низких температурах окружающей среды [5]. Пленки твердых электролитов из неорганических оксидов металлов, в частности, $LiCoO_2$ [6] будут обладать высокой стабильностью в широком диапазоне температур, даже при воздействии ультрафиолетового излучения. Метод импульсного лазерного осаждения благодаря высокой энергии частиц в лазерной плазме позволяет снизить температуру кристаллизации пленок вплоть до комнатной и обеспечить получение слоев полностью твердотельной электрохромной ячейки на гибких органических подложках, для которых неприменимы высокотемпературные процессы [7].

Целью настоящей работы было получение тонкопленочных компонент WO_3 и $LiCoO_2$ электрохромной ячейки методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме и исследование их структурных, оптических, электрических и электрохромных свойств в зависимости от типа и температуры подложки, а также давления кислорода в процессе роста пленки.

Методом импульсного лазерного осаждения на подложках *c*-сапфира и плавленого кварца получены тонкие пленки WO_3 толщиной от 42 до 275 нм при комнатной температуре и давлении кислорода в диапазоне от 20 до 60 мторр. Установлено, что при осаждении пленок из металлической мишени вольфрама в атмосфере кислорода при комнатной температуре подложки синтезируются аморфные пленки WO_3. Оптимальное давление кислорода для получения аморфных пленок оксида вольфрама с диэлектрическими свойствами при комнатной температуре подложки составляет 60 мторр. Изменение давления от 20 до 60 мторр в процессе роста пленки WO_3 при комнатной температуре кварцевой подложки практически не влияет на шероховатость её поверхности. При увеличении давления кислорода в процессе роста пленок как на кварцевых, так и на *c*-сапфировых

подложках их пропускание и ширина запрещенной зоны возрастает. С увеличением давления кислорода проводимость пленок, полученных на обоих типах подложки при одном давлении кислорода, уменьшается, а при давлении кислорода 60 мторр пленки становятся диэлектриками. На базе полученных при комнатной температуре методом ИЛО пленок WO_3 впервые создана электрохромная ячейка с жидким электролитом, меняющая пропускание с 70 % в обесцвеченном состоянии на 40 % в окрашенном состоянии при напряжении 2.5 В в течение двух минут. Таким образом, показано, что аморфные пленки WO_3, полученные методом ИЛО при комнатной температуре подложки, обладают электрохромными свойствами в широком диапазоне спектра от 300 до 900 нм (рис.1).

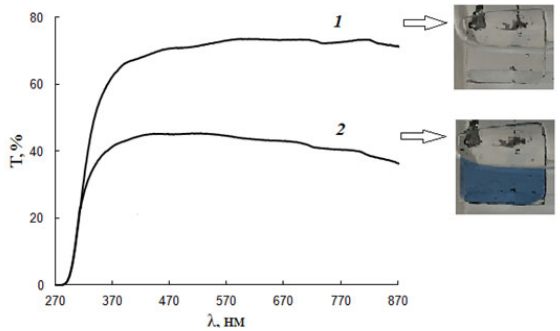


Рис. 1. Спектр пропускания электрохромной ячейки с жидким электролитом: 1- осветленное состояние, 2- окрашенное состояние при приложении напряжения 2.5 В к платиновому электроду. На вставках приведены фотографии электрохромной ячейки в осветленном и окрашенном состоянии.

Методом импульсного лазерного осаждения на подложках *c*-сапфира и высокопроводящего кремния *n*-типа получены тонкие пленки $LiCoO_2$ толщиной от 20 до 100 нм при температуре подложки от 25 до 500 °С и давлении кислорода 100 мторр. Установлено, что увеличение температуры подложки в процессе роста снижает шероховатость поверхности пленок $LiCoO_2$ в три раза. Пленки, выращенные на подложках *c*-сапфира методом импульсного лазерного осаждения, обладают развитым рельефом поверхности шероховатостью от 7 до 35 нм (рис. 2).

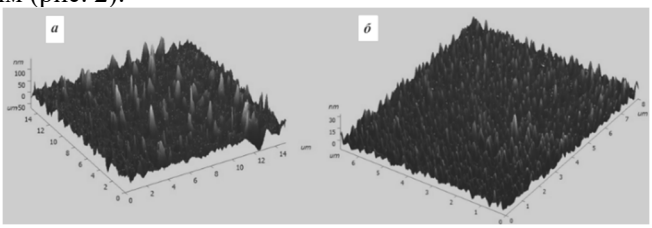


Рис.2 АСМ поверхности пленки $LiCoO_2$, осажденной при температуре *c*-сапфировой подложки 25 ºС – (*а*) и 500 ºС – (*б*).

Исследование спектров пропускания пленок $LiCoO_2$, полученных на *c*-сапфировой подложке из мишеней $LiCoO_2$:Li_2O с содержанием оксида лития 5 %, показало, что при изменении температуры подложки от 25 до 500 °С прозрачность пленок увеличивается во всем исследуемом диапазоне спектра в среднем на 30 %. Удельное сопротивление пленок $LiCoO_2$, полученных на *c*-сапфировой подложке, также зависело от температуры подложки и возрастало от 6 до 1 кОм·см при увеличении температуры от 25 до 500°С.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания тонких пленок», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032, 18-07-00772) в части «исследования пленок».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ah C.S., Song J., Cho S.M. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2018. V. 39. P. 1186–1192.
2. *Patel K.J., Bhatt G.G., Ray J.R. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 337–347.
3. *Yano M., Kuwagata W., Mito H. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. P. 100309.
4. *Dinh N.N., Ninh D.H., Thao T.T. et al.* // J. Nanomaterials. 2012. 781236.
5. *Wang S.-C., Liu K.-Y., Huang J.-L.* // Thin Solid Films. 2011. V. 520. P. 1454–1459.
6. *Yano A., Hikima K., Hata J. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. A3221-A3229.
7. *Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Khramova O.D. et al.* // Opt. Quant. Electron. 2016. V. 48. P. 316.

****

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНИЕМ МЕТОДА ГОРЕНИЯ

Подболотов К.Б.[1,2], Гусаров С.В.[1],Хорт Н.А.[1], Жукова А.А.[2]

[1]Физико-техничексий институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

[2]Белорусская государственная академия авиации, Минск, Беларусь

k.podbolotov@yahoo.com

SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE WITH THE USE OF THE COMBUSTION METHOD

Podbolotov K.B., Gusarov S.V., Khort N.A., Zhukova A.A.

Ceramic materials based on zirconium dioxide are important for engineering. The production of submicron and nanoscale this materials is an important task. The aim of this work was to study nanocrystalline materials based on ZrO_2 using the combustion method. Data on the phase composition and structure of ZrO_2 ceramics were obtained with the addition of stabilizing calcium and magnesium oxides. It is shown the required amount of calcium oxide is 5-10 % for production stabilize tetragonal modification of zirconium dioxide. The temperature dependence of the phase composition of the material is studied. The structure of the material obtained after combustion is represented by flake-like macroparticles of various sizes consisting of nanocrystalline particles of a rounded shape with a size up to 100 nm. The size of the crystallites of the obtained material according to x-ray diffraction analysis is about 15-30 nm.

Керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) благодаря своим уникальным характеристикам (высокой прочности, износостойкости и трещиностойкости, температуре эксплуатации) нашла широкое применение для изготовления высокоогнеупорных изделий, конструкционных и медицинских изделий (детали машин и механизмов, эндопротезы и др.), защитных покрытий и т.д.

Диоксид циркония (ZrO_2) существует в виде трех кристаллических фаз: моноклинной (М), тетрагональной (Т) и кубической (С). Моноклинная фаза устойчива при комнатной температуре и до 1170°С. Свыше этой температуры происходит переход диоксида циркония в более плотную тетрагональную фазу. Тетрагональная фаза устойчива при температурах от 1170°С до 2370°С. При температурах выше 2370°С диоксид циркония переходит в кубическую фазу. При нагревании, переход из моноклинной (М) в тетрагональную (Т) фазу сопровождается уменьшением объема на 5%. При охлаждении переход из тетрагональной (Т) в моноклинную фазу (М) происходит в диапазоне температур от 1070°С до 100°С и сопровождается увеличением объема на 3–4%. Добавление стабилизирующих оксидов к чистому диоксиду циркония, таких как оксиды кальция (CaO), магния (MgO), церия (CeO_2) и иттрия (Y_2O_3), позволяет подавлять фазовые трансформации и получать определенный фазовый состав. Важным фактором обеспечения стабильности керамики на основе диоксида циркония является выбор стабилизирующей добавки и режимов термической обработки, обеспечивающей получение максимального количества высокотемпературных модификаций в условиях низких температур.

Преимущество использования наноматериалов (наночастиц) в технологии керамики обусловлено проявлением у них уникальных свойств, связанных с тем, что половина, или даже больше атомов отдельной частицы находиться у ее поверхности. Однако характер изменения свойств с размером зерна очень индивидуален и зависит как от физической природы исследуемого свойства, так и от физико-химических особенностей используемой керамики. Известно, что снижение размеров зерен способствует активизации спекания керамического материала ввиду нескольких факторов: увеличение радиуса кривизны поверхности, повышение поверхностной энергии, снижение температуры плавления.

Однако синтез наноматериалов традиционными методами сталкивается с большими трудностями, которые связаны с длительностью подготовительных или основных операций синтеза, зачастую невозможностью использовать универсальные методики для синтеза различных типов материалов, рекристаллизационными процессами при высокотемпературном синтезе и агрегацией частиц при измельчении. Одним из наиболее динамично развивающихся способов получения наноматериалов является синтез наноматериалов методом горения растворов. Суть метод заключается в горении реакционных сред, созданных растворением исходно твердофазных химических компонентов в жидких средах. Наиболее важным является то, что при горении растворов выделяется большое количество газообразных соединений, что способствует формированию наноразмерных продуктов. С помощью этого метода получают широкий круг наноразмерных оксидных, бескислородных и композиционных наноматериалов с различными физическими и химическими свойствами.

Синтез материалов на основе диоксида циркония (ZrO_2 стабилизированный CaO и MgO) проводился с применением в качестве исходных компонентов нитратов цирконила, кальция и магния, в качестве восстановителей применялись карбамид и глицин. Для синтеза были подготовлены составы включающие, в пересчете на оксиды, ZrO_2 – 85–100 % и оксиды стабилизаторы CaO – 5–15 % и MgO – 15 %. Отношение восстановителя (органические компоненты) к окислителю (нитраты) (φ) принимали равным 1,25. Все компоненты растворяли в воде, затем в термостойких стаканах устанавливались в нагретую до 500 °С печь. После испарения воды наблюдался процесс вспенивания и горения. Полученные продукты горения измельчали и проводилось исследование их фазового состава и структуры, в том числе после прокаливания (отжига) при различной температуре.

По данным РФА при горении растворов в смесях без введения стабилизирующего оксида наблюдается формирование преимущественно моноклинной модификации диоксида циркония. Повышение температуры отжига полученного материала приводит к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов тетрагональной фазы, что говорит о ее переходе в моноклинную. При добавлении оксида стабилизатора CaO в количестве 5 % происходит стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония и его количество возрастает. При дальнейшем повышении содержания оксида кальция до 10 % наблюдается формирование фазы тетрагональной модификации с небольшой примесью кубического цирконата кальция. Температура отжига практически не оказывает влияние на фазовый состав продуктов. При 15 % CaO наблюдается формирование тетрагональной модификации диоксида циркония с одновременным формированием кубической и орторомбической модификации цирконата кальция.

Введение 15 % MgO позволяет получить тетрагональную форму диоксида циркония после горения с присутствием примеси оксида магния, однако при повышении температуры отжига наблюдается переход полученной фазы в моноклинную модификацию.

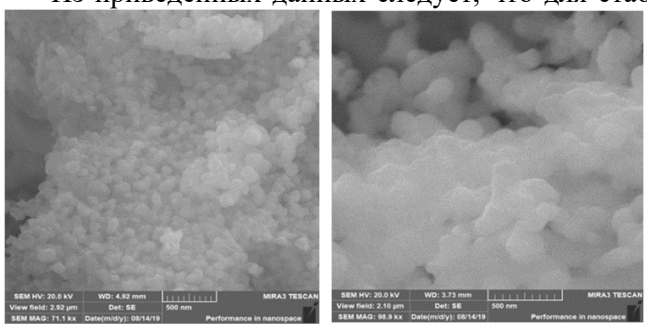
По данным рентгеноструктурного анализа получены соотношения кристаллических фаз диоксида циркония в материале, размеры кристаллитов и микронапряжения, которые сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Содержание кристаллических фаз диоксида циркония и их параметры в зависимости от состава и режима получения

Номер состава	Z-0				Z-C 5 %				Z-C 10 %				Z-C 15 %				Z-M 15			
Режим синтеза	SCS	800	1000	1200	SCS	800	1000	1200	SCS	800	1000	1200	SCS	800	1000	1200	SCS	800	1000	1200
ZrO_2-M, %	87,5	81,0	85,2	82,0	43,2	31,5	9,6		11,0									20,4	28,9	59,4
Размер кристаллита, Å	420	470	500	320	158	140	200		165									250	290	217
Микронапряжения, %	0,35	0,33	0,3	0,45	0,95	1,1	0,7		0,85									0,55	0,5	0,6
ZrO_2-T,%	12,5	19,0	14,8	18,0	56,8	68,5	90,4	98,7	89,0	83,9	76,8	100,0	64,6	62,3	63,6	58,3	80,1	55,3	40,6	13,0
Размер кристаллита, Å	156	155	150	152	172	255	180	350	60	155	260	500	285	300	340	280	305	250	300	210
Микронапряжения, %	0,85	0,96	0,95	9	0,85	0,5	0,8	0,35	2,5	0,9	0,5	0,25	0,5	0,45	0,4	0,46	0,4	0,6	0,5	0,66

Примечание: SCS – режим горения; индексы составов – С – стабилизатор CaO, М – MgO; индексы фаз – М – моноклинная; Т – тетрагональная.

Из приведенных данных следует, что для стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония, получаемого при горении растворов, необходимое количество оксида кальция составляет 5-10 %. При этом размер кристаллитов материала составляет около 15-30 нм.



а) б)

Рисунок 1 – Электронная микроскопия материалов на основе диоксида циркония полученных горением растворов (а) и после обжига при 1000 °С (б).

По данным электронной микроскопии (рисунок 1) структура материала, полученного после горения, представлена хлопьевидными макрочастицами различного размера состоящими из нанокристаллических частиц округлой формы с размером до 100 нм. После обжига при 1000 °С макроструктура практически не меняется, наблюдается рост частиц до размеров ≈ 200 нм.

****

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМАХ МАГНИТНОГО ТВЕРДЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ $(Sm,Zr)(Co,Cu,F)_Z$

Дормидонтов А.Г., Дормидонтов Н.А., Кольчугина Н.Б., Милов Ю.В.

ООО «Магнитоэлектромеханика», 123458 Россия, г. Москва, ул. Твардовского, д. 8, стр. 1.

doremi.andr@gmail.com

ON MECHANISMS OF MAGNETIC HARDENING OF $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$-BASED PERMANENT MAGNETS

Processes of the formation of high-coercivity state of $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})z$ alloys with different z = 6.0, 6.5 and 6.8 are studied. It is shown the interrelation of the microstructure of samples with the coercive force formed in the course of isothermal tempering and tempering during slow cooling. The magnetic properties of sample in the high-coercivity state are determined by the degree of completeness of phase transformations of the main structural components; this directly depends on their quantitative relationships and the relationship of the (4*f*-,4*d*-)/(3*d*-) elements, i.e., for the z value in the alloy formula $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$.

Проблема формирования высококоэрцитивного состояния в сплавах для постоянных магнитов типа $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ продолжает оставаться в центре внимания исследователей, вследствие неполноты представлений о фазовых превращениях в процессе дисперсионного твердения сплава.

Основным фазовым компонентом сплава в состоянии после высокотемпературной гомогенизации при температурах 850С и закалки является пересыщенный твердый раствор на основе разупорядоченной гексагональной структуры типа $TbCu_7$ (P6/mmm), в котором при последующем изотермическом и ступенчатом старении происходят превращения с образованием ячеистой структуры [1,2].

Итоговая структура сплава в высококоэрцитивном состоянии состоит из ячеек с периодом 60-200 нм, в зависимости от состава и термообработки сплава, образованных ромбоэдрической фазой со структурой типа Th_2Zn_{17}. Ячейки разделены непрерывной сеткой фазы, имеющей гексагональную решетку типа $CaCu_5$ (P6/mmm), и обеспечивающей границу между ячейкам толщиной 6-20 нм (граничная фаза). Весь анизотропный массив вдоль базисной плоскости, пронизан тонкими пластинами Z-фазы (с ромбоэдрической со структурой типа Be_3Nb) толщиной 2-4 нм [1]. Механизм коэрцитивности (закрепление ДС) обусловлен высокими градиентами магнитных констант при переходе через граничную фазу от ячейки к ячейке.

Целью настоящей работы является уточнение влияния отношения (4*f*-,4*d*-)/(3*d*-) элементов, определяющих количественные пропорции основных структурных составляющих сплавов типа (Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)z, на их магнитное твердение при термической обработке.

Сплавы составов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})z$ (где z = 6.0, 6.5 и 6.8) изготовили методом высокочастотного индукционного переплава индивидуальных компонентов. После расплавления всех компонентов и перемешивания, расплав медленно охлаждали в тигле и получали слиток с крупным зерном со средним размером 4-6 мм. Каждое зерно в магнитном отношении имело только одну ось легкого намагничивания и рассматривалось как псевдомонокристалл. Из отдельных псевдомонокристаллических зерен вырезали образцы в виде сфер, диаметром 4 мм.

Микроструктура магнитоодноосных образцов на основе сплавов типа $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_z$ в оптических увеличениях характеризуется наличием трех структурных составляющих A, B и C – рис. 1, на основе фаз 1:5, 2:17 и 2:7 соответственно.

При изменении z в формуле объемная доля структурной составляющей B монотонно растет от нуля до ~ 0.65, за счет пропорционального снижения объемной доли A– рис. 2 (a). Причем, в высококоэрцитивном структурном состоянии образцов – после комплексного старения “изотерма + медленное охлаждение”, увеличение объемной доли составляющей B сопровождается интенсивным ростом коэрцитивной силы, H_{CJ}, вплоть до равенства объемных долей $V_A = V_B$. После чего рост H_{CJ} прекращается, а зависимость $H_{CJ} = f(z)$ выходит “на полку” – см. рис. 2 (b), кривая (*2*). При условии $V_A<V_B$, прямоугольность петли ухудшается, на размагничивающей части петли появляется “плечо”, величина которого растет по мере увеличения разности (V_B - V_A).

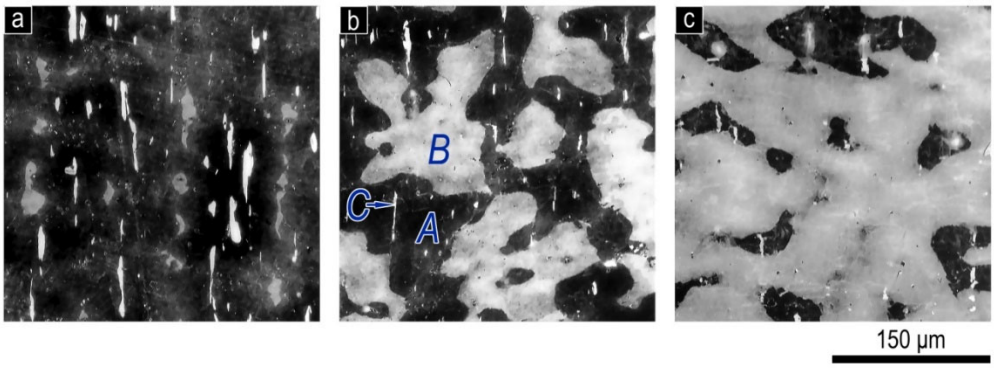


Рисунок 1. Микроструктура на призматической плоскости псевдомонокристаллических образцов сплава $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})z$ с z = 6.0 – (a), 6.5 – (b) и 6.8 – (c) в высококоэрцитивном состоянии после полного цикла термической обработки.

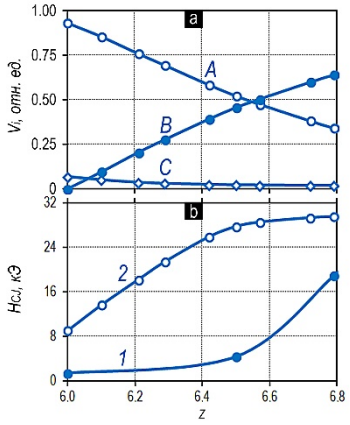


Рисунок 2. (a) Зависимости объемных долей структурных составляющих A, B и C (V_i) и (b) коэрцитивной силы (H_{CJ}) от соотношения (4*f*-,4*d*-)/(3*d*-) элементов - z сплавов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})z$: *1* - зависимость H_{CJ} после изотермического старения при 800 °C в течение 16 ч и закалки и *2* – после изотермического старения при 800 °C в течение 16 ч и последующего медленного охлаждения образцов до 400 °C.

Показано, что, в интервале z = 6.0-6.8, соответствующего соотношению (4*f*-,4*d*-)/(3*d*-) элементов сплавов, формирование высококоэрцитивного состояния образцов $Sm_{0.85}Zr_{0.15}(Co_{0.702}Cu_{0.088}Fe_{0.210})z$ определяется соотношением объемных долей их двух основных структурных составляющих A и B, интегрально занимающих 0.93-0.98 объемных долей сплава.

В высококоэрцитивном состоянии составляющая B представлена ячейками 2:17R в окружении сплошной граничной сетки, образованной фазами гомологического ряда $(Sm,Zr)_{n-1}(Co,Cu,Fe)_{5n-1}$. Составляющая A аналогична границе, разделяющей ячейки, т.е. формируется на основе фаз ряда $(Sm,Zr)_{n-1}(Co,Cu,Fe)_{5n-1}$, чередующихся вдоль оси “c”.

Ячеистая морфология формируется в период изотермического отпуска, а окончательный фазовый состав составляющей A и граничной сетки B формируется в интервале от температуры изотермического старения до 400 °C при ступенчатом (медленном) охлаждении или закалке.

Установлено, что магнитные свойства образцов в высококоэрцитивном состоянии определяются степенью завершенности фазовых превращений в составляющей A и граничной сетке B, что непосредственно зависит от соотношения их объемных долей, равно, как и отношения (4*f*-,4*d*-)/(3*d*-) элементов, т.е., от величины z в формуле $(Sm,Zr)(Co,Cu,Fe)_Z$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00689.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sepehri-Amin H., Thielsch J., Fischbacher J., Ohkubo T., Schrefl T., Gutfleisch O. and Hono K.* // Acta Materialia. 2017. V. 126. P. 1-10.
2. *Gopalan R., Ohkubo T., Hono K.* // Scripta Materialia. 2006. № 54. P. 1345-1349.

****

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr

Рогачев С.О.[1], Наумова Е.А.[1,2], Карелин Р.Д.[1,3], Андреев В.А.[3,4], Перкас М.М.[3], Юсупов В.С.[3], Хаткевич В.М.[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

[2]МГТУ «СТАНКИН», г. Москва, Россия

[3]Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

[4]ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ», г. Москва, Россия

csaap@misis.ru

EFFECT OF EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr ALLOY

В работе изучено влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства сплава Al-Mg-Ca-Mn-Fe-Zr.

В качестве материала для исследования использовали алюминиевый сплав следующего химического состава: Al-5%Mg-1%Ca-0.9%Mn-0.5%Fe-0.1%Zr в исходном литом состоянии. Сплав перед РКУ-прессованием подвергали отжигу (T = 400 °C, 3 ч). РКУ-прессование проводили на образцах сплава диаметром 20 мм и длиной 100 мм в изотермических условиях при температуре 400 °C, используя маршрут B_C, угол пересечения каналов 110° и число проходов N = 8.

Электронно-микроскопические исследования структуры сплава после РКУ-прессовния проводили в сечении продольном направлению прессования на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL).

Измерения значений микротвердости сплава в исходном состоянии и после РКУ-прессования осуществляли методом Виккерса (нагрузка 1 N, время выдержки 10 с) с помощью микротвердомера MICROMET 5101. Микротвердость сплава после РКУ-прессования измеряли в сечениях нормальном и продольном направлению прессования.

Испытания на одноосное растяжение образцов сплава в исходном состоянии и после РКУ-прессования проводили на универсальной испытательной машине INSTRON-5966 при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин. Образцы после РКУ-прессования вырезали в направлениях нормальном и продольном направлению прессования.

По данным просвечивающей микроскопии в результате РКУ-прессования в сплаве сформировалась субструктура с высокой плотностью дислокаций с выделением дисперсных частиц Al_6(Mn,Fe) размером ~20 нм.

Микротвердость сплава исходного состояния составила 86±4 HV. Результаты измерения значений микротвердости сплава после РКУ-прессования показали их однородное распределение в объеме образца. Усредненные значения микротвердости составили 103±4 HV в поперечном сечении и 104±7 HV в продольном сечении. Таким образом, в результате РКУ-прессования значения микротвердости сплава увеличились в 1.2 раза.

Предел текучести и прочности сплава исходного состояния составили 177±2 и 238±1 МПа, соответственно, при относительном удлинении 7±1 %. В результате РКУ-прессования наблюдается существенное повышение как прочности, так и пластичности сплава. Предел текучести и прочности сплава после РКУ-прессования в продольном направлении составили 242±2 и 350±3 МПа, соответственно, при относительном удлинении 14±1 %. Предел текучести и прочности сплава после РКУ-прессования в поперечном направлении составили 240±2 и 325±3 МПа, соответственно, при относительном удлинении 18±2 %. Таким образом, прочностные свойства сплава после РКУ-прессования увеличились в 1.3–1.5 раза, а относительное удлинение – в 2.0–2.5 раза по сравнению с исходным состоянием. Можно заключить, что сплав после РКУ-прессования обладает наилучшим сочетанием прочности и пластичности.

Следует отметить наличие на кривых «напряжение-деформация» продольных образцов после РКУ-прессования эффекта Портвена-Ле Шателье в виде скачков деформации на стадии равномерной деформации. Для сплава исходного состояния, а также для поперечных образцов росле РКУ-прессования эффект Портвена-Ле Шателье проявляется слабо.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.

****

СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ACNSH ДЛЯ ФИЛЬТРОВ УФ ДИАПАЗОНА

Руднева Е.Б., Васильева Н.А., Лясникова М.С., Маноменова В.Л., Антипин А.М., Сорокина Н.И., Волошин А.Э.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

rudneva.lena@inbox.ru

ACNSH MIXED CRYSTALS FOR UV FILTERS

This work considers mixed ACNSH crystals, which are a promising material for use as UV filters in solar-blind technology. The crystal structure of ACNSH was studied. The real structure was studied by X-ray topography and optical microscopy. The influence of the composition of the crystallization solution on the thermal stability of ACNSH crystals was studied.

В работе рассматриваются смешанные кристаллы ACNSH, их реальная структура и свойства. Как и ранее исследованные кристаллы KCNSH ($K_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), они имеют пик пропускания в области ~200-300 нм при подавлении пропускания в видимой области спектра (рис. 1) и являются перспективным материалом для фильтров УФ диапазона в солнечно-слепой технологии.

Выращены кристаллы ACNSH разного состава при разных условиях роста (переохлаждение, гидродинамика), в том числе в формообразователях, обеспечивающих рост только одного сектора кристалла. Исследована кристаллическая структура кристаллов $(NH_4)_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (x = 0.6, 0.74, 0.85), которая состоит из SO_4-тетраэдров, (Co,Ni)O6-октаэдров и (NH4)O8-полиэдров, соединенных друг с другом системой водородных связей (рис. 2). Атомы никеля и кобальта занимают эквивалентные положения в структуре.

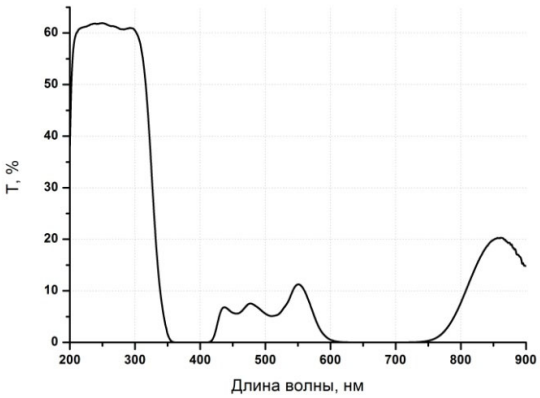


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла ACNSH, выращенного из раствора состава ACSH/ANSH=1/2.6

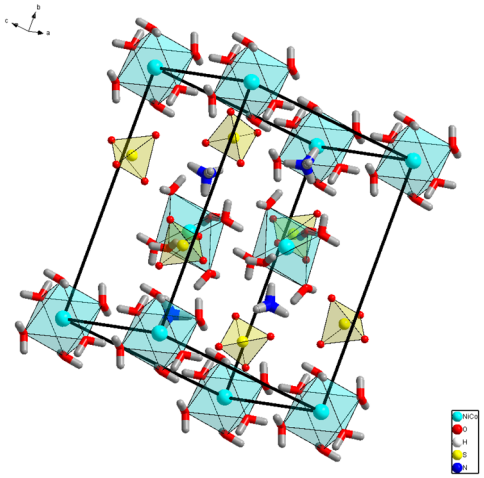


Рис. 2. Структура кристаллов $(NH_4)_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Реальная структура кристаллов изучена методами рентгеновской топографии и оптической микроскопии. Исследовано влияние состава кристаллизационного раствора на термическую устойчивость смешанных кристаллов ACNSH.

На примере кристаллов KCNSH было показано [1, 2], что и дефектная структура, и термическая устойчивость, и оптические свойства определяются внутренними напряжениями в кристалле, которые зависят от неоднородностей в нем. Полученные для ACNSH результаты сравниваются с данными для KCNSH. Проводится анализ влияния несоответствия параметров решетки никелевого и кобальтового компонентов системы на структуру и свойства смешанных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Колдаева М.В. и др.* // Кристаллография. 2017. № 62 С. 937.
2. *Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Сорокина Н.И.и др.* // Письма в ЖЭТФ. № 108. С. 815 – 820.

****

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ АУСТЕНИТНОЙ Cr-Ni-Ti КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ

Рыбальченко О.В. [1, 2], Беляков А.Н. [3], Торганчук В.И. [3], Рыбальченко Г.В. [4], Мартыненко Н.С. [1, 2], Токарь А.А.[1,2], Просвирнин Д.В. [1], Морозов М.М. [1], Юсупов В.С.[1], Добаткин С.В.[1,2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

[3] Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

[4]Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва

rybalch@mail.ru

EFFECT OF ROTARY SWAGING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF METASTABLE AUSTENITIC Cr-Ni-Ti STAINLESS STEEL

Rybalchenko O.V., Belyakov A.N., Torganchuk V.I., Rybalchenko G.V., Martynenko N.S., Tokar A.A., Prosvirnin D.V., Morozov M.M., Yusupov V.S., Dobatkin S.V.

The aim of the work is to study the effect of rotary swaging regimes on the structure formation, mechanical and service properties of Cr-Ni-Ti steel. The main effect of grain refinement up to ultrafine grain state is not only a significant increase in strength, while retaining sufficient ductility, but also a possible simultaneous improvement of service properties.

Аустенитные коррозионностойкие стали широко используются в различных отраслях промышленности. Их недостатком является низкий предел текучести, который можно значительно повысить измельчением структуры сталей до ультрамелкозернистого состояния путем применения методов интенсивной пластической деформации. Однако методы интенсивной пластической деформации все еще остаются сложно реализуемыми в условиях промышленного производства и ведут к получению конечного продукта высокой себестоимости. Поэтому возможность измельчения структуры до ультамелкозернистого состояния методами пластической деформации, используемыми в промышленности, приобретает первостепенную значимость. Одной из промышленных схем деформации является ротационная ковка (РК). Влияние РК на структуру и механические свойства аустенитных нержавеющих сталей мало изучено. При этом разработка различных режимов деформации методом РК позволит получить материал с широким диапазоном свойств.

Материалом исследования служила метастабильная аустенитная коррозионностойкая сталь 08Х18Н10Т. Целью работы стало изучение возможности управления структурным и фазовым состояниями стали за счет изменения параметров ротационной ковки для получения оптимального комплекса свойств.

Образцы подвергали деформации методом ротационной ковки по изотермическому режиму при температуре 450 ºС с суммарной вытяжкой (μ) равной 10 и по режиму со ступенчатым понижением температуры ковки с 450 ºС до 200 ºС и с 450 ºС до 20 ºС при одновременном увеличении суммарной вытяжки ($\mu = A_0/A_f$, где A_0 и A_f - начальная и конечная площадь поперечного сечения заготовки, соответственно) с 3 до 10. Основным подходом в данной работе являлся выбор оптимальных режимов деформации с учетом температуры начала мартенситного превращения. Из всех режимов ротационной ковки только режим со ступенчатым понижением температуры деформации с 450 ºС до комнатной приводит к образованию мартенсита деформации в большом количестве. При остальных режимах РК, когда деформация заканчивалась при температурах 200 ºС или 450 ºС, образование мартенсита деформации было либо маловероятно (при 200 ºС), либо исключено (при 450 ºС), поскольку температура завершающего этапа деформации превышала или была близка к температуре начала образования мартенсита деформации.

ПЭМ анализ показал, что для образцов стали после изотермического режима РК (μ=10) при температуре 450 ºС характерна ультрамелкозернистая структура, с полосами сдвига от 100 до 600 нм толщиной, перерезаемыми толстыми дислокационными перемычками и тонкими двойниками толщиной 18.2 ± 2.0 нм (Рис 1а). С понижением конечной температуры деформации до 200 ºС толщина полос сдвига уменьшается (50-400 нм), плотность двойников становится больше, а сами двойники тоньше (13.2 ± 1.8 нм) (Рис 1 б).

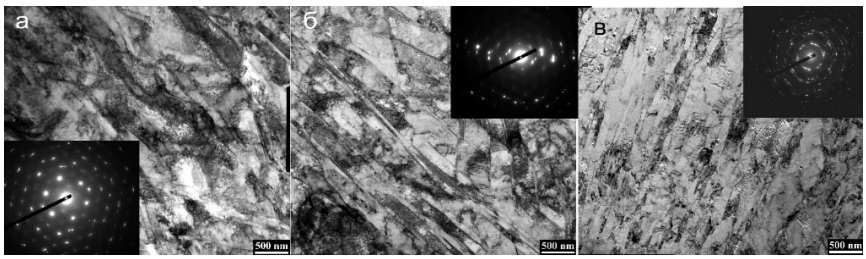


Рисунок 1 - ПЭМ изображения микроструктуры стали 08Х18Н10Т после РК при $T_{РК}$=450 ºС (а); $T_{РК}$=450 ºС→200 ºС (б); $T_{РК}$=450 ºС→20 ºС (в)

Структура стали после деформации по режиму РК 450→20 °С состоит из аустенита и мартенсита с высокой плотностью дислокаций (Рис 1в). Размер структурных элементов после этого режима составляет 128 ± 6 нм. Наблюдаются пакеты мартенсита толщиной ламелей от 4 нм до 27 нм. Последующий отжиг при Т=475 °С не ведет к увеличению среднего размера структурных элементов, при этом дифракционная картина показывает множественные рефлексы от выделений.

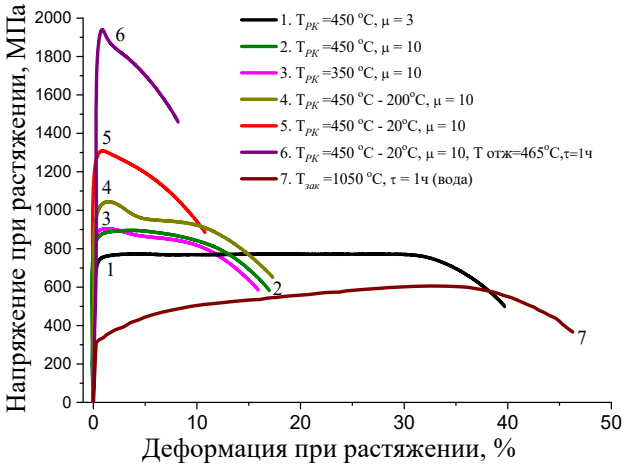


Рисунок 2 –Диаграмма растяжения стали 08Х18Н10Т в исходно закаленном состоянии и после различных режимов РК.

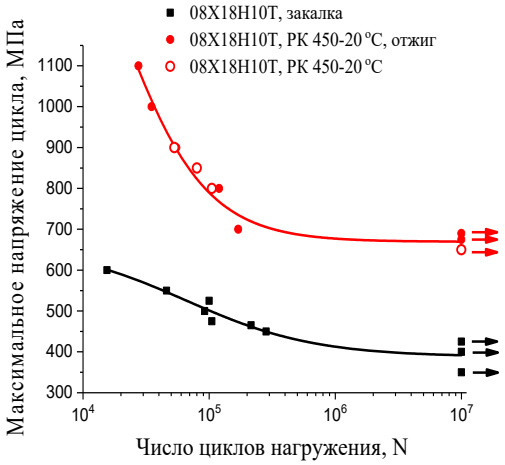


Рисунок 3 - Кривые усталости стали 08Х18Н10Т в исходном состоянии и после РК.

Изучение механических свойств показало, что ротационная ковка стали с суммарной вытяжкой μ = 10 повышает предел прочности σ_B от 1,5 до 2 раз, а условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ от 2,7 до 4 раз при понижении температуры деформации с 450 ºС до комнатной температуры. Отжиг стали после этой обработки ведет к дальнейшему упрочнению (Рис 2). Кроме того, практически в 2 раза увеличивается усталостная прочность (Рис 3). Выявлено, что высокопрочное состояние в стали 08Х18Н10Т, продеформированной по режиму РК 450→20 °С, достигнуто благодаря ее дисперсионному упрочнению за счет формирования наноструктурных карбидов TiC, сформированных в высокодефектной структуре мартенсита.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00947-20-00.

****

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ РАВНОКАНАЛЬНЫМ УГЛОВЫМ ПРЕССОВАНИЕМ, НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, БИОДЕГРАДАЦИЮ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ *IN VITRO* Fe-Mn СПЛАВОВ

Рыбальченко О.В. [1, 2], Анисимова Н.Ю. [3], Киселевский М.В. [3], Мартыненко Н.С. [1, 2], Рыбальченко Г.В. [4], Бочвар Н.Р. [1], Табачкова Н.Ю.[2,5], Щетинин И.В.[2], Токарь А.А.[1,2], Рааб А.Г.[6], Добаткин С.В.[1, 2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

[3] НМИЦ онкологии имени Н.Н. Блохина Минздрава России, Москва

[4] Россия, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва

[5] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, [6]УГАТУ, Уфа, Россия

rybalch@mail.ru

EFFECT OF STRUCTURE AFTER EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING ON STRENGTH PROPERTIES, BIODEGRADATION AND CYTOTOXICITY *IN VITRO* OF Fe-Mn ALLOYS

Rybalchenko O.V., Anisimova N.Yu., Kiselevsky M.V., Martynenko N.S., Rybalchenko G.V., Bochvar N.R., Tabachkova N.Yu., Shchetinin I.V., Tokar A.A., Raab A.G., Dobatkin S.V.

The aim of this work is development of the iron-based alloys with an increased biodegradation rate, suitable for the manufacture of biodegradable implants. The equal-channel angular pressing (ECAP) was suggested for increasing the degradation rate. The study shows the possibility of complex enhancement of mechanical and functional properties (biodegradation ability, biocompatibility) by the creation of ultrafine grained (UFG) structure using severe plastic deformation by method of ECAP.

Разработка биодеградируемых сплавов на основе железа для временных медицинских имплантатов является предметом интенсивных исследований в последние годы. Биодеградируемые имплантаты не требуют повторного хирургического вмешательства для удаления конструкции, потенциально снижают долгосрочные риски и побочные эффекты в процессе эксплуатации изделия. К сожалению, исследователи в области биодеградируемых металлов сталкиваются с ограниченным числом нетоксичных элементов, которыми могут быть легированы базовые металлы Fe и Mg для создания сплавов медицинского назначения. Поэтому в настоящее время учеными начинают предприниматься попытки регулирования и контроля процессов деградации металлов с помощью обработок, способствующих измельчению структуры вплоть до ультрамелкозернистой. В данной работе образцы Fe - Mn сплавов с содержанием марганца 30 % и 45% подвергались равноканальному угловому прессованию (РКУП) при температуре 450 °С в 6 и 3 прохода для сплавов Fe – 30% Mn и Fe – 45%Mn, соответственно. Выбор температуры деформации 450 °С обусловлен потребностью получения немагнитного состояния для возможности использования магнитно-резонансной томографии в качестве метода контроля имплантированного изделия при эксплуатации.

РКУП сплава Fe-30%Mn приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры, с полосами сдвига толщиной от 100 до 600 нм, перерезаемыми толстыми дислокационными перемычками и двойниками толщиной 34.4 ± 4.1 нм, в которых формируется субзеренная структура с размером структурных элементов до 100 нм. Кроме того, наблюдаются редкие частицы Fe_2Mn размером до 40 нм, выделяющиеся при упорядочении твердого раствора. В образцах сплава Fe-45%Mn после РКУП ультрамелкозернистая структура так же образуется через перерезание полос сдвига 100-400 нм толщиной (199 ± 26.8 нм) толстыми дислокационными перемычками с нанодвойниками размером 20 ± 2.3 нм. При этом частицы Fe_2Mn размером от 10 до 40 нм встречаются намного чаще.

Результаты изучения гемолиза и цитотоксичности показали, что сплав Fe-30%Mn в исходно отожженном состоянии и после РКУП, а также сплав Fe-45%Mn после отжига являются гемосовместимыми, поскольку уровень индуцированного гемолиза образцов данных сплавов не превышал 5% и они не оказывали статистически подтвержденного цитотоксического воздействия на клетки крови (Рис 2).

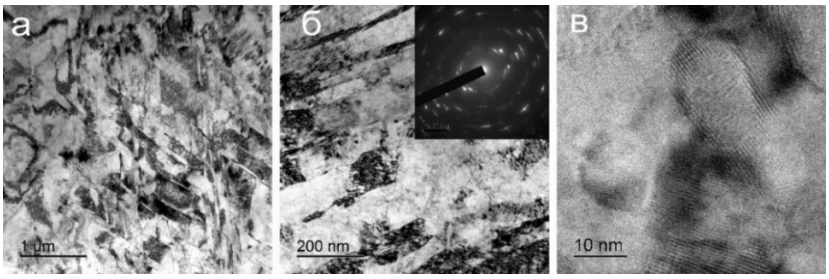


Рисунок 1 - ПЭМ изображения микроструктуры сплавов Fe-30%Mn (а); Fe-45%Mn (б, в) после РКУП

Исследование скорости деградации сплавов в отожженном состоянии и после РКУП выявили повышение склонности к биодеградации сплавов после интенсивной пластической деформации при инкубации образцов в среде в течение недели (Рис 3). При этом инкубация образцов сплавов в течение месяца практически не выявляет отличия скорости деградации отожженных и деформированных образцов. По-видимому, продукты коррозии, образующиеся на поверхности образцов, нивелируют эффект, полученный от применения интенсивной пластической деформации, защищая поверхность от дальней деградации и замедляя процесс коррозии.

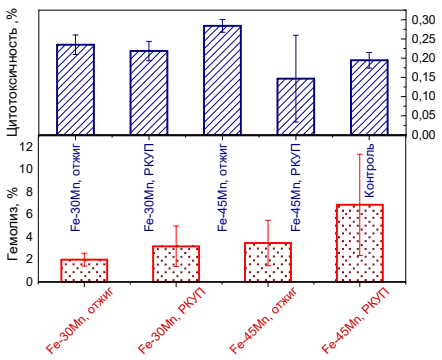


Рисунок 2 –Цитотоксичность и гемолиз Fe-Mn сплавов в отожженном состоянии и после РКУП

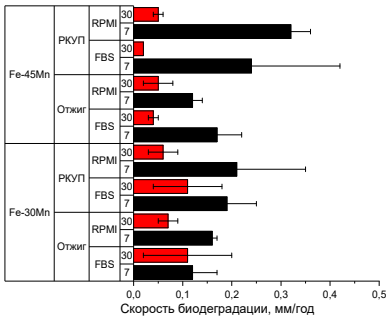


Рисунок 3 – Скорость биодеградации Fe-Mn сплавов в отожженном состоянии и после РКУП в двух биологических средах (FBS и RPMI-1640) в течение 7 и 30 дней

Полученная после РКУП структура сплава Fe-30%Mn значительно повышает его прочностные характеристики ($\sigma_в$ =1515 МПа; $\sigma_{0,2}$ =1327 МПа) при удовлетворительной пластичности (12,3%), в то время как разрушение образцов с 45% Mn при растяжении происходит в упругой области. Несмотря на то, что объемная доля частиц в сплаве Fe-45%Mn после РКУП не велика, видимо именно они являются причиной отсутствия пластичности у образцов из сплава с 45% Mn. При этом микротвердость сплавов после РКУП повышается одинаково сильно с 2.32 ± 0.05 ГПа до 5.43 ± 0.13 ГПа и с 2.67 ± 0.34 ГПа до 6.61 ± 0.3 ГПа для сплавов Fe-30%Mn и Fe-45%Mn, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00032.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА И ВАКУУМНОГО ИНДУКЦИОННОГО ПЕРЕПЛАВА СПЛАВОВ CompoNi-Al-МД

Санин В.В.[1]*, Левашов Е.А.[1], Икорников Д.М.[2], Юхвид В.И.[2],

[1]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

[2]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка.*

**sanin@misis.ru*

INVESTIGATION OF MODES SYNTHESIS AND VI- REMELTING OF CompoNi-Al-MD ALLOYS

Materials based on Ni-Al are promising for the creation of a new class of high-temperature structural materials with low specific gravity and a unique set of physicochemical characteristics. Such alloys are needed to the airspace technology for creating new items with enhanced operational properties. Investigation aimed at improving and modifying the composition of CompoNiAl-M5, developed by the authors earlier, in order to search for compounds with the best characteristics. Research were conducted on the production of five modified alloys by SHS metallurgy. Alloying components were introduced at the SHS stage by adding modifier to the initial exothermic compositions. The melting temperatures of the modified CompoNiAl-MD alloys were determined and viscosity polytherms characterizing the behavior of the alloy in a liquid state has been optimized.

Материалы на основе моноалюминида никеля являются перспективными для создания нового класса высокотемпературных конструкционных материалов с низким удельным весом и уникальным набором физико-химических характеристик, востребованных в авиационной и ракетно-космической технике при создании новых образцов с повышенными эксплуатационными свойствами [1].

Исследования направлены на усовершенствование сплава CompoNiAl-M5, разработанного авторами [2], с целью поиска составов, обладающих улучшенными характеристиками.

Поиск включал в себя: синтез новых сплавов методом центробежной СВС-металлургии [3]. За основу был взят сплав CompoNiAl-M5, исследуемый ранее [2-3], в который вводилась легирующие микродобавки элементов (La, Mo, Zr, Ta, Re) в количестве 0.3 – 1,5%. Концентрация микродобавки бора не превышала 0,01 % (вес.).

На стадии синтеза проводились исследования: особенностей фазоразделения целевого продукта (сплава) от шлаковой фазы; влияния модифицирующих добавок (МД) на процесс горения и полноту выхода продукта в слиток. На рисунке 1 в качестве примера синтеза сплава состава №1 (CompoNiAl+La) представлен внешний вид слитков, полученных в условиях центробежного воздействия при перегрузках 1 –120g.



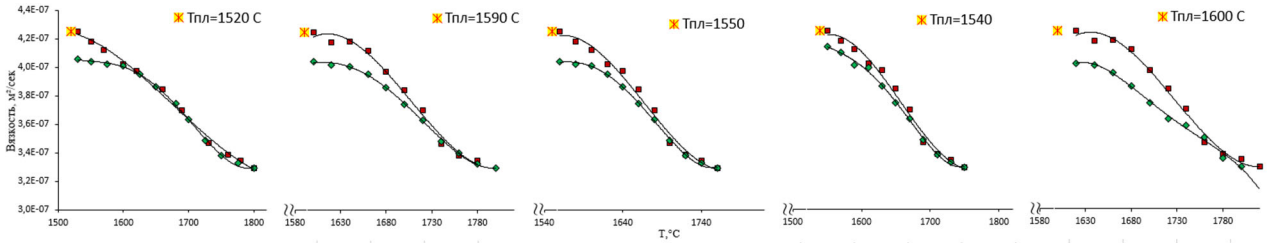
1g 15g 30g 80g 120g

Рисунок 1 – Внешний вид слитков сплава CompoNiAl+La, полученных при различной перегрузке (g).

Анализ показал, что при отсутствии перегрузки из-за неполного фазоразделения в процессе синтеза образцы имеют высокую пористость и значительное количество оксидных включений Al_2O_3 и газовых пор и раковин размером 0,2 – 1,5 мм. С ростом перегрузки до 30g отмечено увеличение полноты фазоразделения (снижение объёмной доли включений). Однако в верхней части слитка присутствовала крупная усадочная раковина, характерная для литых материалов. Слитки, полученные в интервале перегрузок 50 – 120g, имели литой вид без заметных включений и остаточной пористости. Извлеченные из формы образцы легко разделялись на два слоя. Нижний слой - целевой сплав, верхний слой – корунд (Al_2O_3). Аналогичным образом были проведены исследования для остальных составов сплавов.

Установлено, что синтезированные СВС-сплавы имеют композиционную бимодальную структуру. Подобная иерархическая структура является благоприятным фактором, так как наличие дисперсионных выделений положительно влияет на трещиностойкость и жаропрочность сплава.

На установке ВИК-ВМР [4] определены температурные интервалы плавления модифицированных сплавов CompoNiAl+ и получены политермы вязкости, характеризующие поведение сплава в жидком состоянии.



(а) (б) (в) (г) (д)

Рисунок 2 – Зависимости кинематической вязкости расплавов (ν, м²/сек) CompoNiAl-МД, где (а) La; (б) Mo(B); (в) Zr(B); (г) Ta(B); (д) Re(B) от температуры при нагреве и охлаждении

Политермы вязкости при нагреве и охлаждении характеризуются наличием гистерезиса. Согласно литературным данным [4], оставшиеся твердофазные включения в области негомогенности расплава могут выступать в качестве центров кристаллизации в процессе вакуумного индукционного переплава СВС-сплавов, обеспечивая наследственность структуры переплавляемого сплава.

Таким образом, установлены оптимальные области температур для проведения ВИ-переплава для всех исследуемых СВС сплавов, а также на основании данных анализа микроструктур сделано предположение, что сплавы, легированные молибденом, танталом и рением являются наиболее перспективными для дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект No. 19-79-10226).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Логунов А.В.* Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. // М.: ИД «Газотурбинные технологии». 2017. 854 с.

2. *Левашов Е.А., Зайцев А.А., Санин В.В., Погожев Ю.С., Капланский Ю.Ю., Санин В.Н., Юхвид В.И., Сентюрина Ж.А.* // Пат. 2644702 Российская федерация МПК B22 F 3/23, C22 C 1/04. Способ получения электродов из сплавов на основе алюминида никеля:; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО НИТУ МИСиС. №2017114188; заявл. 25.04.2017 ; опубл. 13.02.2018. Бюл. № 5. 17 с.

3. *Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I., Levashov E.A., Sentyurina Zh.A., Logacheva A.I., Timofeev A.N.* NiAl-Based electrodes by Combined use of centrifugal SHS and induction remelting // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2016. V. 25. N. 3. P. 186-199. DOI: 10.3103/S1061386216030092.

4. *Санин В.В.* Технологические принципы получения гетерофазных металлических сплавов, включающие самораспространяющийся высокотемпературный синтез и вакуумно-индукционный переплав // автореф. дис. работы канд. техн. наук. Москва. 2020. С. 22-25.

****

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК С ПОНИЖЕННОЙ ШЕРОХОВАТОСТЬЮ В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ «МЕТАН-ВОДОРОД» С ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ИНЖЕКЦИЕЙ АЗОТА

Седов В.С.[1], Мартьянов А.К.[1], Савин С.С.[2], Хомич А.А.[1], Ральченко В.Г.[1]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

[2]РТУ МИРЭА, Москва, Россия

sedovvadim@yandex.ru

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF MULTILAYERED POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS OF REDUCED ROUGHNESS IN METHANE-HYDROGEN REACTION MIXTURES WITH PERIODIC INJECTION OF NITROGEN

Sedov V.S.[1], Martyanov A.K.[1], Savin S.S.[2], Khomich A.A.[1], Ralchenko V.G.[1]

Periodical N_2 injection regime was tested for the process of chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films. Multilayered polycrystalline diamond films were formed in regimes with varied N_2 injection time. The rougness of multilayered film was reduced by the factor of x4 in comparison with reference sample of standard polycrystalline diamond film.

Практическое применение пластин поликристаллического алмаза (ПКА) в оптике (прозрачные окна с высоким показателем преломления) и электронике (теплоотводы), как правило, требует одно- или двусторонней шлифовки и/или полировки синтезированного материала. Так как алмаз является самым твердым из доступных материалов, наиболее распространенным методом его планаризации является механическая обработка алмазными же порошками. Данный процесс является медленным, и связанным со значительным риском повреждения синтезированного материала. Таким образом, важной задачей является изучение возможности уменьшения шероховатости синтезируемых ПКА пластин.

В данной работе мы предлагаем новый подход к формированию ПКА слоёв методом химического осаждения из газовой фазы в СВЧ плазме с использованием периодических и ограниченных по времени добавок азота (N_2) в реакционную газовую смесь CH_4-H_2. Целью добавления газа N_2 является стимулирование вторичного зародышеобразования новых алмазных зёрен (см. [1-3]) на уже сформированных алмазных кристаллитах микронного размера, что будет препятствовать их дальнейшему разрастанию. Переход от непрерывной подачи N_2 к его периодическим инжекциям позволяет предотвратить образование сплошного слоя нанокристаллического алмаза (НКА), а также позволяет выращивать высококачественные слои микрокристаллического алмаза между инжекциями N_2.

В докладе будут предоставлены результаты для серии 15-слойных ПКА пленок с толщиной в диапазоне от 20 до 50 мкм. Будет показано, что даже небольшие добавки газа N_2 оказывают большое влияние на шероховатость (снижение в 4 раза) и скорость роста (увеличение в 2 раза) ПКА пленок, но оказывают лишь ограниченное влияние на их структурное совершенство и фазовый состав (соотношение sp3/sp2 фаз).

Полученные мультислойные плёнки могут служить более дешевой альтернативой стандартным ПКА плёнкам в оптике и электронике, а также быть использованными в качестве твердых покрытий для режущего инструмента.

Работа поддержана Грантом Президента РФ № МК-3497.2019.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Podgursky V.et al.* // Diam. Relat. Mater. 2015. V. 58. P. 172–179.
2. *Ashkinazi E. E. et al.* // Crystals, 2017. V. 7. P. 166.
3. *Podgursky V.et al.* // Diam. Relat. Mater. 2019. V. 92. P. 159–167.

****

ЭВОЛЮЦИЯ ТЕКСТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ПРОКАТКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВА Mo3Re

Серебряный В.Н., Колянова А.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

vns@imet.ac.ru

TEXTURE EVOLUTION IN THE PROCESS OF ROLLING OF SINGLE-CRYSTAL CAST BILLETS FROM Mo3Re ALLOY

Using the X-ray quantitative texture analysis, the texture evolution in a Mo-3% Re molybdenum alloy single-crystal cast billets with [100] orientation during rolling with intermediate and final annealing was studied. During laboratory rolling and annealing of this single-crystal molybdenum alloy, a (111) <uvw> + (001) <uvw> two-component quasi-axial texture is formed. The ratio of the volume fractions of these orientations determines the tendency to formability of this alloy sheet.

С целью выяснения степени деформируемости нового сплава на основе молибдена Mo3Re (Mo + 3% Re) монокристаллические заготовки, вырезанные вдоль оси роста монокристалла сплава, близкого направлению <100> [1], подвергали лабораторной прокатке с 30 до 0.5 мм с промежуточным отжигом после толщины 2 мм и окончательным отжигом листа толщиной 0.5 мм. Одним из структурных факторов, определяющих склонность сплавов к деформированию, является наличие преимущественных ориентировок (текстуры) в исследуемых образцах [2].

В настоящей работе исследовали формирование текстуры в литых монокристаллических заготовках из молибденового сплава Mo3Re после прокатки на различные степени деформации, а также оценивали влияние объемной доли основных ориентировок на склонность к деформированию данного сплава.

Текстурные измерения в виде построения полюсных фигур проводили на исходных монокристаллах и прокатанных образцах, предварительно вырезанных вдоль направления роста монокристалла, близкого к направлению <100>. Плоскость съемки полюсных фигур была параллельна оси роста монокристалла для литого образца и плоскости прокатки для прокатанных образцов.. Текстура в виде трех неполных полюсных фигур {110}, {200}, {211} была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $Cu_{k\alpha}$-излучении. Диапазоны углов наклона α (0÷70º) и поворотов β (0÷360º) с шагом по α и β = 5º были использованы. Функцию распределения ориентировок (ФРО) рассчитывали по измеряемым полюсным фигурам, представляя в виде суперпозиции большого числа (1000) стандартных распределений с одинаковым маленьким рассеянием. [3]. Для данной ФРО определяли объемные доли основных ориентировок по методике, описанной в работе [4].

В процессе лабораторной прокатки и отжигов монокристаллического молибденового сплава Mo3Re формируется двухкомпонентная квазиаксиальная текстура : (111)<uvw> + (001)<uvw>. Данные ориентировки характерны для прокатанных образцов других молибденовых сплавов. Объемные доли двух типов этих ориентировок зависят от степени деформации и температуры и продолжительности отжигов. Для получения хорошей деформируемости листов сплава отношение объемных долей ориентировок (001)<uvw> и (111)<uvw> (P(001) / P(111)) согласно [2] должно быть не менее 3. В нашем случае после прокатки на толщину 0.5 мм и последующего отжига это соотношение равно 1.7. Для сравнения в отожженных листах молибденового сплава ЦМ-2А толщиной 0.8 мм, полученных промышленной прокаткой P(001) / P(111) = 6.2. Суммарные деформации прокатанных листов сплава Mo3Re толщиной 0.5 мм перед окончательным отжигом составляют лишь 75%. В листах молибденового сплава ЦМ-2А толщиной 0.8 мм они превышают 90%. По-видимому, между литьем и прокаткой в плоских валках должна существовать какая-либо промежуточная деформация, обеспечивающая преимущественно «сжимающие» напряжения или, например, прессование (как это предусмотрено в технологической цепочке получения листов из молибденового сплава ЦМ-2А), основной задачей которой является «пластифицировать» металл перед прокаткой. Тогда в дальнейшем в процессе прокатки можно будет добиться более высоких суммарных деформаций, которые бы обеспечили P(001) / P(111) ≥3 после окончательного отжига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лякишев Н.П., Бурханов Г.С.* Металлические монокристаллы. М.:, Элиз. 2002. 311 с.

2. *Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Иващенко Р.К. и др.* Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена. К.: Наукова думка. 1983. 226 с.

3. *Куртасов С.Ф.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т.73. №7. С. 41.

4. *Серебряный В.Н., Рохлин Л.Л., Монина А.Н.* // Перспективные материалы. 2013. № 7. С.12.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Сметанина К.Е.[1], Андреев П.В.[1, 2], Ланцев Е.А.[1], Востоков М.М.[1]

[1]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

[2]Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия

smetanina-ksenia@mail.ru

STUDY OF PHASE COMPOSITION HOMOGENEITY OF CERAMIC BASED ON TUNGSTEN CARBIDE

Ceramic samples obtained by spark plasma sintering of tungsten carbide powder were studied. The layer-by-layer X-ray phase analysis revealed heterogeneity of phase composition in the depth of the samples. The thickness of the heterogeneous layer estimated is at least 100 μm.

Твердые сплавы на основе WC обладают высокой твердостью, высокой температурой плавления и высоким сопротивлением износу при трении о металлы и неметаллы, что делает их перспективными материалами для применений в качестве конструкционных и инструментальных изделий. Одним из перспективных методов получения твердых сплавов является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошков [1]. При этом керамики из чистого WC обладают низкой прочностью на изгиб. Для повышения физико-механических свойств твердых сплавов к порошку WC добавляют, например, кобальт.

На поверхности частиц α-WC может содержаться адсорбированный кислород, который при нагревании может вступить в химическую реакцию с углеродом в карбидных частицах с образованием CO [2]. Это приведет к нарушению стехиометрии в спекаемом объеме с образованием нежелательных фаз: W_2C в керамиках WC и η-фаз (например, Co_3W_3C) в твердых сплавах WC-Co.

Данная проблема может быть решена путем добавления углерода (например, в виде коллоидного графита) в порошок [3].

Был обнаружен эффект, при котором две противоположные грани образца твердого сплава WC + 10% Co имели различный фазовый состав: только на одной из граней была обнаружена η-фаза.

Выдвинуто предположение, что причина фазовой неоднородности может быть в обогащении поверхностных слоев спекаемых образцов за счет диффузии углерода с графитовых деталей пресс-формы, в которую загружается порошок. За счет этого эффекта поверхностный слой спеченного образца не будет содержать нежелательные фазы, но на некотором расстоянии от поверхности эти фазы могут существовать.

Необходимо выяснить, характерна ли неоднородность фазового состава для всего твердого сплава, получаемого методом ЭИПС. В рамках проверки данной гипотезы был проведен послойный рентгеновский фазовый анализ (РФА).

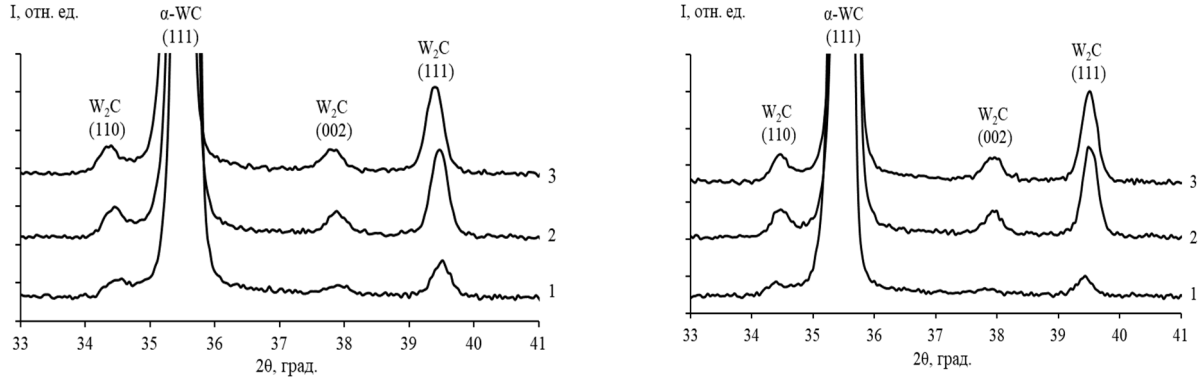
Объектами исследования стали 4 керамических образцах, спеченные из микрокристаллического порошка WC (со средним размером частиц ~ 3 мкм) методом ЭИПС. Спекание осуществлялось на установке “Dr. Sinter model SPS-625” (SPS Syntex, Япония) в вакууме (V=50°C/мин, P=70 МПа) при 1690°C. Образцы №1 и №2 спекались в графитовой пресс-форме, образцы №3 и №4 – в графитовой пресс-форме, на детали которой был предварительно напылен BN для изоляции порошка от деталей пресс-формы.

Поверхности спеченных образцов последовательно шлифовались алмазными дисками (для удаления слоя до 100 мкм) и полировались алмазной пастой до уровня шероховатости 1 мкм. Контроль высоты образцов после каждого этапа осуществлялся с помощью микрометра.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на дифрактометре “XRD-7000” (Shimadzu, Япония) (CuKα, λ = 1.54 Å). Условия эксперимента: “режим широкой щели” в диапазоне углов 30 – 80° с шагом сканирования 0.04° и временем экспозиции 2 с. Количественный фазовый анализ проводился методом корундовых чисел [4].

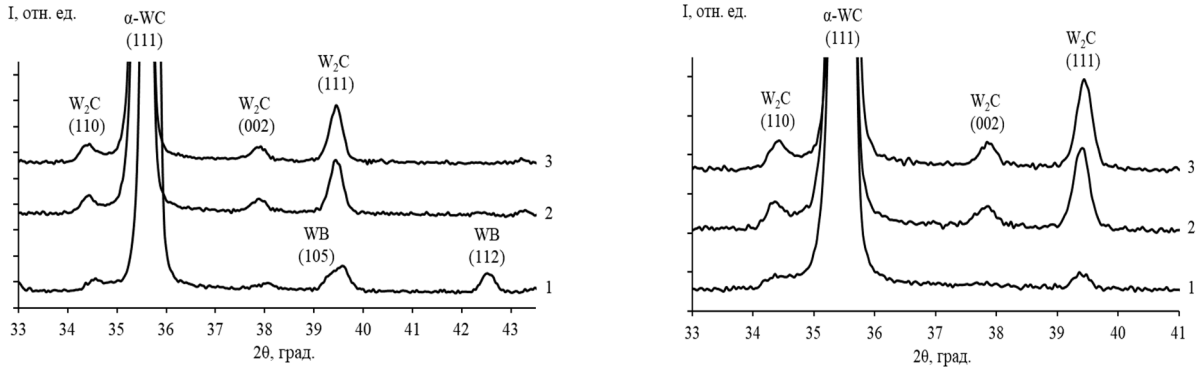
РФА исходного порошка WC показал, что в нем содержится 2.7 ± 0.2% масс. W_2C.

На рис. 1-2 представлены результаты рентгенодифракционных исследований нижних (а) и верхних (б) граней образцов обеих серий в зависимости от этапа обработки поверхности.



(а) (б)

Рис. 1. Участки дифрактограмм нижней грани образца №1 (а) и верхней грани образца №2 (б) в зависимости от этапа обработки поверхности



(а) (б)

Рис. 2. Участки дифрактограмм нижней грани образца №3 (а) и верхней грани образца №4 (б) в зависимости от этапа обработки поверхности

После первого этапа обработки поверхности в образцах №1 и №2 фиксируется лишь малая доля (1.4 ± 0.1% масс.) W_2C, что говорит о восстановлении W_2C до WC, например, за счет углерода, диффундирующего с графитовых деталей пресс-формы. Последующие слои обоих образцов содержат долю W_2C, совпадающую с долей W_2C в исходном порошке WC. В таком случае толщина неоднородного слоя на нижней грани составляет не менее 200 мкм, на верхней – не менее 100 мкм.

Видно, что на нижней грани образца №3, спеченного с BN, образовалась фаза WB, вероятно, за счет диффузии бора. После второго этапа обработки, соответствующего величине удаленного слоя ~ 180 мкм, пики WB не наблюдаются, а доля W_2C совпадает с долей W_2C в исходном порошке на всех этапах обработки, что свидетельствует об отсутствии процесса восстановления W_2C до WC за счет диффузии углерода. При этом в образце №4, спеченном с BN, наблюдается частичное восстановление W_2C до WC в слое толщиной не менее 100 мкм.

Наблюдаемый результат косвенно подтверждает предположение о том, что в процессе спекания образцов WC методом ЭИПС происходит диффузия углерода с графитовых деталей пресс-формы, контактирующих с поверхностью спекаемых образцов. Таким образом восполняется дефицит углерода в поверхностных слоях образцов с восстановлением нежелательной фазы W_2C до WC.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках гранта №18-73-10177.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панов В.С., Чувилин А.М.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. // М.: МИСиС. 2001. 428 с.

2. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Физика и химия карбидов вольфрама. // М.: Физматлит. 2014. 272 с

3. *Smetanina K.E., Andreev P.V., Malekhonova N.V., Lantsev E.A.* // Journal of Physics: Conference Series. 2019. 1347. 012064.

4. *Андреев П.В., Сметанина К.Е., Ланцев Е.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2019. № 85(8). С. 37-42.

****

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТОГО АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Ti_2NiCu ПРИ КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Сундеев Р.В. [1], Шалимова А.В. [2], Ситников Н.Н. [3], Черногорова О.П. [4], Глезер А.М. [2], Пресняков М.Ю. [5], Каратеев И.А. [5], Печина Е.А. [6], Шеляков А.В. [3]

[1]РТУ МИРЭА, Москва, Россия

[2]«ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Москва, Россия

[3]«МИФИ», Москва, Россия

[4] ИМЕТ. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

[5]«Курчатовский институт», Москва, Россия

[6]ФТИ УроРАН, Ижевск, Россия

sundeev55@yandex.ru

DEFORMATION BEHAVIOR OF THE LAYER AMORPHOUS-CRYSTALLINE COMPOSITE Ti_2NiCu DURING HIGH PRESSURE TORSION

R.V. Sundeev [1], Shalimova A.V. [2], Sitnikov N.N. [3], Chernogorova O.P. [4], Glezer A.M. [2], Presnyakov M.Yu. [5], Karateev I.A. [5], Pechina E.A. [6]

The behavior of a natural layered amorphous-crystalline composite with precursor phases identical in chemical composition but different in structure during high-pressure torsion (HPT) at room temperature was studied. The methods of structural studies were used: scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, and X-ray structural analysis. Three regions of the composite are distinguished, differing in structure: amorphous, crystalline, and transitional. It is shown that in different parts of the composite - crystalline and amorphous, during HPT, two deformation mechanisms occur simultaneously.

Среди большого набора нанокристаллических композитов есть группа, которую можно характеризовать как аморфно-нанокристаллические композиты (АНК). АНК может быть получен при спиннингование за счет разности скорости охлаждения расплава на контактной (со стороны охлаждающего диска) и свободной поверхности ленты. При получении АНК, его механические и другие свойства должны определяется не только природой составляющих материал фаз и возможным взаимодействием между ними, но и строением межфазных областей (границ), объемная доля которых может быть высокой вследствие малых размеров составляющих фаз.

Ленту исследуемого слоистого АНК Ti_2NiCu получали методом закалки из жидкого состояния при скорости охлаждения $\approx 10^5$ К/с. Толщина исходной ленты составляла в среднем 46-1 мкм. Толщину аморфного слоя (33-1мкм) в исследуемых образцах определяли в ходе последовательного стравливания кристаллического слоя. Образцы деформировали методом кручения под высоким давлением (КВД) до значения деформации, соответствующей $n = 8$, (n – число полных оборотов подвижной наковальни). КВД проводили при комнатной температуре, скорость вращения подвижной наковальни 1 об/мин и квазигидростатическом давлением 6 ГПа. Подробные исследования структурно-фазовых превращений методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии проводили на образцах после КВД при $n = 2$ и 4.

В процессе комплексного исследования структурно-фазовых превращений и механических свойств при КВД слоистого аморфно-кристаллического композита Ti_2NiCu с одинаковым химическим составом фаз выделены три области, различающиеся по структуре: аморфная, кристаллическая и переходная. Рассмотрены процессы, происходящие в разных частях композита при КВД. Показано, что в различных частях композита – кристаллической и аморфной, в ходе КВД одновременно осуществляются два различных механизма деформации. В кристаллической области происходит аморфизация путем расширения аморфных границ зерен, а в аморфной части – зарождение и развитие полос сдвига, в которых в дальнейшем могут образовываться нанокристаллы. Обнаружено, что переходный (граничный) слой играет двоякую роль в ходе КВД: при КВД $n \leq 4$ разграничивает две области композита с разными механизмами деформации, после преобразования композита в аморфно-нанокристаллический агрегат ($n \geq 4$) не зафиксировано заметного вклада переходного слоя в структурные изменения и механические свойства материала в ходе КВД. Слоистый АНК с одинаковым химическим составом прекурсоров после $n \geq 4$ в ходе КВД, деформируется, в целом как, макроскопически однородный материал.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-32-70007 и гранта РНФ № 20-72-00001.

****

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ СТАЛИ 316L И СПЛАВА INCONEL 718 КАК МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Царев М.В., Мокрушин В.В., Царева И.А., Забродина О.Ю., Коршунов К.В., Канунов А.Е., Кашафдинов И.Ф., Малков И.Л.

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, г. Саров Нижегородской обл., Россия

tsarev@dep19.vniief.ru

STUDIES OF 316L STEEL AND INCONEL 718 ALLOY POWDERS' SURFACE PROPERTIES AS MATERIALS USED IN ADDITIVE TECHNOLOGIES

Металлические порошки, применяемые в аддитивных технологиях, обладают рядом особых свойств, обусловленных их назначением и технологиями получения, как правило, включающими в себя стадию сфероидизации частиц. В результате частицы этих порошков имеют почти идеальную сферическую форму, характеризуются минимальным количеством поверхностных дефектов и низким содержанием примесей, а также обладают достаточно узким диапазоном распределения частиц по размерам. Целью настоящей работы являлось получение дополнительной информации о состоянии поверхности частиц порошков, применяемых в аддитивных технологиях, необходимой для разработки новых подходов к контролю качества данных материалов применительно к целевому использованию.

В настоящей работе объектами исследования являлись мелкодисперсные порошки нержавеющей стали 316L и жаропрочного сплава Inconel 718, используемые в аддитивных технологиях, а также образцы деталей, изготовленных из этих материалов методом послойного лазерного сплавления [1]. Указанные материалы исследовали с помощью методов электронной и оптической микроскопии, рентгеновского спектрального микроанализа, а также сорбтометрии, резистометрии и импедансной спектроскопии. В частности, были изучены гранулометрические свойства и элементный химический состав поверхностных и приповерхностных слоев индивидуальных частиц, получены линейные, поверхностные и массовые распределения частиц по размерам, определена реальная и «теоретическая» удельная поверхность указанных материалов, а также параметры, характеризующие степень развитости поверхности частиц и степень их отклонения от сферической формы. Полученные результаты позволили обосновать правомерность использования при описании свойств порошков, применяемых в аддитивных технологиях, моделей их структуры, основанных на предположении о сферической форме частиц и отсутствии поверхностных дефектов. Проведенные исследования поверхности слома образцов, изготовленных из стали 316L и сплава Inconel 718 методом послойного лазерного сплавления, подтвердили идентичность химического состава поверхности исходных порошков и поверхности слома изготовленных из них деталей.

Также методом резистометрии (см., напр., [2,3]) было установлено, что сопротивление порошка сплава Inconel 718, измеренное на постоянном токе, выше сопротивления порошка стали 316L, при этом проанализированы физико-химические и структурно-механические параметры указанных материалов, обуславливающие наличие таких различий. Методом импедансной спектроскопии порошковых материалов [3-5] было показано, что годографы импеданса порошков, полученные на переменном токе, описываются разными эквивалентными схемами замещения, что иллюстрирует различные механизмы электрической проводимости, реализующиеся в дисперсных материалах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ д.т.н. Юхимчуку А.А. и Максимкину И.П., а также сотрудникам НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского в лице д.ф.-м.н. Чувильдеева В.Н. за предоставление образцов для проведения исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимкин И.и др. //Сборник докладов 16-ой НТК «Молодежь в науке». 25-27 октября 2017. Т. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2018. С. 50-57.

2. Mokrushin V.et al. // Int. J. of SHS. 2007. V. 16 (2). P. 96-104.

3. Mokrushin V.et al. // Int. J. of SHS. 2014. V. 23 (1). P. 26-35.

4. Korshunov K. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 140-143.

5. Tsarev M.et al. // Int. J. of SHS. 2020. V. 29 (1). P. 22-25.

****

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ

Тытик Д.Л.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31
dtytik@yandex.ru

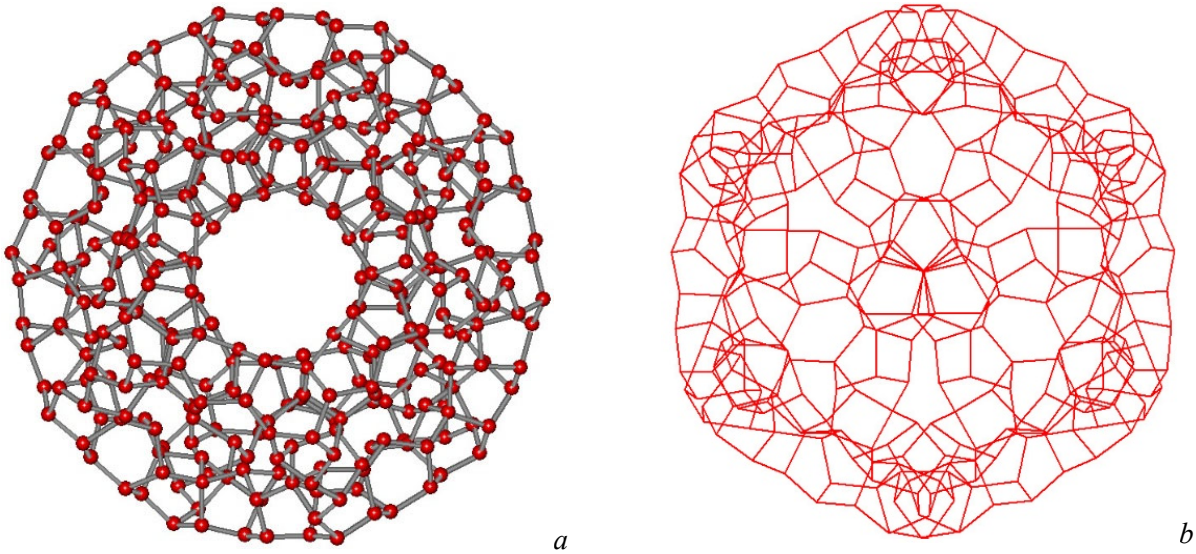
MODELING OF HYDRATE SHELLS AROUND DISSOLVED GAS MOLECULES

Построены структурные модели стабильных оболочек связанной воды морфологически подобные полостям-многогранникам в водных клатратных каркасах (додекаэдр (рис.1), многогранники Аллена). В основе оболочек связанной воды лежат структурные элементы производные от твист-ванны – спирали 30/11 («ребра») и К-модули («вершины») «многогранников–оболочек». Приведены геометрические характеристики оболочек, оценены объемы их внутренних полостей, энергия оболочек связанной воды.

Обсуждена возможность применения структурных моделей связанной воды при моделировании строения межфазной области, микрогетерогенных свойств водных систем при растворении в воде атмосферных газов [1].

На основе модели поверхностного слоя воды [2] рассмотрен возможный молекулярный механизм формирования «промежуточных фаз вращения» (intermediate rotator phases) [3] на межфазной границе микрокапля воды/масло, приводящий при определенных физико-химических условиях к морфогенезу сферы в икосаэдр.

Рассмотрена молекулярная модель поверхностного натяжения на основе строения оболочек связанной воды и предложена эмпирическая формула для его расчета, включающая параметры молекулы воды и водородной связи.



a *b*

Рис.1. Проекции оболочки из молекул связанной воды морфологически подобной додекаэдру (5^{12}): вдоль оси, проходящей через середину противоположных граней додекаэдра, показаны атомы кислорода молекул воды и водородные связи (*a*); вдоль оси, проходящей через противоположные вершины додекаэдра (*b*). Показаны водородные связи

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00696).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тытик Д.Л., Бусев С.А., Высоцкий В.В., Ревина А.А., Суворова О.В., Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф.* // Ж. физ. химии, 2019. № 93. С. 1865–1869.
2. *Бульенков Н.А., Желиговская Е.А.* // Ж. физ. химии. 2006. № 80. С. 1784–1805.
3. *Denkov N., Tcholakova S., Lesov I., Cholakova D., Smoukov S.K.* // Nature. 2015, V. 528, P. 392−395.

****

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ НАНОВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ МАССИВОВ

Тюрин А.И., Родаев В.В., Разливалова С.С., Коренков В.В., Васюков В.М.
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов
tyurin@tsu.tmb.ru

Высокая термической стойкость, химической инертность и полиморфизм диоксида циркония создают предпосылки для успешного использования его нановолокон с высокой поверхностной энергией в композитных нитевидных катализаторах и сорбентах в роли несущих элементов. В этой связи исследование влияния условий синтеза, в частности температуры отжига, на структуру нановолокон диоксида циркония и механические свойства их массивов представляется весьма актуальным для практического применения.

Промежуточные гибридные филаменты получали электроформованием 10 мас. % раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде, содержащего ацетилацетонат циркония и нитрат иттрия Массовое соотношение керамического прекурсора и связующего полимера было 0,3:1. Нитрат иттрия добавляли в таком количестве, чтобы финальные керамические нановолокна содержали 3 мол. % Y_2O_3. Напряженность электрического поля между электродами составляла 1,2 кВ/см, а массовый расход прядильного раствора был 1 мл/ч. Массивы нановолокон ZrO_2 получали из электроформованных нетканых массивов гибридных филаментов путем их термообработки при температурах 600, 900 и 1200 °C.

Гибридные волокна были цилиндрическими с гладкой поверхностью и имели средний диаметр 575 ± 65 нм. После отжига при 600 °C они трансформировались в нановолокна, состоящие из зерен тетрагональной фазы ZrO_2 (t-ZrO_2) со средним размером d=8 нм. При этом средний диаметр филаментов уменьшился до 148 ± 14 нм вследствие термического разложения исходных компонентов. Удельная площадь поверхности нановолокон $S_{уд}$, полученных при 600 °C, была 37,2 м^2/г, а их пористость $V_{пор}$ составляла 0,06 см^3/г. Увеличение температуры отжига до 900 °C привело к росту d до 18 нм, уменьшению $S_{уд}$ и $V_{пор}$ до 21,4 м^2/г и 0,05 см^3/г, а также появлению шероховатости поверхности и фазового состава нановолокон. Дальнейшее повышение температуры отжига до 1200 °C способствовало росту зерен t-ZrO_2 до d = 42 нм. При этом наблюдались зерна, поперечный размер которых соответствовал диаметру нановолокна. Спекание нановолокон и рост зерен способствовали дальнейшему уменьшению удельной площади поверхности и пористости керамических нановолокон до 8,3 м^2/г и 0,02 см^3/г соответственно. Одновременно при спекании исключалось скольжение отдельных нановолокон друг относительно друга, что увеличивало хрупкость массива.

Для характеризации механических свойств мата керамических нановолокон использовали метод наноиндентирования [1, 2]. Исследования проводили на приборе NanoIndenter G200 с помощью сферического индентора с R = 10 μm. Проведенные испытания показали, что по мере увеличения температуры отжига приведенный модуль упругости E_r уменьшался от 1,6 ± 0,11 ГПа при T = 600 °C до 0,12 ± 0,02 ГПа при T = 1200 °C, то есть больше чем на порядок величины, что подтверждается литературными данными [3]. Твердость массива керамических волокон при этом падала от 0,29 ± 0,03 ГПа до 0,0023 ± 0,0008 ГПа при таком же изменении температуры отжига.

Таким образом, было установлено, что повышение температуры спекания с 600 до 1200 °C не влияло на фазовый состав нановолокон ZrO_2, но приводило к уменьшению их удельной площади поверхности и пористости при одновременном ухудшении как упругих, так и прочностных свойств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-17047).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Асланян Э.Г., Пирожкова Т.С., Воробьев М.О.* Локальные физико-механические свойства материалов для проведения калибровки наноиндентометров // Измерительная техника. 2016. № 9. С. 7-10.

2. *Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И. Д*инамическое наноиндентирование как метод исследования и характеризации механических свойств материалов в наноразмерном диапазоне // Нанотехника. 2004. N 1. С. 76-78.

3. *Gazquez G., Chen H., Veldhuis A. et al.* Flexible Yttrium-Stabilized Zirconia Nanofibers Offer Bioactive Cues for Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stromal Cells // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 5789−5799.

****

РОСТ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕРЕПАДА. ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ РОСТА И СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ.

Васильева Н. А., Руднева Е.Б., Маноменова В.Л., Григорьев Ю.В., Колдаева М.В., Волошин А.Э.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Natalie5590@mail.ru

GROWTH OF A MIXED $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ CRYSTALS BY THE TEMPERATURE DIFFERENCE TECHNIQUE. RELATION OF GROWTH CONDITIONS AND CRYSTAL STRUCTURE PERFECTION.

Vasilyeva N. A., Rudneva E. B., Manomenova V. L., Grigoriev Y. V., Koldaeva M. V., Voloshin A. E.

The defective structure and heterogeneity of KCNSH crystals grown under various growth conditions were studied by the methods of X-ray topography, atomic emission analysis and energy-dispersive analysis. Using these results and the crack resistance values of the crystals, the optimal growth conditions of mixed KCNSH crystals were selected: growth by the temperature difference technique with supercooling of 1.7 - 2.0 °C with a peripheral solution flow with velocities of 55 - 135 cm / s.

Кристаллы калиевых сульфосолей Туттона (химическая формула: $K_2M^{2+}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где M^{2+} - двухвалентный металл - Co^{2+}, Ni^{2+}) являются перспективным материалом для приборов солнечно-слепой технологии. Из таких кристаллов изготавливаются оптические элементы цилиндрической формы, характеризующиеся высоким процентом пропускания в УФ области. Оптический спектр пропускания смешанных кристаллов $K_2Ni_xCo_{(1-x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (KCNSH) имеет лучшие характеристики в сравнении с кристаллами однокомпонентных кристаллов $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ [1]. Однако кристаллы KCNSH характеризуются не только высокими секториальной и зонарной неоднородностями, но и наличием мозаичной микронеоднородности, выражающейся в чередовании участков различного состава на поверхности растущего кристалла.

Для устранения секториальной и зонарной неоднородностей кристаллов KCNSH нами был реализован способ роста в цилиндрических формообразователях методом температурного перепада и рассчитана постоянная подпитка раствора, соответсвенно. Полученные таким образом кристаллы KCNSH имели высокое структурное совершенство, подтвержденное рентгенотопографическими исследованиями. Однако при обработке кристаллов большая их часть растрескивалась. Наиболее логичным объяснением таких результатов представляется их связь с уровнем внутренних напряжений в кристаллах, связанным со значениями микронеоднородностей и зависящем от условий роста. Известно, что мозаичную микронеоднородность, являющуюся следствием локальных проявлений реакции изоморфного замещения вследствие флуктуаций состава раствора, возможно подавить путем переохлаждения раствора [2].

Было проведено комплексное исследование зависимости неоднородности состава профилированного смешанного кристалла KCNSH и его значений трещиностойкости от условий роста. Были исследованы кристаллы, выращенные при различном переохлаждении раствора и при различном способе подачи раствора к растущей поверхности грани кристалла. Показано, что трещиностойкость кристаллов определяется как радиальной, так и мозаичной неоднородностью, а также зависит от присутствия дефектов структуры в кристалле (дислокации, включения). По результатам исследований выбраны оптимальные условия выращивания кристаллов KCNSH: рост методом температурного перепада из растворов с соотношением компонентов KCSH:KNSH = 1:2 при переохлаждении 1.7 – 2.0 °C с периферийной подачей раствора со скоростями 55 – 135 см/с. При таких режимах получаются наиболее однородные кристаллы с максимальной устойчивостью к растрескиванию.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voloshin A., Rudneva E., Manomenova V., Vasilyeva N., Kovalev S., Emelchenko G., Masalov V., Zhokhov A.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 390-413.

2. *Voloshin A.E., Kovalev S.I., Rudneva E.B., Glikin A.E.* // J. of Crystal Growth. 2004.V. 261. P. 105-117.

****

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Волчёнкова В.А., Казенас Е.К., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А., Фадеева И.В., Фомин А.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

volch.v.a@mail.ru

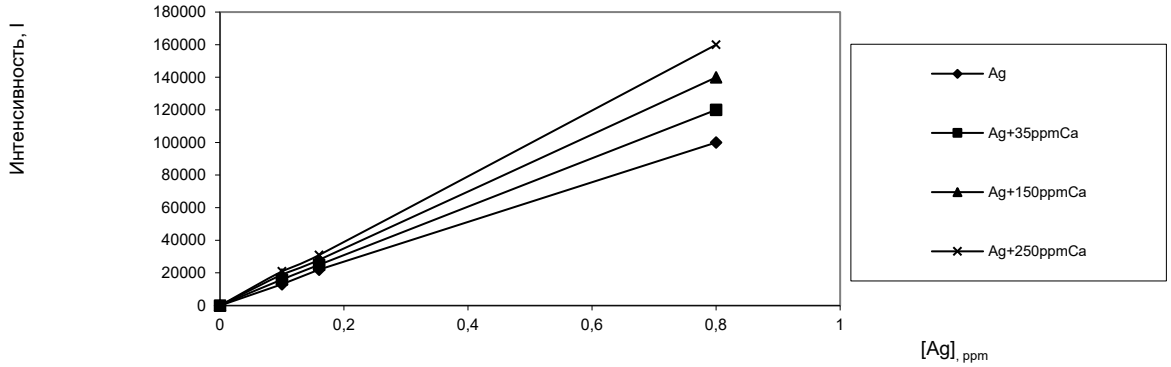
DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR DETERMINATION OF IMPURITIES CONTENTS IN MEDICAL MATERIALS BASED ON CALCIUM PHOSPHATE

Using AES-ICP and AAS were developed methods, which allow rapidly, with good metrological characteristics without prior separation of the matrix and without the use of standard composition samples to determine impurity elements (Ag, Cu, Fe, Zn) in of concentrations from 0.0005 to 10% in in medical materials based on calcium phosphate. The relative standard deviation (S_r) is 0.05-0.005 at the elements contents from 1 to 10% and does not exceed 0.15 at the elements contents from 0.0005 to 0.1%. New methods of analytical control were used to develop a new generation of ceramic biomaterials used for bone restoration.

В настоящей работе представлены результаты по разработке методик определения содержаний примесей в материалах на основе фосфата кальция, широко применяемых в реконструктивно-восстановительной хирургии. При создании керамических биоматериалов нового поколения, применяемых для восстановления костной ткани, большое значение имеет чистота используемых соединений кальция. Необходимо проводить аналитический контроль, как исходных, так и получаемых соединений. Отсутствие набора стандартных образцов состава исследуемых соединений для определения примесных элементов ограничивает выбор метода анализа. Оптимальными методами исследования для решения поставленных задач является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) и атомно–абсорбционная спектроскопия (ААС), позволяющие определять большой набор элементов разных концентраций. Отсутствуют сведения о систематическом исследовании аналитических и метрологических характеристик при определении Ag, Cu, Fe, Zn указанными методами в изучаемых материалах.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония) и на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США), модель iCE 3000.

Используемые методы АЭС с ИСП и ААС требуют переведения анализируемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот. В зависимости от состава исследуемых образцов растворение проводили азотной или смесью азотной и хлороводородной кислот. Для ускорения разложения проб использовали микроволновую систему MARS 5. Найдены оптимальные аналитические параметры для АЭС с ИСП и ААС определения Ag, Cu, Fe, Zn. Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента кальция аналитические линии для каждого определяемого элемента: λ_{Ag}=328.068 нм; λ_{Zn}=213.856 нм; λ_{Cu}=324.754 нм и λ_{Fe}=259.940 нм. Установлена концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка-распылитель. Для кальция благоприятной является концентрация не более 200 ppm. Изучено влияние различных кислот на аналитические сигналы элементов. Наилучшей аналитической средой является азотная кислота. Изучено влияние кальция на аналитические сигналы определяемых элементов. Найдены пределы обнаружения примесей в присутствии матричного элемента. Пределы обнаружения на фоне 200 ppm кальция значительно отличаются от таковых в чистых растворах и не в лучшую сторону. Картина влияния матричного элемента не одинакова для разных элементов. Так как различные образцы содержат примесные элементы в широком диапазоне концентраций, была изучена линейность графиков при определении Ag, Cu, Fe, Zn. Установлено, что в 0.1%-ном растворе фосфата кальция калибровочные графики линейны в интервале концентраций от 0.01 до 4 ppm при определении элементов методом ААС и от 0.01 до 100 ppm при использовании метода АЭС с ИСП и не совпадают с графиками, полученными для растворов указанных элементов, не содержащих матричный компонент. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией кальция использовали метод интерактивного согласования матрицы. Линейный участок градуировочной зависимости 4-5 порядков является преимуществом метода АЭС с ИСП, что позволяет проводить одновременный многоэлементный анализ, используя один раствор пробы без дифференцированного разбавления для элементов с разным содержанием, что сокращает время аналитических работ, расход реактивов, горючих газов и электроэнергии.



Калибровочные графики АЭС с ИСП определения серебра

По разработанным программам проводился анализ проб. Из-за отсутствия стандартных образцов для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили сравнение данных методов АЭС с ИСП и ААС. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами.

Таблица. Результаты определения Ag, Zn, Cu и Fe в материалах на основе фосфата кальция, полученные различными методами (n = 10; P = 0,95)

№ образца	АЭС С ИСП								ААС							
	Ag, %	S_r	Zn, %	S_r	Cu, %	S_r	Fe, %	S_r	Ag, %	S_r	Zn, %	S_r	Cu, %	S_r	Fe, %	S_r
1	0.0018	0.08							0.0020	0.08						
2	0.0021	0.07							0.0020	0.07						
3	0.014	0.03							0.013	0.03						
4			0.0042	0.07							0.0046	0.07				
5			0.0061	0.04							0.0070	0.04				
6			0.0064	0.04							0.0073	0.04				
7					0.45	0.02							0.44	0.02		
8					0.73	0.02							0.74	0.02		
9					0.26	0.02							0.27	0.02		
10							0.056	0.03							0.059	0.03
11							0.090	0.02							0.092	0.02
12							0.12	0.02							0.11	0.02

С использованием методов АЭС с ИСП и ААС разработаны универсальные взаимодополняющие методики определения примесных элементов (Ag, Cu, Fe, Zn), позволяющие экспрессно, с хорошими метрологическими характеристиками без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов состава определять указанные элементы в широком диапазоне концентраций от 0.0005 до 10% в материалах на основе фосфата кальция. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0.05-0.005 при содержании элементов от 1 до 10% и не превышает 0.12 при содержании элементов от 0.0005 до 0.1%.

Новые методики аналитического контроля применяют при проведении исследований по созданию нового поколения керамических биоматериалов, используемых для восстановления костной ткани.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-20-00.

****

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ ЭКРАНОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛИТИЯ-КАЛЬЦИЯ

Жарова А.А.[1,2], Досовицкий Г.А.[1,2], Комендо И.Ю.[1,2], Коржик М.В.[2,3], Мечинский В.А.[2,3], Михлин А.Л.[1,2], Федоров А.А.[2,3]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия

[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[3]Институт ядерных проблем БГУ, Минск, Белоруссия

a.zharova.muctr@gmail.com

SCINTILLATION PIGMENTS FOR NEUTRON SCREENS BASED ON LITHIUM-CALCIUM SILICATES

Нейтроны являются одним из наиболее трудно регистрируемых видов ионизирующего излучения, так как не вызывают напрямую ионизацию вещества, создавая электрический или световой сигнал. В то же время, благодаря высокой проникающей способности нейтронов сквозь материалы на основе большей части химических элементов, такие методы исследования, как нейтронная радиография, представляют существенный интерес. Сцинтилляционный метод регистрации ионизирующего излучения является в настоящее время одним из наиболее используемых. Регистрация нейтронов таким методом представляет собой сложную задачу ввиду того, что сцинтиллятор, пригодный для этой цели должен не только обладать высоким световыходом и другими сцинтилляционными характеристиками, но и содержать значительную долю небольшого числа элементов, ядра которых, обладают большим сечением взаимодействия с нейтронами. Достаточно большим сечением захвата тепловых нейтронов обладают, например, изотопы ^{6}Li, ^{10}B и ^{155}Gd и ^{157}Gd. Регистрация нейтронов экранами на основе сцинтилляционных пигментов используется в нейтронной радиографии, где требуются детекторы большой площади, и потому слишком дорогостоящим будет использование монокристаллов и керамики. Такой тип детектора позволяет гибко варьировать характеристики продукта изменением толщины слоя, размера частиц порошка и т.д., в зависимости от требуемых задач.

Силикаты лития, легированные двухвалентным европием, представляют интерес в качестве пигментов для сцинтилляционных экранов, обладающие более низкими температурами синтеза (~950 °C) по сравнению со стеклообразными сцинтилляторами литий-силикатных составов. Изотоп ^{6}Li, содержащийся в природном Li в количестве около 6%, при захвате нейтрона испускает две заряженные частицы – альфа-частицу ($^{4}He^{2+}$) и тритон ($^{3}H^{+}$), обладающие небольшой длиной свободного пробега в твердом веществе и суммарным энерговыделением около 4.8 МэВ; это позволяет надежно отделять сигналы нейтронов от фоновых сигналов.

В системе Li_2O-CaO-SiO_2 кристаллизуется несколько термодинамически стабильных фаз [1]. Нами были получены составы $Li_2Ca_2Si_2O_7$ и $LiCaSiO_4$, легированные Eu^{2+}. Для синтеза пигментов использовали метод твердофазного синтеза. Температуру стадий обжига при синтезе пигментов определяли по данным ТГА смеси исходных компонентов. Оптимальное количество легирующей добавки по данным [2] составляет 0.4 мол. % от содержания кальция, что было подтверждено в данной работе. В качестве метода контроля полноты восстановления европия в ходе синтеза использовали люминесцентную спектроскопию. Установлено, что для полного восстановления европия необходимо проводить синтез в атмосфере Ar + H_2 (6%) в то время, как использование для синтеза атмосферы, обогащенной CO, позволяет достичь лишь частичного перехода в форму Eu^{2+}. Обжиг L_2C_2S проводили при температурах 750 ºC (1 час), 900 ºC (4 часа) и 910 ºC (4 часа). Полученные в такой системе образцы, демонстрировали спектры люминесценции характерные для данной фазы (Рисунок 1а).

Образцы LCSO получали ступенчатым обжигом при температуре 750 °C в течение часа и 910 °C в течение 4 часов, с перетиранием порошков в фарфоровой ступке между стадиями. Полученные таким способом образцы обладали желтой прицветкой и спеченностью, высвечивали в синий области (Рисунок 1б), что согласуется с литературными данными [3].

Относительная интенсивность люминесценции образцов LCSO примерно в 5 раз превышает светимость фазы L_2C_2S.

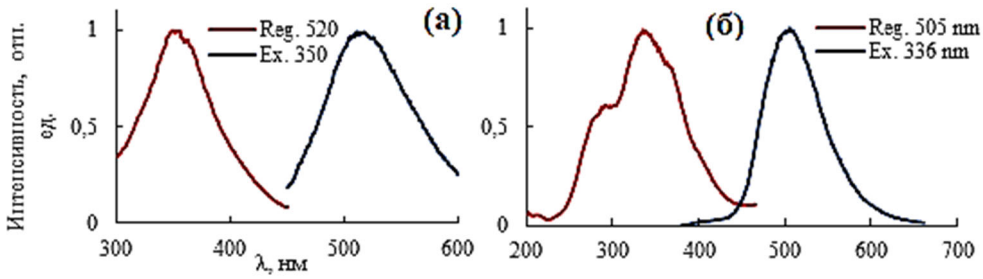


Рисунок 1 – Спектры фотолюминесценции составов: а) $Li_2Ca_2Si_2O_7$:Eu б) $LiCaSiO_4$:Eu

Исследована микроструктура полученных пигментов.

Кинетику затухания люминесценции снимали с порошковых образцов в пакетах при возбуждении PLS 370 нм, с регистрацией 480.5 нм. Кривая кинетики образцов LCSO описывалась двумя экспонентами (Рисунок 2): τ_1 = 500 нс, τ_2 = 70 нс, медленная компонента не сильно изменялась +в зависимости от концентрации активатора.

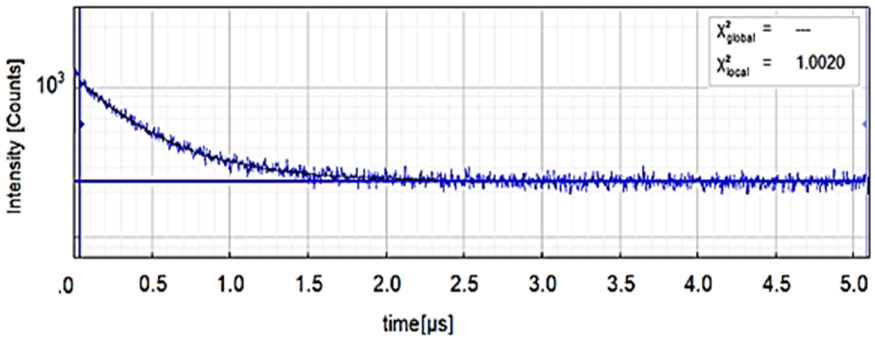


Рисунок 2 – Кинетика затухания $LiCaSiO_4$:Eu

Световыход сцинтилляций литий-кальций силикатных пигментов, оценочно измеренный при возбуждении альфа-частицами, составил около 30-50 тыс.фот./МэВ, что в несколько раз превышает световыход Ce^{3+}-активированных стекол и говорит о целесообразности их тестов в составе нейтронных экранов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Гранта Правительства Российской Федерации № 14.W03.31.0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. West A. R. // J. of Am. Ceram. Soc. V. 197. N. 61. P. 152-155.
2. *Kim Ju Seong* // Materials Letters. 2012. V. 79. P. 112-115.
3. Xingong Xu // Optics Express. 2012. V. 16. P. 17701-17710.

****

УДК 581.1

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ХРОМА НА ПРОРАСТАНИЕ СЕМЯН *PISUM SATIVUM L.*

Алпатов А.А.[1], Фолманис Г.Э. [1], Товтин В.И.[1], Федотов М.А.[1], Гифер П.К.[1], Сенчихин И.Н.[2]
[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкика РАН

Введение

Тяжелые металлы являются наиболее токсичными для живых организмов, в том числе и для растений [1]. Хром - второй по распространенности загрязняющий металл из-за его широкого промышленного применения [2]. Наиболее устойчивыми его формами среди различных валентных состояний являются Cr (III) и Cr (VI). Механизм поглощения хрома растениями изучен достаточно мало. Накопление хрома в растениях приводит к снижению роста и накопления биомассы, он также влияет на процессы дыхания и фотосинтеза. Хром вызывает окислительное повреждение мембранных

липидов и повреждения ДНК, что может вызывать гибель растений. Немногие виды растений способны накапливать большое количество хрома без повреждения. Такие гипераккумуляторные растения используют для биоремедиации. Чаще всего для биоремедиации почв используют микроорганизмы, реже – растения. Белая полынь *(Artemisia herba alba)* исследована на загрязнение шестивалентным хромом (K_2CrO_4) в засушливых и полузасушливых условиях [3], и показала сильную устойчивость к высоким концентрациям шестивалентного хрома. Изучено влияние солей Cr (VI), в частности, дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, на всхожесть и рост растений: кресс-салат (*Lepidium sativum*) [4], азиатский рис (*Oryza sativa* L.) [4]. В работе [5] отмечено, что вредное воздействие хрома на все параметры растений были прямо пропорциональны концентрации исследуемого раствора. Все вышеизложенное свидетельствует о различных аспектах действия тяжелых металлов на метаболические процессы и жизнеспособность растений.

Целью данной работы являлось получение коллоидных растворов наноразмерного хрома и изучение его влияние на прорастание *Pisum sativum L.*

Экспериментальная часть

Мишенью в работе служили гранулы элементарного хрома марки ОСЧ. Коллоидный раствор создавали в бидистиллированной воде (ТУ 6-09-2502-77), водородный показатель (pH) исходной бидистциллированной воды равнялся 6,2. Источником ультразвука служила ультразвуковая ванна УЗВ-1,3 («Сапфир», Россия) с рабочей частотой 35 кГц и мощностью генератора 50 Вт. В неё помещали стеклянный сосуд с гранулами хрома.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведено распределение частиц по размерам с учетом сигнала и с учетом числа частиц. С учетом интенсивности сигнала видны 2 пика, а с учетом числа частиц только 1. Это означает, что в растворе присутствуют малое количество частиц с размерами 4500 нм. Они выпадают в осадок. Таким образом, установлен средний размер частиц, равный 450 нм.

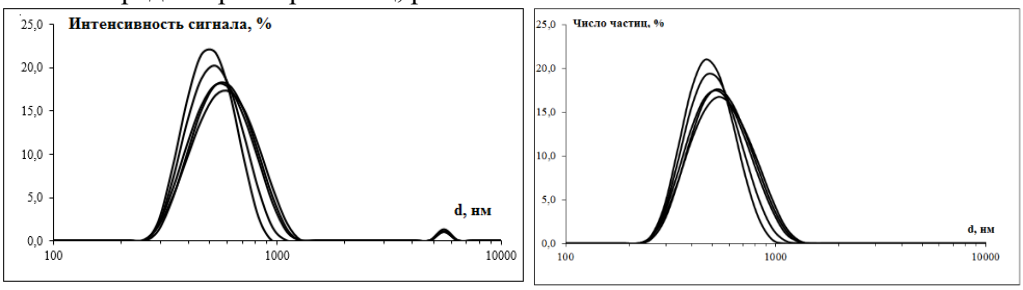


Рис. 1. Распределение частиц хрома по размерам: а - с учетом интенсивности сигнала, б - с учетом числа частиц.

Коллоидные растворы наночастиц хрома (Cr^{50}) исследовались гамма-активационным анализом на ускорителе электронов «Микротрон-сТ».

Выбран горох посевной (Pisum sativum L.), испытания проводились в чашках Петри, устланных фильтрованной бумагой, в которых размещалось по 20 семян гороха. В работе [6] исследовалось влияние кадмия, кобальта и свинца, применяемых в качестве хлоридов, на сухую биомассу гороха (Pisum sativum L.). В результате исследований показано, что горох относительно устойчив к свинцу, но очень чувствителен к кобальту и кадмию.

В исследовании семена пшеницы (Triticum aestivum L.) подвергали воздействию наноразмерных частиц оксида хрома Cr_2O_3 в дозе 0-100 мкг/мл для изучения фито токсического воздействия на прорастание семян и рост проростков. Было обнаружено, что прорастание семян пшеницы не зависит от 5–10 г/мл наночастиц оксида хрома. Но при повышенных концентрациях наночастицы Cr (III) ингибировали прорастание семян и рост проростков [7].

На рис. 2 показаны чашки Петри, в которых проращивались всходы, а в таблице 1 – полученные результаты.

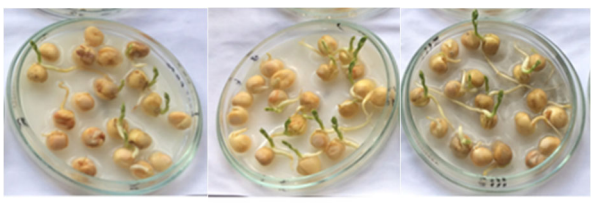


Рис. 2. Чашки Петри, в которых проращивались растения.

Таблица 1. Состояние проростков на восьмой день

Вариант	Контроль	0,2 мг/л	15,0 мг/л
Сухое вещество, мг	140,4	213,6	184,5

Из рисунка видно, что при концентрациях 0,2 мг/л проростки имеют более мощные стебли, а при дозе 15,0 мг/л преобладает корневая масса растений.

Выводы

В отличие от солей хрома, наночастицы хрома положительно влияют на прорастание семян гороха (Pisum sativum L.). Небольшие концентрации наноразмерного хрома (0,2 мг/л) стимулируют рост стеблей, а большие концентрации (15,0 мг/л) усиливают развитие корней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М., Лайдинен Г.Ф.* Устойчивость растений к тяжелым металлам. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2007. 172 с.
2. *Harminder Pal Singh, Priyanka Mahajan, Shalinder Kaur, Daizy R. Batish, Ravinder K. Kohli.* Chromium toxicity and tolerance in plants. // Environmental Chemistry Letters, 2013. V. 11. P. 229–254. doi: 10.1007/s10311-013-0407-5
3. *Rebhi A. E. M., Lounici H., Morel J. L.* Response of Artemisia herba alba to hexavalent chromium pollution under arid and semi-arid conditions. // Journal International Journal of Phytoremediation. 2019. V. 21. № 3. P. 224-229. https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1524841.
4. *Nagarajan M., Ganesh K. S.* Effect of chromium on growth, biochemicals and nutrient accumulation of paddy (Oryza sativa L.). // International Letters of Natural Sciences. 2014. V. 23. P. 63-71. doi:10.18052/www.scipress.com/ILNS.23.63.
5. *Sethy Sunil*. Ghosh Shyamasree. Effect of heavy metals on germination of seeds. Journal of natural science, biology, and medicine. 2013. V. 4, № 2. P. 272-275. DOI: 10.4103/0976-9668.116964.
6. *Abdul Majeed, Zahir Muhammad, Saira Siyar*. Assessment of heavy metal induced stress responses in pea (Pisum sativum L.). // Acta Ecologica Sinica. 2019. V. 39. № 4. P. 284-288.
7. *Vajpayee P., Khatoon I., Patel C.B., Singh G., Gupta K.C., Shanker R.* Adverse effects of chromium oxide nano-particles on seed germination and growth in Triticum aestivum L. // J Biomed Nanotechnol. 2011. №. 7. P. 205–206.

****

ГОРЯЧАЯ РОТАЦИОННАЯ КОВКА КАК ОДИН ИЗ ЭТАПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДЛИНОМЕРНЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАФНИЕМ

Андреев В.А.[1,2], Юсупов В.С.[1], Перкас М.М.[1], Карелин Р.Д.[1,3], Лайшева Н.В.[1], Бондарева С.А.[3]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Россия, Москва

[2]ООО Промышленный центр «МАТЭК-СПФ», Россия, Москва

[3]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, Москва

andreev.icmateks@gmail.com

В работе рассматриваются технологические особенности получения длинномерных полуфабрикатов из сплавов с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана легированных гафнием. Сплавы системы Ti-Ni-Hf являются одними из наиболее перспективных с точки зрения получения заготовок с высокотемпературным эффектом памяти формы, а также обладают высоким комплексом механических *характеристик* свойств.

Для проведения исследования был выбран сплав с 5 вес.% Hf. Выплавку исходных слитков проводили методом электронно-лучевой плавки в печи мощностью 60 кВт при вакууме 1×10^{-5} в медном-водоохлаждаемом кристаллизаторе ручьевого типа. Получаемая в таком кристаллизаторе *данного типа (советую убрать)* форма слитков позволяет непосредственно после плавки осуществлять дальнейшую термомеханическую обработку и последующую ротационную ковку. Размер слитков после выплавки составлял 11×16×162 мм, масса 102 г.

Для получения длиномерных полуфабрикатов диаметром 3,5 мм использовали горячую ротационную ковку. Ковку проводили при температуре 950ºС с относительной степенью деформацией за проход 5-30%. Длинна прутков после применения ротационной ковки составляла 870 мм.

Механические свойства полученных прутков определяли с помощью испытаний на растяжение при комнатной температуре. Температурный интервал восстановления формы (ТИВФ) определяли с использованием термомеханического метода при испытании на изгиб. Испытания проводили для образцов непосредственно после ротационной ковки, а также после применения последеформационного отжига (ПДО) при температуре 550ºС в течение 2 часов с охлаждением в воде для определения механических характеристик и при 1000°С в течение 1 часа для определения ТИВФ.

Исследуемые прутки имеют высокие прочностные характеристики: σ_B = 1000 МПа, $\sigma_{0.2}$ = 800 МПа после ротационной ковки и σ_B = 990 МПа, $\sigma_{0.2}$ = 840 МПа после ПДО, при этом имеют достаточную пластичность (δ = 24 % после ротационной ковки и 29 % после ПДО). В результате определения ТИВФ было установлно, что температура Ан = 70°С, $А_к$ = 125°С непосредственно после ротационной ковки, и $А_н$ = 120°С, $А_к$ = 155°С поле применения ПДО.

Таким образом, в ходе проведения работы были получены качественные длинномерные заготовки диаметром 3,5 мм и длиной 870 мм из СПФ на основе никелида титана с содержанием Hf 5% (вес.).

Работы выполнены в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00947-20-00.

****

КРАСНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Бреховских М.Н.[1], Батыгов С.Х.[2], Моисеева Л.В.[2], Глушкова В.В.[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

mbrekh@igic.ras.ru

RED EMITTING PHOSPHORS BASED ON FLUORZIRCONATE GLASSES, DOPED WITH MANGANESE IONS

В последнее время источники белого света, основанные на использовании светодиодов, получили широкое распространение в бытовом освещении, заменяя другие, менее эффективные, типы ламп. В связи с этим продолжается поиск и разработка новых люминофоров для таких светодиодных источников с целью дальнейшего повышения их эффективности. Большое внимание уделяется разработке новых красных люминофоров со свечением в области 620–650 нм для светодиодных источников «теплого» белого света [1]. В качестве перспективного материала для красных люминофоров привлекают внимание соединения, содержащие ионы марганца, главным образом, четырехвалентные.

В настоящей работе исследовано влияние замещения фтора хлором на оптические свойства легированных марганцем фторцирконатных стекол состава $56ZrF_4{\cdot}14BaF_2{\cdot}6LaF_3{\cdot}4AlF_3{\cdot}20NaF$ (ZBLAN). Фторидхлоридные ZBLAN(Cl) стекла получали частичной или полной заменой BaF_2 на $BaCl_2$ в исходной шихте. Марганец вводили в шихту в виде Mn^{4+} с MnO_2 или в виде Mn^{2+} с MnF_2 в концентрации от 0,2 до 1 мол.%. УФ возбуждение (365 нм) стекол вызывает люминесценцию, спектр которой зависит от состава стекла. В ZBLAN:Mn спектр люминесценции состоит из широкой полосы с максимумом в области 550 нм, обусловленной переходом $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионе Mn^{2+} [1]. Люминесценция Mn^{2+} наблюдается во всех стеклах, вне зависимости от того в какой валентности марганец вводился в шихту, и определяется условиями синтеза (температура, состав атмосферы, состав расплава). Замена BaF_2 на $BaCl_2$ в шихте вызывает длинноволновое смещение полос поглощения и люминесценции. УФ-край пропускания ZBLAN:Mn расположен при 270 нм, а в ZBLAN(Cl):Mn край смещен до 330 нм. В спектрах пропускания Mn^{2+} дает слабые полосы поглощения, обусловленные запрещенными по спину переходами. Максимум полосы люминесценции для стекла с полной заменой BaF_2 на $BaCl_2$ расположен в районе 610 нм, что очень близко к оптимальной длине волны для красного люминофора, используемого в белых светодиодах. Смещение полос поглощения и люминесценции в сторону больших длин волн в ZBLAN(Cl):Mn вызвано нефелоауксетическим эффектом, связанным с большей ковалентностью связей ионов марганца с ионами хлора по сравнению с их связями с ионами фтора.

Анализ данных ЭПР дает основание предполагать, что ЭПР спектры фторидных цирконатных стекол в большей степени соответствуют состоянию Mn^{2+}, а спектры фторидхлоридных стекол – состоянию Mn^{2+} и Mn^{4+}. Тот факт, что Mn^{4+} не проявляется в оптических спектрах, может быть связан с большей чувствительностью метода ЭПР: концентрация Mn^{4+} слишком мала для его проявления в спектрах люминесценции, но достаточна для его обнаружения в спектрах ЭПР. Различия в константах

сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР стекла ZBLAN(Cl)-0.5% MnO_2 могут быть связаны с различиями в структуре локального окружения ионов марганца. Установлено, что в матрице этих стекол при больших концентрациях ионы марганца находятся в кластерных образованиях и лишь малая часть – в виде изолированных ионов.

Таким образом, синтезированные стекла обладают достаточно яркой люминесценцией, причем в случае фторидхлоридных стекол основная люминесценция наблюдается в красной области спектра, близкой к оптимальной для красного люминофора. Кроме того, фторидхлоридные цирконатные стекла с люминесценцией в широкой спектральной области от зеленой до красной можно рассматривать как однофазные люминофоры, являющиеся альтернативой комбинации желтого и красного люминофоров в конструкции светодиодных ламп теплого белого света.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00407.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin YC., Karlsson M., Bettinelli M.* Inorganic Phosphor Materials for Lighting. In: Armaroli N., Bolink H. (eds) Photoluminescent Materials and Electroluminescent Devices. Topics in Current Chemistry Collections. Springer. 2017. P. 309-355.
2. *Bunuel M.A., Alcala R., Cases R.* // J. Phys. Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 9343-9358.

****

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ В НАПЫЛЕННОМ СЛОЕ МЕТАЛЛА

Хапов А.С., Чеканов С.В., Военнов А.В.
Всероссийский научно – исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия
vniia4@vniia.ru

ORIENTATION AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CRYSTALS IN SPUTTERED METAL COATINGS

In order to improve the thermal stability and determine the dependence of the microstructure of titanium sorbent on the crystallographic properties of the substrate material, research was conducted to obtain a given structural phase state of molybdenum with variable size of coherent scattering regions. Study shows the possibility of controlling the crystallographic component of the Mo substrate structure and its influence on the properties of the sprayed Ti layer.

Аннотация

В настоящее время к материалам выдвигаются все более серьезные требования по их свойствам и характеристикам. Для осуществления на практике необходимых качеств материалов используются разнообразные методы получения и контролирования структуры материалов. Показана возможность прогнозирования характеристик осаждаемых пленок металлов с учётом контролирования структуры и термо-механической обработки поли- и монокристаллических материалов.

1. Введение

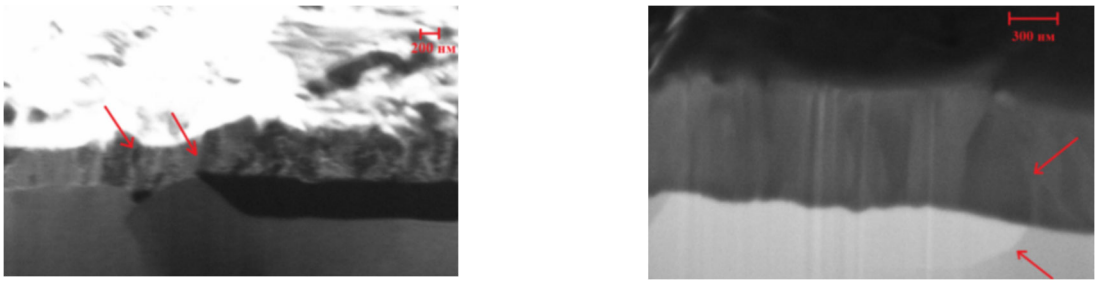
Одним из способов получения заданной структуры покрытия материала является метод электронно–лучевого напыления [1]. Метод заключается в следующем: при различных высоких температурах капля напыляемого металла под действием тепла электронного пучка испаряется и осаждается на материал – подложку, таким образом, реализуется механизм перевода кинетической энергии пучка в тепловую. Перемещение нагретой зоны в результате отклонения потока электронов, возможность регулирования и контроля мощности нагрева, а также скорости осаждения создают предпосылки для автоматического управления процессом. Метод позволяет получить высокую чистоту, плотность покрытия и однородность осаждаемой пленки [2].

2. Эксперимент

Эксперимент проводили на поли– и монокристаллических подложках Mo (марок МЧ и МЧВП соответственно). Электронно–лучевым методом на поверхность дисков напылялся слой Ti марки ВТ1–0. Методами рентгеновского дифракционного анализа установили ориентационные соотношения между сопрягаемыми слоями подложки и слоя сорбента.

Для проведения анализа влияния выбора структуры подложки (поли- или монокристаллическая) на напыляемый слой титанового сорбента сначала была рассмотрен образец с поликристаллическим

исполнением. Для достижения вышеописанных целей, проведено наблюдение образцов в двулучевой станции электронного микроскопа с ионной приставкой. Возможности установки позволяют вырезать в образцах клиновидные углубления, тем самым сильно упрощая изучение поверхностного слоя, так как при высоком вакууме микроскопа не происходит образования оксидной пленки титана. Как можно видеть из рисунка 1, вследствие отсутствия полировки шероховатость подложки передается в слой титана, образуя аналогичный рельеф и дробя кристаллиты титана в местах наиболее резкого его изменения. Используя большие увеличения, а также возможность получать изображение в отраженных ионах, можно добиться более наглядного примера явления наследования границ молибдена титаном, что также представлено на рисунке 1. Стрелками обозначены переходящие границы.



а) изображение в отраженных ионах б) в отраженных электронах

Рисунок 1 – Явление наследования границ подложки сорбентом

На рисунке 1 величина кристаллитов молибдена в приповерхностном слое составляет в среднем ~ 5 мкм, что сильно меньше полученного значения при исследовании структуры самой подложки, где оно составляло 30-40 мкм и было обусловлено технологией получения материала. Измельчение зерна и появление субзерен с малой кристаллографической разориентировкой связано с возможностью протекания рекристаллизационных процессов при нагреве электронным лучом во время напыления. Дефекты, образованные во время полировки являются центрами начала рекристаллизации в приповерхностных слоях образца.

Проводилось изучение влияния выбора монокристаллической подложки на получаемый напыленный слой сорбента. Из монокристаллического слитка молибдена на электроэрозионном станке вырезались образцы трех основных кристаллографических ориентаций ({100}, {110} и {111}). Соответствие вырезанных из слитка образцов указанным на рисунке кристаллографическим граням проверялось при помощи рентгенографического текстурного анализа. Далее химическим и механическим способом проводилась отработка технологии обработки поверхности материала.

На рисунке 2 показан поперечный срез образца полированного монокристалла с напыленным слоем титана. Таким образом, приповерхностный слой подложки при выполнении указанных выше технологических операций теряет свойство монокристалличности. Новая партия образцов изготавливалась аналогично предыдущей, за исключением указанной выше механической обработки, то есть, после вырезания на электроэрозионном станке подложки подвергались химическому травлению и затем на них напылялся титан. На рисунке 3 показан поперечный срез образца, полученного без выполнения операций полировки.

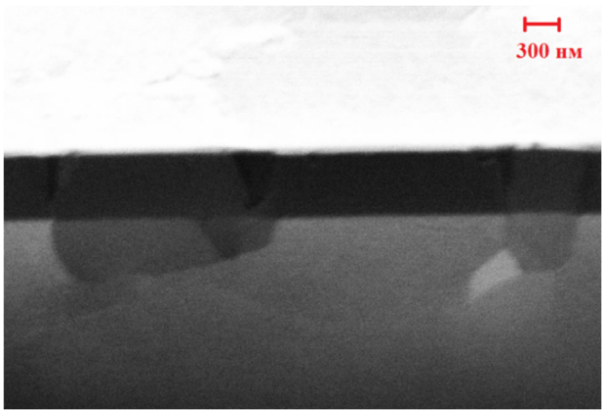


Рисунок 2 – Торцевой вид полированного образца монокристалла Mo с напыленным Ti

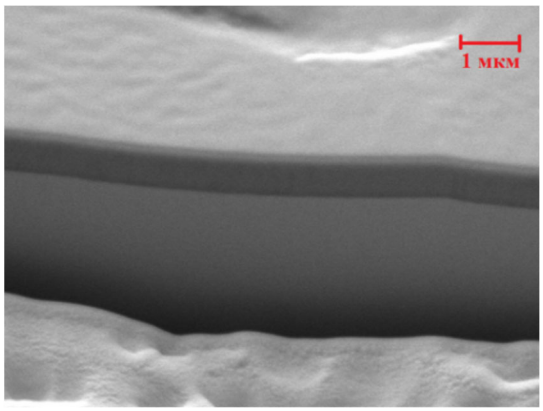


Рисунок 3 – Торцевой вид образца монокристалла Mo без полировки с напыленным Ti

Как видно из рисунка 3, на образце Mo без механической полировки отсутствуют заметные границы зерен подложки и, кроме того, напыленный слой титана выглядит более однородным, а также внутри этого слоя не наблюдаются границы. Отсутствие изменений в характере поверхности позволяет сделать вывод, что тонкий слой титана не оказывает влияния на структуру поверхностного слоя и последний полностью определяется молибденом.

3. Выводы

В ходе выполнения работы установлено: механическая полировка подложки перед технологическим процессом напыления приводит к рекристаллизации приповерхностного слоя; дефекты подложки, а именно границы зерен, полностью унаследуются напыленным слоем сорбента; кристаллографические ориентации при химическом травлении влияют на морфологию поверхности образца. Предложен метод получения подложек из монокристаллического молибдена с различными значениями шероховатостей и ориентациями {100}, {110}, {111}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. // Под общей ред. Б.А. Калина / 2 –е изд. перераб. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Том 5. Материалы с заданными свойствами. / *Алымов М.И., Елманов Г.Н., Калин Б.А., Калашников А.Н., Полянский А.А., Шульга А.В.* // М.: НИЯУ МИФИ. 2012. 672 с.

2. *Иванов. А., Смирнов. Б.* Электронно – лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. 2012. №6. С.28–34.

****

АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА КЕРАМИК $(Gd,Y,Ce)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Исмагулов А.М., Ващенкова Е.С., Волков П.А., Гордиенко Е.В., Карпюк П.В., Ретивов В.М., Досовицкий Г.А.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, Россия

Ismagulov.art@mail.ru

ANALYSIS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF CERAMIC $(Gd,Y,Ce)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS-SPECTROMETRY

Сцинтилляционные материалы лежат в основе детекторов, применяемых для решения широкого круга задач по регистрации ионизирующих излучений. В частности, с разработкой новых сцинтилляторов связан дальнейший прогресс в рентгеновской компьютерной томографии – повышение качества изображения и снижение дозовой нагрузки на пациента. Одним из наиболее перспективных классов сцинтилляторов является сегодня семейство сложных оксидов со структурой граната с общим составом $(Gd,Y,Ce)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ (GYAGG:Ce) [1]. Обладая выигрышной комбинацией плотности, световыхода сцинтилляций, кинетики высвечивания, радиационной стойкости и возможностью подстройки этих характеристик за счет вариации состава, сложные оксиды со структурой граната могут использоваться для решения практически любых задач по регистрации излучений и заряженных частиц. Составы, содержащие Gd, обладают также чувствительностью к нейтронам, в том числе – быстрым.

При получении сцинтилляционных материалов важно обеспечить контроль за содержанием примесей на всех стадиях получения, так как они оказывают существенное влияние на функциональные характеристики. Кроме того, для данного семейства важно обеспечить точный контроль содержания основных компонентов, так как отклонение состава от стехиометрического может или улучшить, или ухудшить функциональные характеристики [2]. Сцинтилляторы разных составов из семейства GYAGG:Ce могут быть получены как в форме монокристаллов, так и в форме керамики, и в последнем случае контроль содержания основных компонентов особенно важен, так керамические материалы могут быть получены с существенным отклонением от стехиометрического состава кристаллической фазы.

В данной работе проводится отработка подходов к анализу элементного состава керамики из семейства GYAGG:Ce, содержание основных компонентов и микропримесей, на разных стадиях ее получения. Для решения этой задачи используются методы квадрупольной масс-спектрометрии (МС) и атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанно плазмой (ИСП). Эти методы отличает хорошая чувствительность, стабильность и широкий диапазон определяемых концентраций элементов (10^{-7} – 100%). Данной группой методов возможно определение содержания в пробе большинства элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Основными сложностями при анализе материалов методам ИСП-МС и АЭС является эффект матричного подавления сигнала и присутствие различных спектральных интерференций. Для компенсации негативных эффектов разработан ряд приемов, которые в общем случае можно разделить на математические и физические. К математическим стоит отнести расчет коэффициентов подавления определяемых компонентов в зависимости от анализируемых материалов (метод добавок), учет кислородных наложений из расчета соотношений MeO^+/Me^+ для матричных элементов, измерение двухзарядных ионов РЗМ [3], полиномиальное наложение спектров отдельных элементов и др. Физические методы включают подбор параметров работы спектрометра, снижающих подавления интенсивностей определяемых элементов [4]; различные способы разделения и концентрирования определяемых элементов (экстракция, осаждение, хроматографирование); применение различных реакционно-столкновительных ячеек [5], добавления нескольких элементов внутреннего стандарта,подготовка модельных градуировочных растворов идентичных составу анализируемого материала из спектрально чистых реактивов и др. Каждый прием анализа позволяет устранить определенные сложности и имеет свои ограничения. Для анализа многокомпонентных материалах,как правило, требуется применять несколько приемов, что значительно увеличивает время анализа, вероятность дополнительного загрязнения анализируемого материала, а так же требует индивидуального и тщательного подхода к анализу каждого типа материала.

В классическом варианте методов ИСП-МС и АЭС трудоемкой и времязатратной является процедура пробоподготовки включающая пробоотбор, усреднение и растворение анализируемого материала, в ходе которого возможны загрязнения, неполное вскрытие, потеря примесных компонентов. При анализе исходного сырья и полупродуктов (наноструктурированных порошков) этот подход нами успешно применялся. Однако перевод в форму раствора проб высокоплотной керамики из тугоплавких оксидов является затруднительным. Исключить данный этап позволяет пробоотбор посредством лазерной абляции, с помощью которого возможно выполнять анализ непосредственно с поверхности твердого объекта. Дополнительным преимуществом данного метода при анализе компактных материалов является обеспечение локальности. Минусом данного вида пробоотбора является влияние неоднородности пробы изучаемого материала на результат анализа, а так же проявления эффекта элементного фракционирования, вызванного различным испарением элементов и соединений из образующегося при абляции расплава [6]. Для корректного анализатребуется наличие твердофазных стандартных образцов (СО), которые имели бы схожий состав и были аттестованы с использованием независимого метода пробоподготовки. В этой роли могут быть использованы таблетированные образцы, которые изготавливаются в пресс форме [7]. Так же авторами работы [6] продемонстрирована возможность использования градуировки по водным растворам; данный способ снимает проблему формирования банка твердофазных СО, однако для корректного определения примесей необходимо рассчитать коэффициенты фракционирования для каждого элемента в анализируемом материале.

В данной работе в качестве основного инструмента использован квадрупольный масс-спектрометр ELAN DRC-e (PerkinElmer) с приставкой лазерной абляции NWR-213 (NewWaveResearch). В качестве вспомогательного инструмента использован атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6300 Duo (Thermo fisher scientific). Работа направлена на исследование аналитических и метрологических характеристик, подбору оптимальных методов и методик для количественного анализа.

В ходе работы, основываясь на предыдущих исследования, отработаны приемы пробоподготовки и анализа в форме растворов индивидуальных оксидов и солей Gd, Y, Ga, Al, Ce, а также наноструктурированных порошков сложных оксидов на основе этих элементов. В процессе выполнения находятся исследования для обоснования методики применения лазерного пробоотбора с использованием градуировки из приготовленных таблетированных микрогомогенных стандартных образцов со схожим матричным и микроэлементным составом. Изготовленные СО проходили аттестацию с растворением и использованием метода добавок и других методов учета матричного влияния. Был исследован эффект элементного фракционирования пробы при испарении с поверхности образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lecoq P., Gektin A., Korzhik M.* // Springer, Cham. 2017. 408.
2. *Kanai T., Satoh M., Miura I.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91 (2). P. 456-462.
3. *Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Карпов Ю.А.* // Журнал Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. № 78 (12). С. 5-10.

4. *Карандашев В.К., Лейкин А.Ю., Жерноклеева К.В.* // Ж. Аналит. Химии. 2014. № 69 (1). С. 26-34.
5. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. // Журнал аналитической химии. 2012. № 67 (8). 752.
6. *Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R.et al.* // J. Analyt. Atom. Spectrom. 2005. № 20. С. 402-409.
7. *Елизарова И. Р., Маслобоева С. М.* // Журнал физической химии, 2015. № 89 (9). С. 1443-1449
8. *Вотяков С.Л., Адамович Н.Н.* // Литосфера. 2011. № 4. С. 56-69.

****

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИШЕНИ ДЛЯ МАЛДИ-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИООРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.

Кельциева О.А.[1,3], Сергиенко А.Д.[2], Мурадымов М.З.[1], Краснов М.Н.[1], Краснов Н.В.[1], Подольская Е.П.[3,1]

[1]Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

[2]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

[3]Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург, Россия

keltcieva@gmail.com

FUNCTIONALIZATION OF THE TARGET PLATE FOR MALDI-MASS SPECTROMETRY BY METAL OXIDES FOR ON-SPOT SAMPLE PREPARATION.

В настоящее время метод МАЛДИ-масс-спектрометрического анализа широко используется, например, в области протеомики, где он является основным методом анализа пептидов, образующихся при гидролизе белков. При анализе таких образцов зачастую лимитирующими факторами являются не только низкая концентрация аналита, но и минимальное количество образца, доступного для анализа. В МАЛДИ-масс-спектрометрии (МАЛДИ-МС) одной из стадий анализа является нанесение образца на специальную пластину – носитель, называемую мишенью, с которой происходит запись масс-спектра. Однако МАЛДИ-мишень может рассматриваться не только с точки зрения носителя для образцов, но и как функциональная часть аналитического метода, на которой могут быть выполнены многочисленные этапы аналитических процедур, такие как предварительная концентрация, очистка, извлечение, разложение, разделение.

Для концентрирования или экстракции аналитов поверхность мишени модифицируют функциональным материалом, с которым аналит может селективно связываться. Таким материалом чаще всего выступают металлсодержащие частицы или структуры, которые различными способами закрепляют на поверхности.

Было показано, что частицы оксидов некоторых переходных металлов, полученные в ходе микроволнового золь-гель синтеза, могут быть использованы в качестве сорбентов для решения задач биоорганического анализа.

В нашей работе предложен метод модификации стальной МАЛДИ мишени оксидами переходных металлов, не требующий использования полимеров, нагрева или химической обработки поверхности. Суспензия, содержащая частицы оксидов поступает через металлический капилляр, к которому подается напряжение, вокруг металлического капилляра расположен капилляр-изолятор через который организована эвакуация изишней суспензии для организации стабильного бескапельного электрораспыления с торца металлического капилляра. Напротив торца капилляра в качестве противоэлектрода расположена МАЛДИ-мишень. В ходе бескапельного электрораспыления с динамическим делением потока жидкости при нормальных условиях поверхность мишени модифицировали оксидами меди, никеля, кобальта, железа. На пятне мишени формируется относительно тонкий слой частиц оксидов металлов, устойчивый к растворителям.

На сформированном пятне сорбента была проведена металл-аффиннная экстракция хлорсодержащих аддуктов из гидролизата гемоглобина человека. Образец объемом 2 мкл наносили на пятно, инкубировали 15 минут. Затем каплю убирали, поверхность промывали и на пятно наносили 3 мкл 70% водного ацетонитрила и 2 мкл МАЛДИ матрицы (CH-CA). МАЛДИ-масс-спектр записывали с пятна сорбента.

После пробоподготовки образца в спектрах детектируются и идентифицируются сигналы, соответствующие хлорсодержищим аддуктам пептидов гемоглобина человека. При этом при удалении супернатанта и на стадии отмывки поверхности модифицированного пятна происходит удаление примесей и нецелевых соединений, достигается эффект концентрирования и повышения чувствительности детекции.

Таким образом, в ходе электрораспыления возможно провести модификацию поверхности стальной МАЛДИ-мишени оксидами переходных металлов, сформированное пятно позволяет проводить эффективную пробоподготовку при анализе водорастворимых веществ, обладающих активными функциональными группами, непосредственно перед масс-спектрометрическим анализом.

Работы выполнены при поддержке ООО «Девайс Консалтинг», Санкт-Петербург, Россия.

****

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ЛИСТОВ ИЗ МОНОКРИСТТАЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Mo ЛЕГИРОВАННЫХ Re

Бурханов Г.С., Юсупов В.С., Рощупкин В.В., Карелин Ф.Р., Кириллова В.М., Карелин Р.Д., Ермишкин В.А., Минина Н.А., Сдобырев В.В., Серебряный В.Н., Дормидонтов Н.А., Родионова С.К., Дементьев В.А., Лаченков С.А.

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

TECNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTION OF THIN SHEETS FROM SINGLE CRYSTAL Mo-Re AALOYS

Burkhanov G.S., Yusupov V.S., Roschupkin, V.V., Karelin F.R., Kirilova V.M., Karelin R.D., Ermishkin V.A., Minina N.A., Sdobirev V.V., Serebryany V.N., Dormidontov N.A., Rodionova S.K., Dementiev V.A., Lachenkov S.A.

Technological features of production of low-alloyed molybdenum sheets with a thickness of 0.5 and 0.8 mm from the experimental Mo-3 wt.% Re single crystal alloy are described and discussed in the present work. The developed technological scheme includes hot rolling of initial ingot at a temperature of 1150 ºC, with heating in argon protective atmosphere, subsequent annealing at 850 °C, 2/3 h in vacuum, not lower than $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, cold rolling at a temperature of 400 ºC, and post-deformation annealing at 800 °C, 1/2 h.

Цель настоящего исследования заключается в разработке технологической схемы получения листов толщиной 0,5 и 0,8 мм из низколегированных монокристаллов Mo-Re сплавов, предназначенных для использования в электровакуумной технике для изготовления вукуумплотных металлостеклянных деталей.

В качестве исходной заготовки для получения тонкого листа использовали монокристаллические слитки сплава Mo-3,0 мас.% Re, полученные методом электронно-лучевой зонной плавки из чистых исходных компонентов – монокристаллов молибдена и фольги марки МР47. После выплавки слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. при температуре 1600 ºС в течение 3 часов с охлаждением с печью со скоростью 10 ºС/мин. Также проводили обрезку боковых граней слитка методом электроэрозионной резки с целью получения правильной формы прямоугольного сечения и исключения влияния неравномерности деформации по высоте заготовки при проведении термомеханической обработки. Размеры исходных заготовок составляли h×b×l: 22×24×60 мм. Первичную деформацию литых заготовок проводили на двухвалковом стане ДУО-300. По сравнению с имеющимся опытом получения тонких листов из сплавов на основе Mo, для того чтобы исключить возможность расслоения, которое наблюдалось у некоторого количества готовых листов, было решено увеличить температуру деформации с 650 до 1150 ºС и увеличить частные относительные обжатия с 5-10 % до 30-35 %. Во избежание интенсивного окисления, нагрев заготовок перед деформацией, а также промежуточные подогревы, осуществляли в среде аргона. Время нагрева заготовок перед деформацией определяли из расчета 1 минута на 1 мм толщины. Прокатку до толщины 2,1 мм осуществляли за 7 проходов. При этом прокатку вели с кантовкой на 90 градусов по отношению к продольной оси с целью уменьшения анизотропии свойств готового листа, формирующейся из-за монотонности деформации при продольной прокатке. Полученные после прокатки на стане ДУО-300 заготовки перед дальнейшей обработкой разрезали на несколько частей длиной 50-70 мм и очищали от окалины и газонасыщенного слоя методом электрополировки в растворе: 7 ч. CH_3COOH + 1 ч. H_2SO_4 при постоянном токе. После травления

проводили отжиг в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. при температуре 850 ºС в течение 40 мин с охлаждением с печью со скоростью 10 ºС/мин с целью снятия деформационного наклепа. Последующую деформацию листовых заготовок толщиной 2,1 мм до конечной толщины 0,5-0,8 мм осуществляли на 4-х-валковом прокатном стане «Кварто 110/320×300» при температуре 400 ºС с частным обжатием 5-10 % за проход. При этом после каждого прохода заготовку подогревали в течении 2-5 мин. После прокатки проводили последеформационный отжиг при 800 °С и выдержке 0,5 ч в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. для снятия внутренних напряжений.

Листы (0,8 мм), полученные из монокристаллов сплавов Mo-3 мас.% Re по опытной технологии, удовлетворяют требованиям заказчика и по свойствам пригодны для сварки со стеклом.

****

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ С ПРИМНЕНИЕМ КЕРАМИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Козлова Н.С., Сытченко А.Д., Бондарев А.В., Штанский Д.В., Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Козлова А.П., Воротыло С.А., Левашов Е.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

kiruhancev-korneev@yandex.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTIFUNCTIONAL TANTALUM SILICIDE BASED COATINGS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING USING CERAMIC CATHODE MATERIALS (REVIEW)

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kozlova N.S., Sytchenko A.D., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Kozlova A.P., Vorotilo S.A., Levashov E.A.

The report summarizes the results of the development of new groups of multifunctional (wear - and oxidation-resistant, optically transparent, anti-friction) ion-plasma coatings obtained by magnetron sputtering (DCMS, RFMS, PMS, HIPIMS, CMSII technologies) using ceramic cathode materials based on tantalum silicide.

Доклад суммирует результаты по разработке новых групп многофункциональных (износо- и жаростойких, оптически-прозрачных, антифрикционных) ионно-плазменных покрытий, полученных методом магнетронного напыления (технологии DCMS, RFMS, PMS, HIPIMS, CMSII) с использованием керамических катодных материалов на основе силицида тантала.

Катоды-мишени составов $TaSi_2$, $TaSi_2$-ZrSiB, $TaSi_2$-SiC, $TaSi_2$-Si_3N_4/BN, $TaSi_2$-TaN были получены с использованием методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горячего прессования. Осаждение покрытий проводилось с помощью магнетронного распыления катодов-мишеней на вакуумной установке типа УВН-2М, оснащённой различными ионно-плазменными источниками. Использовались: режим постоянного тока (DCMS), импульсное распыление (PMS), высокочастотное распыление (RFMS), импульсное распыление высокой мощности (HIPIMS), распыление, комбинированное с ионной имплантацией (CMSII). Способы были реализованы за счёт применения блоков питания Advanced Energy Pinnacle+, Huttinger Trumpf TruPlasma 4002, RF 1003. Осаждение проводилось в различных газовых средах, включая аргон, азот, этилен и смеси реакционных газов (15-50%) с аргоном при давлениях 0.07-1.0 Па. В качестве подложек применялись: пластины из поликристаллического оксида алюминия марки ВК-100, кремния марки КЭФ-4.5, диски из твёрдого сплава ВК6М, никелевого сплава ХН65ВМТЮ, молибдена МЧ-1. Исследование покрытий проводилось с использованием методов рентгенофазового анализа (D2, D8 Bruker), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-3400, 7600 JEOL), энергодисперсионной спектроскопии (Noran 7 Thermo), оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (Profiler 2 Horiba Jobin Yvon), рамановской спектроскопии (LabRam, NT-MDT/SOL) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100 Jeol). Свойства покрытий определялись методом наноиндентирования (NanohardnessTester, CSM Instr.), скратч-тестирования (Revetest), трибологических испытаний (HT-Tribometer CSM Instr.), абразивных и эрозионных испытаний. Показатель преломления, коэффициенты пропускания и отражения оценивались с помощью спектрофотометрии (Cary-5000). С целью определения жаростойкости проводились отжиги покрытий на воздухе в муфельных печах SNOL Umega и Naberterm в диапазоне температур 500-1500°C и последующее изучение с помощью перечисленных ранее методов. Жаростойкость определялась также весовым методом.

Результаты показали, что все полученные катоды могут быть успешно применены для осаждения покрытий всеми указанными методами, за исключением катодов, содержащих большую объёмную долю диэлектрических фаз Si_3N_4/BN, которые распыляются с достаточной скоростью лишь в режиме RFMS. Покрытия содержат аморфную фазу переменного состава, нанокристаллические фазы TaSix, TaC, TaN, концентрации которых зависят от типа катода и газовой среды при распылении. Показано, что за счёт варьирования параметров осаждения и состава катодов могут быть получены покрытия, обладающие твёрдостью до 40 ГПа, стойкостью к окислению до T≥1500°C, коэффициентом трения менее 0.2, оптической прозрачностью 80-90% и другими уникальными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117).

****

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ

Клечковская В.В.[1], Камилов Т.С.[2], Рысбаев А.С.[2], Турапов И.Х.[2]

[1]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

[2]Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова, Ташкент, Узбекистан

klechvv@crys.ras.ru

TECHNOLOGICAL MODES OF ION IMPLANTATION FOR THE FORMATION OF THIN NANOSIZED SILICIDES FILMS

В последние годы значительное внимание уделяется формированию тонких монокристаллических силицидных пленок Li, K, Na, Rb, Cs, Ba в кремнии в связи с перспективой их применения в термогенераторах, термоэлектрических батареях, приемниках теплового излучения, различных датчиках, в качестве элементов функциональных интегральных схем для быстродействующих приборов микро - и наноэлектроники, а также в качестве плазмонных волноводов для оптоэлектронных приборов. Основными методами формирования силицидных пленок являются термическое осаждение, твердофазная и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Первые два метода хотя и являются общедоступными, но в связи с низким качеством получаемых пленок в последнее время редко используются. МЛЭ позволяет получать очень тонкие пленки с хорошим качеством, но требует дорогостоящее оборудование [1-4]. В данной работе для получения тонких силицидных пленок предложен метод имплантации ионов Li, K, Na, Rb, Cs, Ba в Si в условиях сверхвысокого вакуума (~10^{-7} Па). Методика проведения экспериментов описана в [5].

Методами дифракции медленных электронов, оже-электронной спектроскопии и растровой электронной микроскопии высокого разрешения проведены систематические исследования изменений приповерхностной области Si, происходящих в процессе имплантации ионов Li, K, Na, Rb, Cs и Ba с разной энергией и дозой облучения. На основе этих исследований нами определены оптимальные режимы ионной имплантации (тип, энергия, доза) и последующего термического отжига (температура, время) для формирования тонких наноразмерных пленок силицидов металлов (табл.1).

Таблица 1. Оптимальные режимы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов бария и щелочных элементов

Тип силицида / Параметры	LiSi	NaSi	KSi	RbSi	CsSi	BaSi
Структура исходного Si	111	100 111	100	100 111	100 111	100 111
Энергия ионов, кэВ	0,5-5	0,5-5	0,5-5	0,5-5	0,5-5	0,5-5
T отжига, K	900-1000	600-700	800-850	800-850	500-600	800-900
Толщина силицида, Å	50-110	45-100	35-95	30-90	40-90	35-85
Тип сверхструктуры	4x4	4x4 1x1	2x1	2x4 2x2	2x8 2x2	2x2 1x1
Энергия электронов E_P, эВ	42	35 43	49	35 42	39 30	38 43
T восстановления исходной структуры, K	1400	1100	1200	1200	1000	1300

В таблице 1 приведены режимы формирования и типы поверхностных сверхструктур силицидов Ba и щелочных элементов, образующихся после кратковременного отжига образцов кремния, имплантированных ионами с энергией 1 кэВ [6-8].

В зависимости от вида исходной грани поверхности кремния и типа имплантируемых ионов щелочных и щелочно-земельных элементов наблюдается образование различных типов поверхностных сверхструктур. Нами установлено, что начиная с некоторой дозы имплантации низкоэнергетических ионов (которая зависит от энергии и типа ионов) наблюдается аморфизация приповерхностной области Si(111) и Si(100). Определены критические дозы аморфизации Si. Было также обнаружено, что начиная с доз, превышающих дозу аморфизации, наблюдается частичное образование новых химических соединений. Последующий кратковременный термический отжиг ионно-имплантированных образцов Si приводит к образованию тонких наноразмерных пленок силицидов с новыми поверхностными структурами: Si(111)-4x4Li, Si(111)-2x2Rb, Si(111)-1x1Na, Si(111)-2x2Cs, Si(111)-1x1Ba, Si(100)-2x2Ba, Si(100)-4x4Na, Si(100)-2x4Rb, Si(100)-2x1K, Si(100)-2x8Cs.

Таким образом, в результате ионной имплантации и последующего отжига в приповерхностной области Si образуются пленки следующих силицидов: LiSi, KSi, RbSi, CsSi, NaSi и BaSi.

Экспериментальные измерения толщины пленок силицидов показали, что она растет с увеличением энергии имплантируемых ионов, при фиксированной энергии ионов она также растет с увеличением дозы примерно как $D^{1/2}$ (рис.1). На рис. 1 приведены зависимости толщины силицидной пленки RbSi от дозы ионов D.

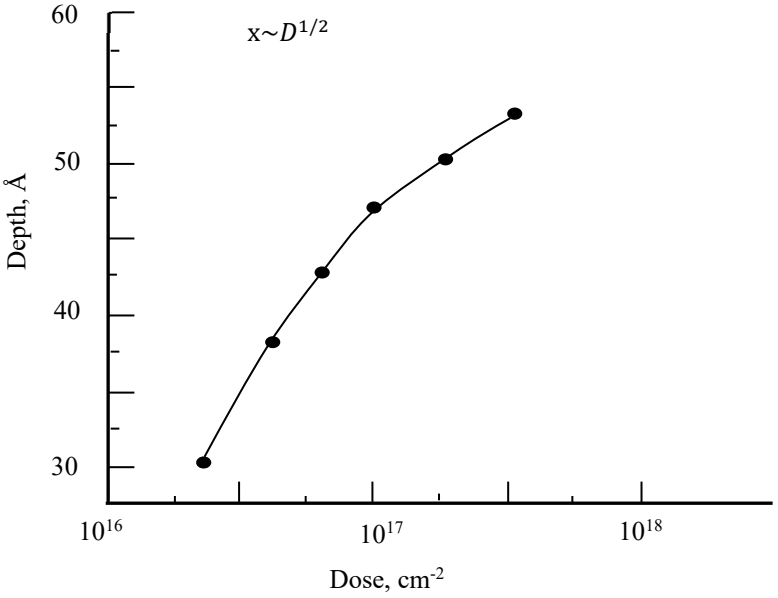


Рис. 1. Зависимости толщины силицидной пленки RbSi x от дозы ионов D.

В работе впервые определены оптимальные режимы формирования тонких наноразмерных пленок силицидов бария и щелочных элементов. Показано, что толщина пленок силицидов металлов линейно растет с увеличением энергии имплантируемых ионов и при фиксированной энергии увеличивается с ростом дозы как $D^{1/2}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования в части электронно-микроскопических исследований на оборудовании ЦКП «Диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» м гранта Фонда Академических Инноваций Республики Узбекистан AIF-1/7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schuller* B., *Carius* R., *Mantl* S.// J. Appl. Phys. 2003. V. 94, P. 207-211.
2. *Штейман Э.А., Вдовин В.И., Изотов А.Н., Пархоменко Ю.Н.* // Ф. тв. тела, 2004, № 46, С. 26-30.
3. *Martinelli L., Grilli E., Guzzi M., Grimaldi M.G.* // Appl. phys. lett, 2003, V. 83, P. 794-796.
4. *Maeda* Y., *Terai* Y., *Itakura* M., *Kuwano* N. // Thin solid films, 2004, V. 461, P. 160-164.

5. *Нормурадов М.Т., Руми Д.С., Рысбаев А.С.* // Изв. АН УзССР. сер. физ-мат. 1986. №4. С. 70-73.
6. *Rysbaev A.S., Khujaniyazov J.B., Rakhimov A.M., Bekpulatov I.R.* // Technical Physics. 2014. V. 59, P. 1526-1530.
7. *Rysbaev A.S., Khuzhaniyazov J.B., Bekpulatov I.R.* // E-MRS Spring Meeting. France. 2016. P 28.
8. *Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Бекпулатов И.Р., Хайриддинов Б.Э., Рахимов А.М.* // Тез. XLVII межд. Тулиновской конф. Москва. 2017. 136.

****

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА CoFeMnTiZrV

Король А.А.[1*], Задорожный В.Ю.[1,2], Клямкин С.Н.[3], Задорожный М.Ю.[1], Бердоносова Е.А.[3], Миловзоров Г.С.[1], Калошкин С.Д.[1]
[1]НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
[2]Erich Schmid Institute of Materials Science, Austrian Academy of Sciences, Leoben, Austria
[3]Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Moscow, Russia
**artemkorol1998@gmail.com*

INVESTIGATION IN STRUCTURE AND HYDROGEN STORAGEP ROPERTIES OF MULTI-PRINCIPAL-COMPONENT CoFeMnTiZrV ALLOY

В последнее время к альтернативной энергетике проявляется все больше интереса, учитывая проблемы с экологической ситуацией в мире. Одним из направлений альтернативной энергетики является водородная энергетика. Водород имеет большой потенциал для своего использования, поскольку его запасы безграничны, а продукты его горения являются экологически чистыми. Основными направлениями в использовании водорода являются: батареи для телефонов, топливные элементы для поездов и автомобилей. В настоящее время для транспортировки и хранения водорода используют баллоны и криогенные системы. Первые имеют большой вес и объем, а также взрывоопасны при транспортировке. Вторые же, помимо перечисленных выше недостатков являются дорогостоящими. Таких недостатков лишены сплавы-накопители водорода. Сейчас среди сплавов-накопителей выделяется относительно новая группа сплавов с множеством базовых компонентов или МБК сплавы (или сплавы с высокой энтропией). МБК сплавы - это материалы, содержащие 5 и более основных компонентов, каждый из которых имеет концентрацию от 5 до 35 ат. % [1]. МБК сплавы обладают уникальными физико-химическими и механическими свойствами. Наличие деформации в его решетке может быть благоприятным для образования гидридов. Поэтому МБК сплавы могут обладать потенциалом в направлении образования гидридов с высокой ёмкостью по водороду благодаря высокой деформации своей кристаллической решётки, которая искажается из-за разности радиусов составляющих её атомов [2]. Следовательно, МБК сплавы представляют интерес в изучении водородсорбционных свойств.

С учётом того, что не все сплавы-накопители водорода (СНВ) могут быть исследованы волюметрическим методом, например, в случае малой обратимой ёмкости по водороду, оценка корректности использования электрохимического метода, для исследования таких сплавов и сравнение такого метода с объёмными методами анализа, является актуальной задачей.

В настоящей работе исследован МБК сплав эквиатомного состава CoFeMnTiZrV, полученный выплавкой в электродуговой печи из металлов высокой чистоты с последующей быстрой закалкой из расплава, в индукционной печи быстровращающимся медным диском. Водородсорбционные свойства полученного сплава были исследованы объёмным (p-V-T) и электрохимическим методами. Для волюметрического (объёмного) метода использовалась установка Сивертса, а для электрохимического - потенциостат и 2-х электродная ячейка. На каждом этапе получения сплава проведён анализ фазового состава и структуры образцов с использованием пакета специализированных компьютерных программ по расшифровке рентгеновских дифрактограмм.

Установлено, что ёмкость по водороду полученного МБК сплава составляет около 1.7 масс. % (рисунок 1). Экспериментально установленные значения ёмкости подтверждаются электрохимическим и объёмным методами. Особенностью полученного сплава является то, что в процессе гидрирования в нём формируются два полностью обратимых гидрида. Оба гидрида, как и исходный сплав, обладают кристаллической решеткой на основе фазы Лавеса (структурный тип С14). Параметры

кристаллической решётки одного из гидридов: a = 0.5170 нм и c = 0.8470 нм, другого: a = 0.5105 нм и c = 0.8344 нм, в то время как параметры кристаллической решётки исходного сплава: a = 0.4972 нм, c = 0.8105 нм. Таким образом, обнаружено, что в результате формирования двух гидридов объем кристаллической решетки исследуемого МБК сплава увеличился на 8% и 13%, соответственно. Кристаллическая решетка полученного сплава является стабильной. На это указывают почти одинаковые значения параметров кристаллической решетки до и после обратимого гидрирования (т.е. после выделения водорода из решётки).

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (электронограммы) были рассчитаны кристаллографические параметры исходного сплава, значения которых очень близки к параметрам, полученными при дифракционном рентгеновском анализе, а также проведена оценка коэффициента диффузии водорода. В нашем случае коэффициент диффузии, при комнатной температуре, равняется $9.39 \cdot 10^{-13} м^2 с^{-1}$, который хорошо коррелирует со значениями, полученными в работе Belo и др.[3] и в работе Xu и др. [4], имеющие порядок 10^{-11} $м^2 с^{-1}$ и 10^{-10} $м^2 с^{-1}$ соответственно, но при 300º С.

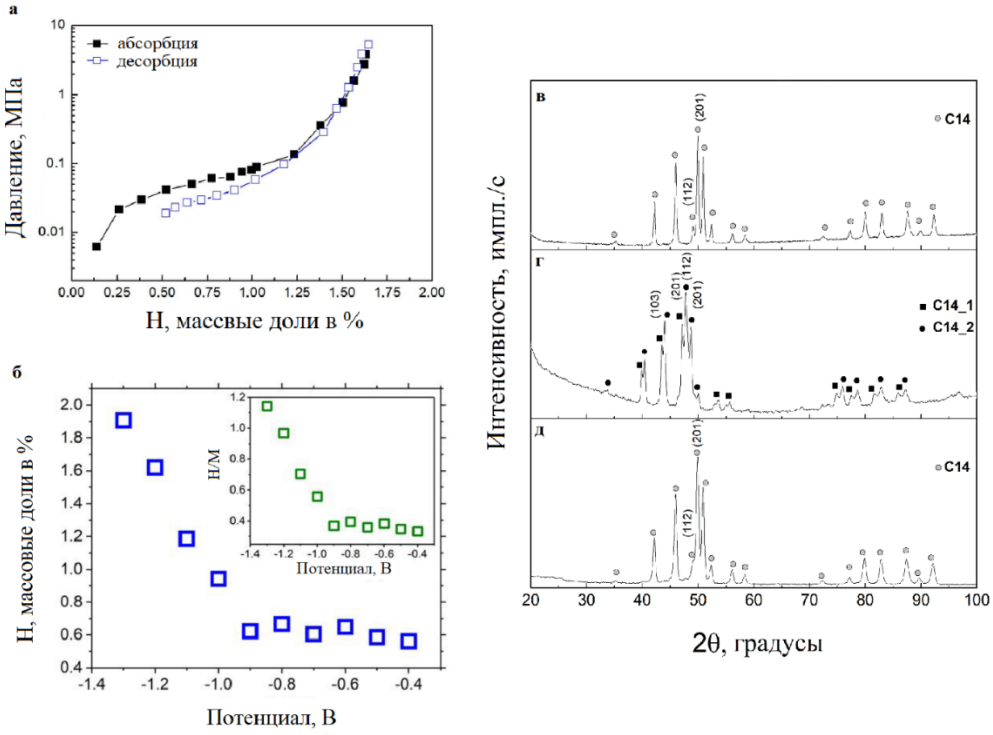


Рисунок 1 – Изотермы «давление – состав» порошка МКБ сплава CoFeMnTiVZr, полученная волюметрическим методом (а) и электрохимическим методом (б); дифрактограмма ленты МКБ сплава CoFeMnTiVZr после разливки на барабан (в), после гидрирования (г) и после дегидрирования (д) [5].

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы повышения конкурентоспособности НУСТ «МИСиС»., проект № К2-2020-020, а также Российский Научный Фонд (проект № 19-13-00207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tsai M.H., Yeh J.W.* High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Res. Let. 2014. V. 2. No. 3 P. 107.DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.

2. *Sahlberg M, Karlsson D, Zlotea C, Jansson U.* Superior hydrogen storage in high entropy alloys. Sci. Rep. 2016. V. 6.P. 36770. DOI: 10.1038/srep36770.

3. Hydrogen diffusivity and interaction with $Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}Cr_{20}$ and $Fe_{22}Mn_{40}Ni_{30}Co_6Cr_2$ high-entropy alloys / *Belo J.S., Marques S.C., Castilho A.V. e.a.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 815. P. 152314. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152314.

4. Hydrogen isotope permeation and retention behavior in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy / *Xu Y.-P., Lyu Y.-M., Liu H.-D. e.a.* // J. Nucl. Mater. 2019. V. 522. P. 41. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.04.042.

5. *Sarac B., Zadorozhnyy V., et al.* Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas-solid reactions. RSC Advances, 2020 (acepted manuscript).

****

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОМОЛА

Кошелев А.В.[1], Ивановская Н.А.[1], Архарова Н.А.[1], Хайдуков Е.В.[1], Каримов Д.Н.[1]

[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

koshelevsan4es@yandex.ru

PREPARATION OF $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ PHOTOLUMINESCENT NANOPARTICLES BY MECHANICAL MILLING

Koshelev A.V., Ivanovskaya N.A., Arkharova N.A., Khaydukov E.V., Karimov D.N.

In this work upconversion nanoparticles $NaYF_4$ co-doped with Yb^{3+}, Er^{3+} ions have been synthesized by high-energy ball milling. The optimal conditions for obtaining this material in the nanoscale dimension have been determined. Size, morphological composition, and spectroscopic properties of the $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ nanoparticles have been characterized.

Фторидные соединения редкоземельных элементов находят широкое применение в области люминесцентных материалов в качестве основы для создания апконвертирующих наночастиц. Данные частицы представляют собой неорганические фторидные нанокристаллы, легированные ионами лантаноидов Yb^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} и Ho^{3+}, и люминесцируют по антистоксовому закону, т. е. преобразуют возбуждающие низкоэнергетические фотоны ближнего ИК-диапазона в излучение видимого диапазона спектра. Апконвертирующие частицы рассматриваются в качестве многофункциональной платформы для различных перспективных фотонных приложений в медицинской терапии и биовизуализации, фотокаталитических процессах, антиконтрафактной сфере [1-4]. Наиболее востребованным материалом для этих задач являются наночастицы на основе $NaYF_4$, легированные парами ионов Yb^{3+}/Er^{3+} или Yb^{3+}/Tm^{3+}.

Люминесцентные характеристики этих наночастиц определяются их структурными свойствами, такими как морфология и фазовый состав. Несмотря на интенсивное развитие подходов получения наночастиц, основанных на технологии «снизу-вверх» (например, термолиз прекурсоров. гидротермальный синтез, высокотемпературное соосаждение и т.д.), основной проблемой остается низкая воспроизводимость размеров, формы и структурных свойств получаемых нанообъектов, что требует поиска и разработки новых альтернативных подходов для их получения. Использованием технологии «сверху-вниз», основанной на измельчении объемных материалов с уже заданным фазовым составом и структурой путем механического помола соединений до наноразмерного состояния, можно разрешить проблему получения монофазных образцов, а оптимизация параметров помола позволит контролировать размер получаемых нанообъектов.

В данной работе апконвертирующие наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ были получены из объемного образца методом высокоэнергетического помола. Размерность, морфология и фазовый состав полученных объектов были комплексно охарактеризованы методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, порошковой дифрактометрии и оптической спектроскопии.

Поликристаллический композит состава $Na_{0.5}Y_{0.4}Yb_{0.09}Er_{0.01}F_2$ был получен путем направленной кристаллизации расплава смеси соответствующих компонентов. Композит является двухфазным (рис. 1), с преобладанием гексагональной фазы (тип гагаринита, пр. гр. $P6_3/m$) с параметрами решетки a = 5.952(1), c = 3.525(1) Å и незначительным содержанием чистого NaF.

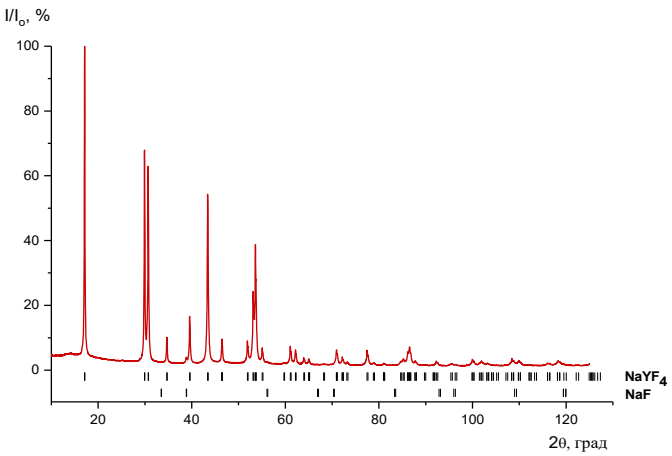


Рис.1. Дифрактограмма полученного композита $Na_{0.5}Y_{0.4}Yb_{0.09}Er_{0.01}F_2$.

Наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ были получены методом высокоэнергетического помола композита в планетарной шаровой мельнице марки Retsch PM-200 (Германия) при частоте оборотов 600 об/мин. Для получения частиц разного размера время перемалывания варьировалось от 1 до 16 ч. Размер получаемых частиц уменьшается с увеличением продолжительности помола от 500 до 20 нм. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения образцов, полученных при различном времени помола.

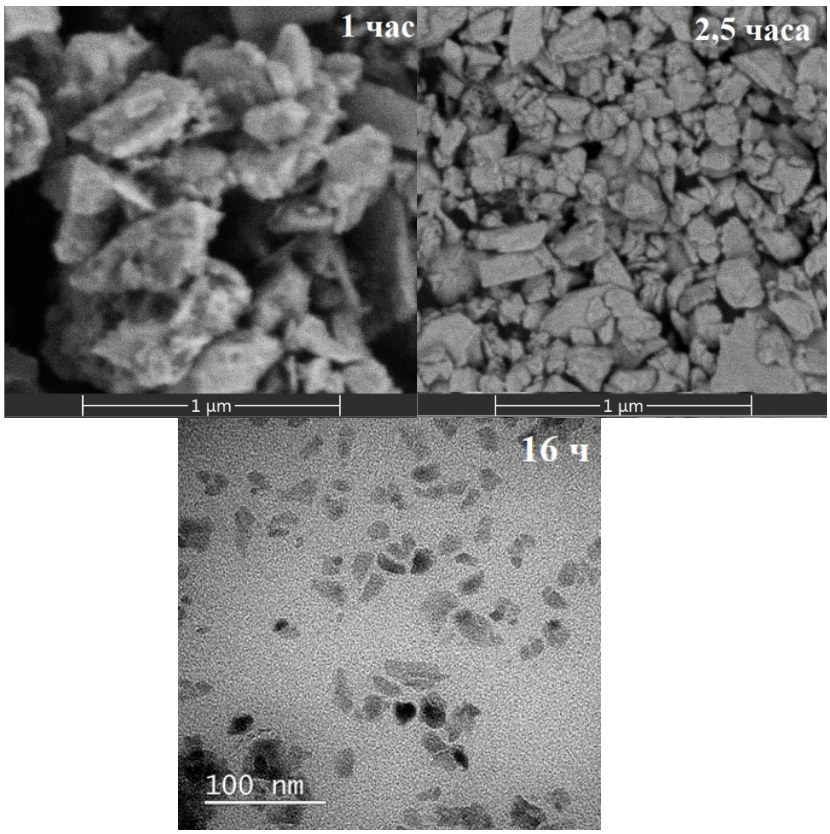


Рис.2 СЭМ-изображения наночастиц $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$, полученных при длительности помола 1, 2.5 и 16 ч.

Качественное различие размеров полученных частиц было продемонстрировано корреляционной зависимостью скорости осаждения отдельных фракций, полученных при различном времени механического помола, от его длительности при их дисперировании в гексане.

ВРЭМ-изображение (рис. 3а), показывает, что кристаллическая фаза полученных наночастиц не изменяется в процессе помола и идентична исходному композиту. Полученные наночастицы $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ люминесцируют в зеленой (520 - 550 нм) и красной (630 - 670 нм) областях спектра при лазерном возбуждении с длиной волны 980 нм (рис. 3б). В работе обсуждаются перспективы применения полученных нанообъектов для биовизуализации опухолевых тканей и процессов фотополимеризации.

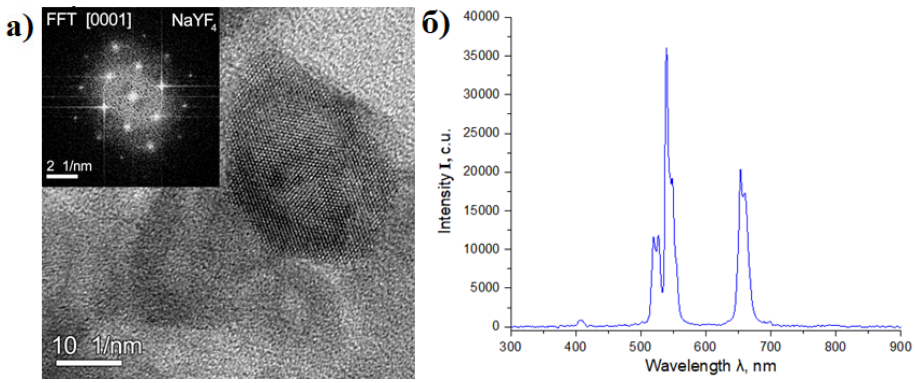


Рис. 3. а) ВРЭМ-изображение и соответствующая дифрактограмма от отдельной наночастицы, полученной при 16-часовом помоле, вдоль оси зоны [0001]; б) спектр люминесценции наночастиц, полученных при 16-часовом помоле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00877).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q., Wang C., Cheng L. et al.* // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 2915. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.12.046

2. *Generalova A.N., Chichkov B.N., Khaydukov E.V.* // Advances in colloid and interface science. 2017. V. 245. P. 1. DOI: 10.1016/j.cis.2017.05.006

3. *Qin W., Zhang D., Zhao D. et al.* // Chemical communications. 2010. V. 46. №. 13. P. 2304. DOI: 10.1039/B924052G

4. *Хайдуков Е.В., Рочева В.В., Миронова К.Е. и др.* // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. №. 12. С. 87. DOI: 10.1134/S1995078015060051

****

СЕЛЕКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ Ag–Zn В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кулик Н.П., Шуров Н.И., Ткачев Н.К.

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

n.p.kulik@gmail.com

SELECTIVE ANODIC DISSOLUTION OF Ag – Zn ALLOYS IN THE EUTECTIC MELT OF ALKALI METAL CHLORIDES

Электрохимический деаллоинг – селективное анодное растворение активного металла из его сплава – перспективный способ получения ультра- и нанопористых металлов. Большое количество исследований посвящено этому процессу в водных растворах, но чрезвычайно мало в ионных расплавах, в частности, в солевых расплавленных смесях. Их использование, однако, дает возможность управлять деаллоингом, задавая не только потенциал или ток, но и регулируя температурный режим.

Цель настоящей работы – установить особенности деаллоинга в расплавленной эвтектике $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ на примере двух гомогенных сплавов $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ и $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$, состав которых соответствует ε- и β-фазам системы Ag-Zn.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке под атмосферой сухого очищенного аргона. Контейнером для расплава и вспомогательным электродом для поляризации служил тигель из стеклоуглерода СУ-1200. Хлоридсеребряный электрод сравнения $Ag|LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$+3мол.% AgCl находился в алундовом чехле, микроотверстия в стенках которого обеспечивали контакт с рабочим электролитом. Рабочий электрод представлял собой цилиндр диаметром 6 мм с отполированным до зеркального блеска торцом. Его опускали в расплав на глубину 2-8 мм при температуре 300°С. С помощью комплекса Autolab 302N снимали поляризационные и ЦВА-кривые. На рис. 1 представлены потенциалы коррозии изученных сплавов и чистых металлов в расплаве хлоридной эвтектики.

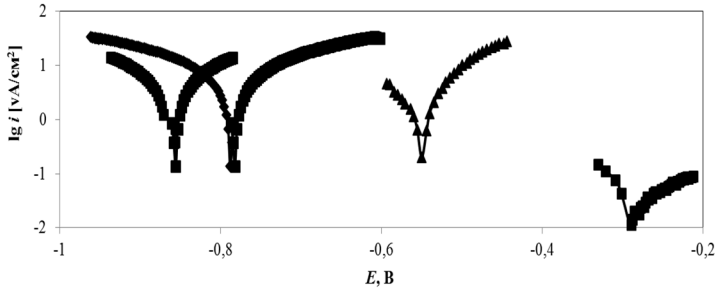


Рис. 1. Потенциалы коррозии Zn (1), $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ (2), и $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ (3), Ag (4) в расплаве $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ при 300°С

Электролиз проводили в потенцио- и гальваностатическом режимах, варьируя длительность процесса, величину поляризации или плотность тока.

Полное удаление цинка с поверхности сплавов достигнуто в результате деаллоинга в гальваностатическом режиме при плотности тока около 20 мА/см^2 в случае ε-фазы и 7 мА/см^2 для β-фазы. На поверхности сплава $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$ (рис. А) образовались характерные однородные пористые структуры с примерно одинаковыми размерами пор и лигаментов, лежащими в диапазоне 0.5-5 мкм. Для сплава $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$ (рис. Б) получены дендритные структуры с бимодальными размерами частиц серебра порядка 0.5–4 и 5–20 мкм.

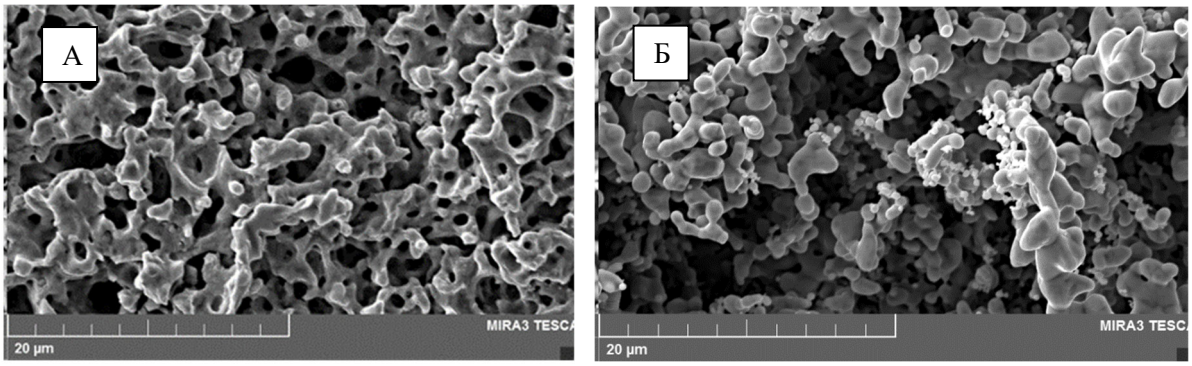


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сплавов после гальваностатического электролиза в расплаве $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ при 300°С: А - $Zn_{0.67}Ag_{0.33}$, 20мА/см^2, 40 минут; Б - $Zn_{0.46}Ag_{0.54}$, 7мА/см^2, 60 минут

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а)

****

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК MoS_2 И ГРАФИТА В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОЙ ИНЖЕКЦИИ ПРОТОНАМИ

Бурханов Г.С.[1], Лаченков С.А.[1], Кононов М.А.[2], Башлаков А.У.[1], Кириллова В.М.[1], Дементьев В.А.[1], Сдобырев В.В.[1]

[1]*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва.*

[2]*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва.*

lachenck@imet.ac.ru

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OFMoS_2AND GRAPHITE THIN FILMS UNDER CONTINUOUS PROTON INJECTION

Burkhanov G. S., Lachenkov S. A., Kononov M.A., Bashlakov A.U., Kirillova V. M., Dementiev V. A., Sdobyrev V. B.

The electrical conductivity of thin-film samples with a layered structure: MoS_2 and graphite (at temperatures of 293 K and 77 K) under continuous proton injection under various modes of operation of the ion source was studied. General regularities and features of properties of MoS2 and graphite samples under such conditions are established.

Ранее выполненные исследования [1] показали, что электропроводность тонких пленок MoS_2 может существенно возрасти в процессе непрерывного воздействия на них потоком протонов, создаваемых ионным источником. Известно также, что тонкие пленки соединения MoS_2 имеют слоистую структуру и особым образом могут взаимодействовать с протонами [2].

Для более глубокого понимания природы воздействия низкоэнергетических протонов (~1-4 кэВ) на электропроводность тонких пленок MoS_2 со слоистой структурой следует расширить как набор исследуемых объектов, так и условия проведения эксперимента.

С этой точки зрения представлялось целесообразным параллельно исследовать другое слоистое соединение – графит. По характеру электропроводности MoS_2 – полупроводник ($\rho \sim 10^5$ ом·м.), а графит (в поликристаллическом состоянии его $\rho \sim 8 \cdot 10^{-6}$ом·м) занимает некоторое промежуточное положение между полупроводником и металлом. Это связано с особенностями слоистой структуры графита, которая существенно влияет на его электропроводность: в направлении, параллельном слоям, она металлического типа; в перпендикулярном направлении - полупроводникового [3].

№	Исследуемый материал	Исх. обр. (R, Ом), T~293 K	Обр. под возд. прот. (R, Ом)		Обр. после возд. прот. (R, Ом), T~293 K
			T~293 K	T~ 77 K	
1	MoS_2 на стекле	$3\cdot10^{10}$	$(2\text{-}4)\cdot10^{6}$	$(2\text{-}4)\cdot10^{5}$	-
2	MoS_2 на стекле	$7\cdot10^{10}$	$(2\text{-}4)\cdot10^{6}$	-	$3\cdot10^{11}$
3	MoS_2 на стекле	$3\cdot10^{11}$	$(4\text{-}6)\cdot10^{6}$	$(2\text{-}4)\cdot10^{6}$	
4	MoS_2 на стекле	$8\cdot10^{11}$	$(4\text{-}6)\cdot10^{6}$	$(2\text{-}4)\cdot10^{6}$	
5	Графитнакварце	$3\cdot10^{9}$	$(2\text{-}3)\cdot10^{7}$	$(5\text{-}7)\cdot10^{6}$	-
6	Графитнакварце	$1{,}5\cdot10^{8}$	$1\cdot10^{7}$	$(4\text{-}6)\cdot10^{6}$	-
7	Графитнакварце	$1{,}5\cdot10^{7}$	$(7\text{-}11)\cdot10^{6}$	$(1\text{-}2)\cdot10^{6}$	

Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности тонкопленочных образцов со слоистой структурой: MoS_2 и графита (при температурах 293 К и 77 К) в условиях непрерывной инжекции протонами при различных режимах работы ионного источника.

Для измерения электросопротивления образцов была использована электрическая схема, аналогичная описанной в работе [1]. Такая схема позволяла надежно фиксировать электросопротивление пленок в диапазоне от 10^7 ом до 10^5 ом в процессе воздействия на них потоком протонов. Тонкие пленки из слоистых соединений MoS_2 и графита были получены на шероховатых поверхностях подложек (30х40мм) из стекла или кварца посредством механического втирания порошка. Топография поверхности подложек была аналогична описанной в [1]. Электросопротивление стеклянных либо кварцевых подложек, используемых в эксперименте, было на несколько порядков (или как минимум на порядок) выше, чем электросопротивление пленочных образцов MoS_2 и графита как до воздействия протонов, так и в процессе их непрерывного инжектирования. Это исключало шунтирование пленок подложкой в процессе измерений.

Из анализа данных, приведенных в таблице, следует, что электропроводность тонких пленок MoS_2 возрастает на 4-5 порядков при комнатной температуре в процессе воздействия протонами, а в случае охлаждения до температуры жидкого азота она может увеличиться еще на порядок.

В случае с графитовыми пленками мы имели набор образцов №5, №6, №7, у которых электропроводности различались на порядок (соответственно толщины пленок тоже различались на порядок). При воздействии на эти образцы (при комнатной температуре) потоком протонов одинаковой интенсивности их электросопротивления понижались до уровня ~ 10^7 ом вне зависимости от величины электросопротивления исходного образца. При охлаждении до температуры жидкого азота электросопротивление понижалось еще в 2-5 раз. Это свидетельствует о том, что у всех исследованных графитовых пленок работает только тонкий поверхностный слой, а от самой толщины пленки практически ничего не зависит. Экспериментально было установлено, что при увеличении силы тока ионного источника электропроводность графитовых пленок возрастает. В таком случае электросопротивление графитовой пленки определяется просто числом протонов, поставляемых в поверхностный слой образца в процессе инжекции.

Из таблицы следует, что и в случае MoS_2 – пленок (образцы №1,№2,№3,№4) их электросопротивление в процессе непрерывной инжекции протонов практически не зависит от того, какова эта величина у исходного образца.

Таким образом, как в случае пленок MoS_2, так и в случае с графитовыми пленками при воздействии потока протонов «работает» только тонкий поверхностный слой, на глубину которого проникают протоны, и именно он определяет электропроводность образца.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

3. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Кононов М.А.* Гигантский рост электропроводности высокоомного пленочного полупроводника MoS_2 при непрерывной инжекции его протонами //ДАН 2018. Т. 481. № 2. С. 1–4.

4. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Кононов М.А., Власенко В.А. , Михайлова А.Б., Кореновский Н.Л.* Интеркалирование водородом веществ со слоистой кристаллической структурой FeSe и MoS_2// Перспективные материалы. 2017. №1, С. 54-60.

5. *Шулепов С.В.* Физика углеграфитовых материалов. // М.: Металлургия, Издание 2-е. 1990. 336 с.

****

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ MgB_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ВОЛН, ГЕНЕРИРУЕМЫХ НА УСТАНОВКЕ «ПЛАЗМЕННЫЙ ФОКУС»

Михайлов Б.П.[1], Михайлова А.Б.[1,2], Никулин В.Я.[2], Боровицкая И.В.[1], Силин П.В.[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Sasham1@mail.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MgB_2 SUPERCONDUCTORS UNDER THE ACTION OF SHOCK WAVES GENERATED AT THE PLASMA FOCUS INSTALLATION

B.P. Mikhailov[1], A.B. Mikhailova[1], V.Ya. Nikulin[2], I.V. Borovitskaya[1], P.V. Silin[2]

[1]Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The report presents the results of studies of the effect of shock waves generated by the Plasma Focus (PF) facility during the generation of plasma jets on the properties of the superconducting MgB_2 compound. The phase composition, grain sizes, the amount and composition of impurities, and the superconducting parameters (Tc, Jc, Jc (B)) of the samples were studied. The possibility of increasing the characteristics of superconductors due to grain refinement, improving the homogeneity of the superconducting phase, its compaction, as well as the appearance of various defects that can serve as additional pinning centers of magnetic vortices is established.

Проблема повышения токовых характеристик (Tc, Ic, Jc(B)) сверхпроводящих проводов на основе соединения MgB_2 представляет большой интерес. Чтобы улучшить свойства необходимо добиться оптимального состояния стехиометрических параметров, гомогенности распределения компонентов в объеме жил, размера зерен, морфологии, текстуры и плотности заполнения жил в готовой ленте [1–5].

В докладе представлены результаты исследований влияния ударных волн, возникающих на установке «Плазменный фокус» (ПФ) в процессе генерации плазменных струй, на свойства сверхпроводящего соединения MgB_2. Исследован фазовый состав, размеры зерен, количество и состав примесей и сверхпроводящие параметры (Tc, Jc, Jc(B)) полученных образцов. Установлена возможность повышения характеристик сверхпроводников за счет измельчения зерен, улучшения гомогенности сверхпроводящей фазы, ее уплотнения, а также возникновения различных дефектов, которые могут служить дополнительными центрами пиннинга магнитных вихрей.

В работе были использованы образцы 14-жильных лент MgB_2, произведенных с использованием метода порошковой технологии фирмой «Columbus Superconductor» (Италия). Эксперименты проведены на лентах толщиной h=0.65мм, шириной s=3.75мм и длиной l=35–40мм. Сверхпроводящие прослойки MgB_2 в данных лентах помещены в композиционную оболочку из железа и никеля. Ударные волны, воздействовавшие на изучаемые образцы лент MgB_2, генерировали на установке “Плазменный фокус” в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН. Они возникали в результате удара плазменной струи о материал мишени. Схема установки представлена на рис.1.

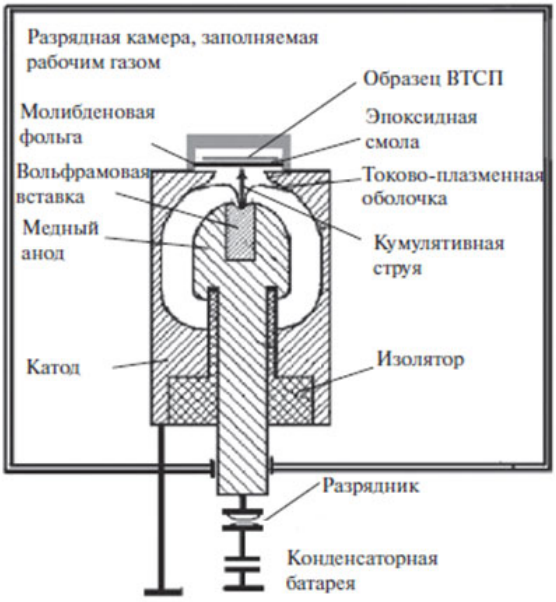


Рис.1. Схема установки кумулятивного плазменного воздействия.

Область зоны воздействия ударных волн на ленты MgB_2 была равна - D=10 мм. Расстояние от анода установки ПФ до поверхности лент составляло 25, 30, 35 и 45 мм. Количество ударов варьировалось от трех до пяти. Все удары наносили на поверхность ленты под углом 90º и только с одной стороны ленты. Временной интервал между ударами составлял 1.5 мин.

На изображениях микроструктуры поперечного и продольного сечений исходных лент изученных при различных увеличениях в растровом электронном микроскопе (РЭМ) EVA-40фирмы ZEISS, видны узкие, разные по плотности прослойки соединения MgB_2, которые при шлифовке и полировке неравномерно выкрашивались из внутренних прожилок образцов. При высоком разрешении в микроструктуре можно было выделить грубые конгломераты зерен и крестообразные трещины. После воздействия, структура прослоек существенно изменялась: порошок MgB_2 становился заметно более плотным, исчезали крупные трещины. При шлифовке и полировке практически не происходило его выкрашивания.

Исследование структуры и фазового состава порошка MgB_2 с использованием рентгенофазового анализа показало, что после воздействия, состав образцов не меняется, но происходит измельчение кристаллитов MgB_2, уменьшение размеров блоков областей когерентного рассеяния и увеличивается количества микродеформаций в структуре, возникают дополнительные дефекты в кристаллической решетке.

При анализе ВАХ лент после ударов на расстоянии 45 мм наиболее заметна разница критических токов в магнитном поле 2 Тл. Критический ток в исходной ленте равен 150А, а после ударов на расстоянии 45 мм достигает 225 А. С понижением магнитного поля, при величинах индукции менее 2 Тл по данным экстраполяции эта разница должна возрастать и далее.

Повышение критического тока согласно полученным данным объясняется возрастанием плотности сверхпроводящих прослоек, грануляцией зерен, упрочнением связей между зернами на границе раздела с металлической оболочкой, изменением химического состава и формированием эффективных центров пиннинга под действием ударных волн.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 16-12-10351 в части обработки образцов на установке Плазменный фокус и определения критических параметров сверхпроводников и в рамках Госзадания № 075-00947-20-00 в части проведения структурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kovac P., Husec I., Melisek T., et al.* // Phys. C. 2009. V. 469. P. 713.
2. *Kovac P. et al.* // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 105.
3. *Fischer C. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 1. P. 83.
4. *Serquis A.et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2847.
5. *Jha A. K. and Khare N.* // Supercod. Sci. Technol. 2009. V. 22. P. 075017.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Мурашов А.А., Берендеев Н.Н., Нохрин А.В., Шадрина Я.С.
Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
aamurashov@nifti.unn.ru

CORROSION-FATIGUE FRACTURE OF FINE-GRAINED TITANIUM ALLOYS

В качестве объекта исследования выступали промышленные α- и псевдо-α титановые сплавы: ВТ1-0 (Ti-0.5вес.%Al), ПТ-3В (Ti-4.73вес.%Al-1.88вес.%V) и ПТ-7М (Ti-2.2вес.%Al-2.5вес.%Zr). Сплавы испытывались в состоянии поставки (крупнокристаллическое состояние), а также в мелкозернистом состоянии. Мелкозернистая (МЗ) структура в сплавах формировалась методом ротационной ковки (РК) и методом равноканального углового прессования (РКУП). Ротационная ковка проводилась с помощью ротационно-ковочной машины фирмы R5-4-21 HIP «Heinrich Muller Maschinfabrik» при комнатной температуре до степени деформации 70%. РКУП осуществлялось с помощью гидравлического пресса Ficep HF400L при температурах от 375 до 475℃ , число циклов прессования (N) варьировалось от 1 до 4. Испытания на усталость проводились на цилиндрических образцах по схеме «изгиб с вращением» в 3%-ном водном растворе NaCl и на воздухе. Частота нагружения составляла 50 Гц.

Исследования микроструктуры показали, что в исходном состоянии (состояние поставки) наблюдается сильно неоднородная крупнокристаллическая структура. В сплавах ПТ-3В и ПТ-7М присутствуют выделения частиц β-фазы по границам зерен α- и α′-фазы. После РК и РКУП в сплавах формируется мелкозернистая структура со средним размером фрагментов ~0.2-0.5 мкм, данную структуру можно охарактеризоваться как смешанную зеренно-субзеренную. Рентгенофазовый анализ показал, что после ротационной ковки происходит формирование растягивающих внутренних напряжений.

Проведены исследования механических свойств, а также стойкости сплавов к усталостному и коррозионно-усталостному разрушению сплавов в крупнокристаллическом и МЗ состоянии. Показано, что формирование мелкозернистой структуры в сплавах ПТ-3В и ПТ-7М методом ротационной ковки и равноканального углового прессования приводит к существенному увеличению прочностных характеристик материалов, в частности твердости, а также к повышению усталостной прочности титановых сплавов по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием сплавов. Показано, что образцы, полученные методом ротационной ковки, обладают заметно большим разбросом экспериментальных данных по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. Высказано предположение, что наблюдаемый разброс характеристик обусловлен неоднородностью структуры в титановых прутках после ротационной ковки (формированием более мелкозернистой структуры с повышенной твердостью в поверхностном слое прутков).

Экспериментально подтверждён обнаруженный в литературе эффект отсутствие влияния коррозионной среды в виде 3% водного раствора NaCl на стойкость крупнокристаллического титанового сплава ПТ-3В к коррозионно-усталостному разрушению.

Показано, что формирование мелкозернистой структуры в титане ВТ1-0 методом РКУП не приводит к повышению усталостной прочности по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием, но формирование мелкозернистой структуры методом ротационной ковки приводит к достаточно заметному повышению усталостной и коррозионно-усталостной долговечности. По нашему мнению, одной из причин данного эффекта может являться различие в характере внутренних полей напряжений, формируемых в титане при РКУП и РК.

Проведен фрактографический анализ изломов образцов крупнокристаллических и мелкозернистых титановых сплавов после усталостных и коррозионно-усталостных испытаний. Выявлены основные стадии зарождения и роста трещины в крупнокристаллических и мелкозернистых сплавах.

На основании анализа результатов рентгенофазового анализа и расчета внутренних полей напряжений в изломах образцов, показано, что повышенная усталостная и коррозионно-усталостная прочность мелкозернистых титановых сплавов обусловлена эффектом «схлопывания» берегов трещины под воздействием сжимающих полей внутренних напряжений, формирующихся в вершине растущей усталостной трещины.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект №0729-2020-0060).

****

ПОЗИТРОНИЙ В КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ НАНОСИСТЕМАХ

Науменко О.В.
Национальный авиационны университет, Киев, Украина
Oksanochka97@gmail.com

POSITRONIUM IN QUASINORMAL NANOSYSTEM

Рассмотрим простую модель квазинульмерной наносистемы: нейтральную сферическую НП радиусом a с диэлектрической проницаемостью (ДП) $\varepsilon_2 = 1$, окруженную средой с ДП ε_1 (причем относительная ДП $\varepsilon = (\varepsilon_1/\varepsilon_2) \approx 2$). В объеме НП двигались электрон e и позитрон p с эффективными массами m_e и m_p. Поскольку $m_e = m_p = m_0$ (где m_0 - масса свободного электрона), то электрону и позитрону энергетически выгодно, двигаясь в объеме НП, находиться на одной прямой, проходящей через центр НП, и на одном и том же расстоянии $r_e = r_p = (\rho/2)$ от центра НП.

Запишем гамильтониан парапозитрония (его синглетного состояния, в котором спины 1s – электрона и 1s – позитрона антипаралельны), движущегося в объеме НП радиусом a, в системе центра масс и в приближении эффективной массы:

$$H(\xi, S) = -\frac{E_0}{4S^2} \cdot \frac{1}{\xi} \cdot \frac{d}{d\xi}\left(\xi \frac{d}{d\xi}\right) + V(\xi, S) \qquad (2)$$

Здесь первый член является оператором кинетической энергии парапозитрония; энергия кулоновского взаимодействия электрона с позитроном $V(\xi, S)$ описывается формулой:

$$V(\xi, S) = -\frac{E_0}{S} \cdot \frac{1}{\xi}. \quad (3)$$

где $\xi = (\rho/2\,a)$. В гамильтониане (2) НП описывается с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы. Здесь и далее энергия измеряется в единицах

$$E_0 = \frac{m_0 e^4}{4\hbar^2} \quad (4)$$

(где $E_0 = 6{,}803$ эВ является энергией связи позитрония в вакууме) и вводится безразмерный радиус НП $S = \left(a/a_{p_s}\right)$ (где $a_{p_s} = (2\hbar^2/m_0 e^2) = 1{,}06 \cdot 10^{-1}$ *нм* – боровский радиус позитрония в вакууме). Малость параметра

$\gamma = ((\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)) \approx 0{,}1$ квазинульмерной наносистемы позволяет в потенциальной энергии гамильтониана (2) пренебречь энергией поляризационного взаимодействия электрона и позитрона со сферической поверхностью (НП) – среда) считая, что основной вклад в потенциальную энергию гамильтониана (2) вносит энергия кулоновского взаимодействия $V(\xi, S)$ (3) электрона с позитроном [3].

Определим энергию связи основного синглетного состояния парапозитрония в НП радиуса *S* вариационным методом. Для этого найдем решение радиального уравнения Шредингера с гамильтонианом $H(\xi, S)$ (2) вариационным методом. Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния парапозитрония в НП радиусом *S* зададим в таком виде:

$$\Psi(\xi, S) = L(1 - \xi) exp\left(-\frac{\nu(S)}{2}\xi\right), \quad (5)$$

где $\nu(S) = 2\beta(S) \cdot S$, а $\beta(S)$ - вариационный параметр. Величина $L(\beta(S), \mathrm{S})$, которая определяется из условия нормировки волновой функции (5), принимает значение:

$$L(\beta(S), \mathrm{S}) = \left(\frac{\beta(S)}{2a_{p_s}}\right)^{3/2} \left[1 - \frac{6}{\nu(S)} + \frac{12}{\nu^2(S)} - \left(1 + \frac{6}{\nu(S)} + \frac{12}{\nu^2(S)}\right) \exp\left(-\nu(S)\right)\right]^{-1/2} \quad (6)$$

Вариационная волновая функция (5) содержит в себе кулоновскую волновую функцию. Кроме того, она равняется нулю при $\xi = 1$, что соответствует существованию на сферической поверхности раздела (НП – среда) при $\xi = 1$ бесконечно высокого потенциального барьера.

Для определения вариационным методом энергии связи основного состояния парапозитрония *E(a)* в НП радиусом *a,* среднее значение гамильтониана (2) на волновых функциях (5) запишем так:

$$E\left(a, \beta(a)\right) = \langle \Psi(\xi, a) | H(\xi, S) | \Psi(\xi, a) \rangle \quad (7)$$

Расчет зависисмости энергии связи *E(a)* основного состояния парапозитрония от радиуса *a* НП получим путем минимизации функционала (7):

$$\frac{\partial E(a, \beta(a))}{\partial \beta(a)} \equiv F\left(a, \beta(a)\right) = 0 \quad (8)$$

Опуская громоздкие выражения для функционала (7), приведем здесь численное решение уравнения (8) в виде графика зависимости $\beta(a)$ (рис. 1). Из рис. 1 следует, что решение этого уравнения является функция $\beta(a)$, которая монотонно слабо меняется в пределах:

$$0{,}78 \leq \beta(a) \leq 0{,}98 \quad (9)$$

при изменении радиуса *a* НП в интервале:

$$0{,}3 \leq a \leq 3\ нм \quad (10)$$

Подставляя значения вариационного параметра $\beta(a)$ (9), взятого из графика зависимости $\beta(a)$, одновременно с соответствующими значениями радиуса *a* НП из интервала (10) в функционал (7), получим энергию связи парапозитрония *E(a)*, как функцию *a* радиуса НП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нищенко М.М., Лихторова С.П.* // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2003. 1. №1: 193.
2. *Shaefer H.E.* // Nanostruct. Master. 1995. 6. №518: 869.
3. *Покутний С.И., Шпак А.П., Уваров В.Н., Покутний М.С.* // Металофиз. Новейшие технол., 32, №7: 859 (2010).
4. *Покутній С.І.* // Укр. Фіз.. журн. Огляди, 2006. 3. №1: 46.
5. *Pokutnyi S. I.* // Phys. Express. 2011. 1. №3: 158.
6. *Pokutnyi S. I.* // Phys. Express. 2012. 2. №20: 1.
7. *Pokutnyi S.I.* // J. Nanoscienc. Letters. 2011. 1. №3: 191.
8. *Мигдал А.Б.* Качественные методы в квантовой теории // Москва: Наука: 1975.

****

СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Палий Н.А., Белоусов О.К.

Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук, Москва, Россия

palii@imet.ac.ru

MAGNESIUM COMPOUNDS AS FUTURE HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

В 1911 г. голландский физик Хейке Камерлинг-Оннес открыл явление сверхпроводимости [1], более чем за 100 лет сверхпроводимость при гелиевых и азотных температурах обнаружили во многих металлах и сплавах, в интерметаллических соединениях, в лантановой керамике [2], в фуллерене и графене, а также в гидридах при сверхвысоком давлении [3]. В нашей работе [4] были выявлены общие свойства различных веществ, определяющие уровень T_c: теплоты образования как простых, так и сложных веществ; энергии образования дефектов в них; температура плавления; дебаевская частота; энергия гармонического осциллятора, рассматривая атомы в решетке как гармонические осцилляторы. Было предложено новое уравнение [4] для расчета T_c:

$$T_C = \frac{h\nu_D}{k} \exp\left(\frac{-H_{V,1}}{n_{1,2,3}\cdot\overline{\varepsilon_{rel}}}\right) \quad (1),$$

где h- постоянная Планка, ν_D - дебаевская частота (отнесенная к 0 К), k - постоянная Больцмана, $n_{1,2,3}$ – для одно-, двух- и трехмерного осциллятора, $H_{V,1}$- энергии образования дефектов в них. Энергию образования моновакансий возможно рассчитать как T_mS_m твердой фазы и еще по формуле: $H_{V,1} = \left(2G_0V_0\cdot\overline{\varepsilon_{rel}}\right)^{1/2}$, где величина G_0V_0 - упругая энергия на сдвиг при 0 К, а $\overline{\varepsilon_{rel}}$ - средняя релаксированная энергия осциллятора, равная теплоте образования вещества из жидкой фазы; причем величина $H_{V,1}$ (которую обычно определяют путем закалки твердого вещества от Т, близкой к T_m - температуре плавления) включает по существу все сопутствующие дефекты (изменение длин связей, угла между ними, т.е. их энергии).

Объемная сверхпроводимость наблюдалась в дибориде магния MgB_2 с T_c = 39 К [5]. У чистого Mg низкая T_c ≈ 0,05 К (при нормальном давлении), H_v = 50,000 кДж/моль, $\bar{\varepsilon}$ = 8,954 кДж/моль; определенная из упругих констант характеристическая температура θ_D^0 = 386 К, а определенная калорически θ_D^0 = 406 К, соответственно имеем T_{c1} = 1,45 и T_{c2} = 1,53 К. Рассчитанная теплота образования MgB_2 составляет $\bar{\varepsilon}$ = 22,931 кДж/моль. Предполагая, что выделения Mg при низкотемпературном распаде этого соединения и будут определять сверхпроводимость, рассчитаем T_c с учетом того, что $H_{v,Mg}$ = 50,000 кДж/моль, θ_D^0 = 386 К (у бора H_v = 95,000 кДж/моль). Таким образом, имеем для этого соединения T_c = 43,6 К, если использовать величину H_v = 54,056 кДж/г-ат, то T_c = 36,5 К. Среднее значение получается 40,05 К, что близко к экспериментальному (39 К). Отметим, что еще не построена диаграмма Mg-B при нормальном давлении. Определенная температура конвариантного равновесия составляет 1050 ^{0}C (1323 К), а спекание порошков образцов MgB_2 проводилось при 973 К.

Следует обратить внимание на соединения магния типа Mg_2X, где X– Ge, Sn, Pb, La, а также другие, например, Mg_3Sb и Mg_3Bi_2. В противоположность пниктидам, предварительные расчеты T_c показывают возможность получения для указанных соединений T_c > 50 К. Эти соединения можно изготавливать как порошковым методом, так и методом плавки. Недостатком указанных выше соединений является их гигроскопичность при вылеживании на воздухе при обычных условиях.

Соединение Mg_2Ge (e/a =2,7 эл/ат., такое же как у MgB_2), имеет T_m = 1388 К, высокую теплоту образования фазы (теплоту плавления) или максимально релаксированную энергию одномерного осциллятора $\bar{\varepsilon}_{Rel}$ (для твердой фазы). Учитывая, что Mg и Ge имеют близкие по величине энергии образования дефектов H_v, соответственно 50,000 и 55,000 кДж/моль, $\bar{\varepsilon}_{Rel}$ = 28,570 кДж/моль, при θ_D^0 = 386 К получаем T_c = 67 К, т.е. не хуже, чем у пниктидов. Конечно, при наличии ковалентных связей результат может быть и ниже (~ 12 К), однако, при подборе соответствующих «допирующих» добавок можно получать хорошие результаты (можно, например, вводить Ba, или окислы, чтобы разрушить ковалентные связи).

Интересной и многообещающей может быть фаза Mg_2Sn с T_m= 1051 К, $\bar{\varepsilon}_{расч.}$ = 19,494 кДж/моль.

Расчет на избыточный Mg в этом соединении дает T_c = 30,9 К (в случае ковалентных связей необходимы «допанты», так как может быть T_c = 2,3 К). Избыток олова (θ_D^0 = 201 К) с H_v^{Sn} = 50,000 кДж/моль дает T_c = 15,3 К, но если к Sn применить понятие двумерного осциллятора (как ведет себя свободное олово), то получим T_c = 55,5 К без «допирующих» добавок, которые могут поднять эту величину. Эта система с доступными и недорогими металлами также заслуживает разработки.

Система Mg-Pb характеризуется одним соединением Mg_2Pb более низкоплавким, чем предыдущие (T_m= 823 К). H_v^{Pb} = 48,000 кДж/моль, H_v^{Mg} = 50,000 кДж/моль; тогда $T_{c,Mg}$= 6,15 К и $T_{c,Pb}$= 2 К, однако в случае избытка Pb (свободный Pb рассчитываем из трехмерного осциллятора) имеем T_c = 29 К, т.е. чуть ниже T_c = 30 К для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). А расчет с экспериментальным значением $\bar{\varepsilon}$ = 13,395 кДж/моль для этой фазы и θ_D^0 = 111 К дает T_c = 33,6 К.

Прежде чем перейти к соединению Mg_3Sb_2, рассчитаем T_c для сурьмы. Sb имеет H_v = 40,000 кДж/моль, ее $\bar{\varepsilon}_{Rel}$ = 19,842 кДж/моль, $\theta_{D,Sb}^0$ = 200 К, тогда с учетом того, что сурьма плавится как Sb_2, имеем T_c = 3,55 К. Металлические свойства сурьмы более выражены (электропроводность, теплопроводность), и при нормальном давлении условиях она является сверхпроводником при T_c = 2,6 - 2,7 К, а при P > 85 кбар [1], T_c сурьмы = 3,6 К. Для соединения Mg_3Sb_2 T_m =1501 К. Низкотемпературный распад со стороны Mg (902 К) и сурьмы (852 К), $\bar{\varepsilon}_{эксп}$ = 30,558 кДж/моль. Расчет температуры сверхпроводящего перехода дает для избытка Mg: T_c = 75,2 К, а со стороны сурьмы T_c = 54 К; этот высокий результат (для $\bar{\varepsilon}_{эксп}$ =30,558 кДж/моль), однако, он может быть меньшим, если соединение (а это по-видимому так) будет иметь ковалентные связи, тогда для двух случаев имеем $T_{c,Mg}$ =14,6 К и $T_{c,Sb}$=14,6 К, т.е. одинаковый результат, но достаточно высокий, чтобы исследовать эту систему и применить «допирование».

Можно привести подобные расчеты для фазы Mg_3Bi_2 и других в системе Mg-Bi, где наблюдаются две эвтектики, сильно различающихся по температуре. Необходимо также исследовать фазу Mg_3La, другие фазы на основе элементов, лежащих за линией Цинтля, как это случилось с фазой MgB_2 (T_c = 39 К). Гексагональные решетки могут быть неустойчивы к колебаниям в базисной плоскости (константа c_{66}). Если структуры, перечисленные выше, устойчивы до низких температур, тогда трудно ожидать, что в них возникнут релаксационные колебания при низких температурах (еще интересная фаза Mg_2Si). Их структура подобна структуре плавикового шпата (4 молекулы AB_2 в ячейке куба), они не являются гексагональными (как MgB_2, P6mmm). Во всяком случае, они могут быть поверхностно-неустойчивыми, а допирование может сделать их объемно-неустойчивыми. Малое отношение $H_v / \bar{\varepsilon}_{Rel}$ говорит о высокой концентрации дефектов, однако разрушение дальнего порядка в структурах с ковалентно-металлическими связями будет не простым. Особенно интересным может быть интерметаллид Mg_3Sb_2, в котором наблюдается полиморфное превращение β→α, в то время как в других интерметаллидах переходы порядок-беспорядок являются превращениями второго рода.

Таким образом, соединения магния типа Mg_2X (X– Ge, Sn, Pb) могут служить основой для разработки новых ВТСП, с T_c ~ 70 К, т.е. не ниже, чем у соединений на основе FeAs, без приложения сверхвысоких давлений.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буккель В.* Сверхпроводимость. // М. Мир. 1975. С. 38.

2. *Bednorz J.G., Müller K.A.* // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. 1986. V. 64. P. 189-193.

3. *Pickard C.J., Errea I., Eremets M.I.* // Annual Review of Condensed Matter Physics. 2020. V. 11. P. 57–76.

4. *Белоусов О.К., Палий Н.А.* // Металлы. 2012. № 4. С.16-34.

5. *Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J.* // Nature. 2001. 410 (6824). P. 63-64.

****

ВЛИЯНИЕ ПЕНТАГОНАЛЬНО СТРУКТУРИРОВАННОГО ПОВЕХНОСТНОГО МОДИФИКАТОРА «НАНОЦВЕТЫ» НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН

Петриев И.С.[1], Пушанкина П.Д. [1], Луценко И.С. [1], Глазкова Ю.С.[1], Мальков Т.И.[1], Барышев М.Г.[1]

[1]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

petriev_iliya@mail.ru

THE INFLUENCE OF THE PENTAGONALLY STRUCTURED NANOFLOWERS-TYPE SURFACE MODIFIER ON LOW-TEMPERATURE HYDROGEN PERMEABILITY OF PD-CONTAINING MEMBRANES

Methods of modifying the surface of Pd-23% Ag alloy films have been developed in order to increase the rate of hydrogen permeability and to produce palladium-containing nanoparticle and nanoflower type coatings. Modification of the membrane surface makes it possible to measure the permeability in the temperature range up to 100°C. Membranes modified with nanoflower type pentagonally branched crystallites show a flux density of hydrogen of up to 0.3 mmol s^{-1} m^{-2} at a pressure of 0.3 MP in the low temperature range (<100°C). The flux density of hydrogen for membranes modified by such coatings is 1.8 times higher than the flux of hydrogen through membranes modified by the classical palladium black method.

Мембраны на основе палладия используются для производства водорода высокой степени чистоты. Одним из способов модификации поверхности мембран является создание наноструктурированного слоя с помощью порошкообразных хемосорбирующих водород веществ [1]. Целью данного исследования было получение стойких к длительному использованию палладийсодержащих пленок, модифицированных пентагонально структурированным покрытием типа «наноцветы», способных пропускать водород при низких температурах. Это позволит снизить энергетические затраты в процессе получения высокочистого водорода, а также использовать разработанные мембраны для создания водородного электрода кислородно-водородного топливного элемента, работающего при низких (0-100 °C) температурах.

В ходе данного исследования были получены два типа поверхностных модификаторов: классический метод плладиевой черни «наночастицы» и новый авторский метод «наноцветы». Микрофотографии поверхности модифицированных пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F, показаны на рисунке 1.

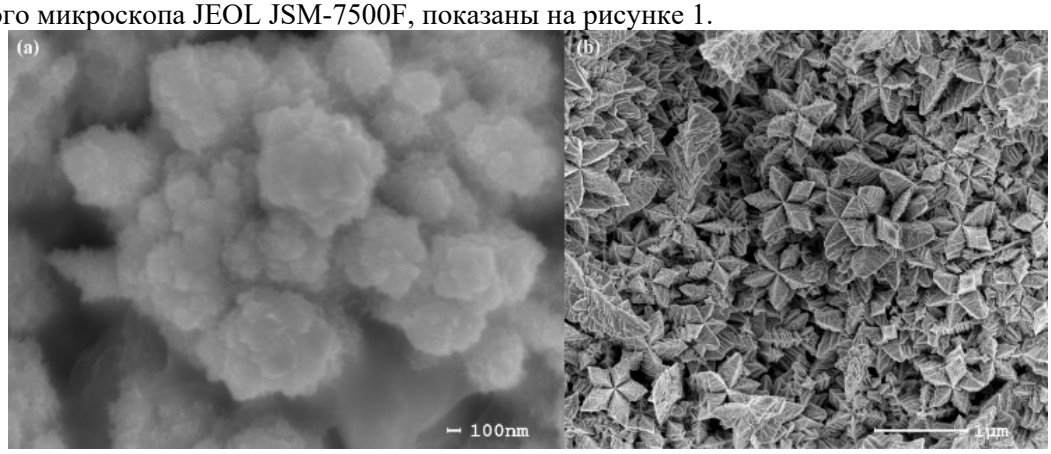


Рис.1. Микрофотографии поверхности палладий-серебряных плёнок, с модифицирующими покрытиями полученными методами: (a) «наночастицы» и (b) «наноцветы»

Пентагонально структурированные нанокристаллиты палладия были получены электрохимическим методом из рабочего раствора, содержащего поверхностно-активное вещество – тетрабутиламмоний бромид. Необходимым условием получения таких структур являлась пониженная плотность тока, по сравнению с классическим методом палладиевой черни.

Тонкие палладий-серебряные пленки толщиной 10 мкм с двух сторон были модифицированы разработанными покрытиями. После чего данные пленки в качестве мембран исследовались в процессах водородопроницаемости. Как видно из рисунка 2 значения плотности потока водорода для мембран, модифицированных методом «наноцветы» приблизительно в 1,8 раза выше значений для мембран, полученных методом классической палладиевой черни.

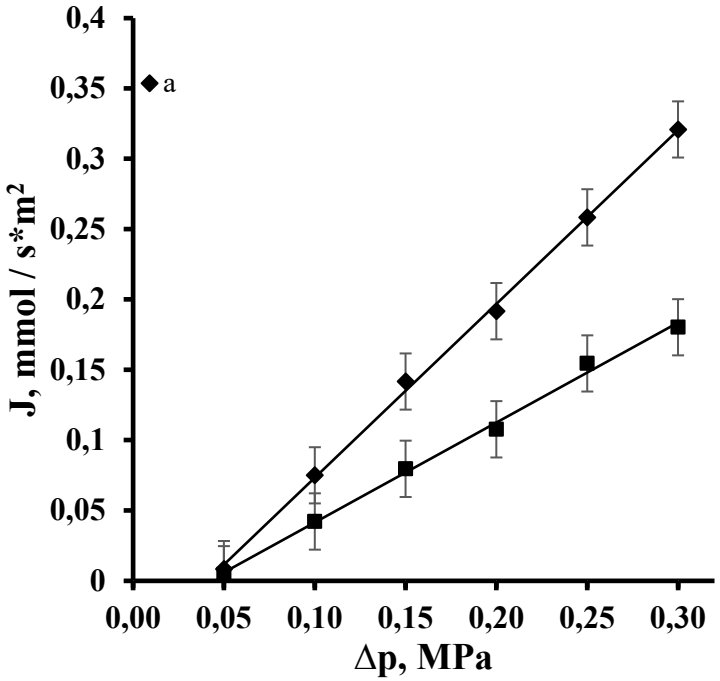


Рис. 2. Зависимость плотности потока от избыточного давления водорода на входной стороне мембран, модифицированных методами (a) «наноцветы» и (b) «наночастицы»

Номинально это очень маленькие значения, но в условиях пониженной температуры они являются достаточно существенными, поскольку в данном температурном диапазоне практически отсутствует стабильная проницаемость.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новыми структурными организациями – «наноцветы» – повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [2]. Это же, на наш взгляд, является причиной снижения энергетического барьера процесса диссоциации и рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода через мембрану на основе сплава Pd-23%Ag. Полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности поверхности мембраны обусловлен не только экстенсивным путем – увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным – создания заданной структурной организации модифицирующего покрытия.

Важной особенностью эксперимента стала увеличенная плотность проникающего потока вопреки сниженной реальной площади поверхности. Эта особенность была зафиксирована у мембран, имеющих более низкую шероховатость, но обладающих пентагонально структурированной организацией поверхности. Это происходило вопреки классическим представлениям об ускорении поверхностных стадий транспорта водорода, говорящим о безальтернативности экстенсивного увеличения развитости и удельной площади поверхности палладиевых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-235001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vielstich W.* Brennstoffelemente. Moderne Verfahren zur elektrochemischen Energlegewfnming. // Weinheim: Verlag Chemie (1965).

2. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M. et. al.*// Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 26. P. 13310.

****

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОПОТЕНЦИАЛЬНОГО МЕТОДА НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Роберов И.Г.[1], Шкатов П.Н.[1], Грама В.С.[1], Иванов В.О.[1], Кузуб И.Г.[2]

[1]Государственный научно-исследовательский институт авиационных систем, Москва, Россия

[2]МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

roberov@yandex.ru

APPLICATION OF ELECTROPOTENTIAL METHOD OF NON-DESTRUCTIVE TESTING FOR DIAGNOSTICS TECHNICAL CONDITION OF STRUCTURAL MATERIALS

Современное развитие промышленности ставит задачу разработки и применения эффективных технологий контроля технического состояния элементов конструкций сложных систем в процессе эксплуатации [1]. Для диагностики технического состояния конструкционных материалов необходимо установить взаимосвязь между механическими характеристиками металла (степенью усталости, уровнем механических напряжений, степенью деформации) и регистрируемыми соответствующими методами неразрушающего контроля структурно-чувствительными свойствами металла. Одним из таких свойств, позволяющим в перспективе осуществлять контроль механических характеристик материала при силовом воздействии на него, является удельное электрическое сопротивление (или обратная ей величина – электропроводность). Мониторинг значений электросопротивления, как структурно-чувствительного свойства конструкционных материалов, в процессе эксплуатации позволит реализовать контроль изменений в структуре материала, что, в свою очередь, обеспечит возможность контролировать техническое состояние изделия.

В настоящей работе проведено исследование применения электропотенциального неразрушающего метода контроля [2] с целью определения механических характеристик металлических образцов стали 30ХГСА в процессе статического растяжения. Показана возможность определения прочностных свойств материала на основе измерения его электрического сопротивления, а также показана возможность установления корреляционных связей между ними.

Для проведения испытаний была использована специально разработанная конструкция испытательных образцов [3], которая предполагает возможность осуществления электрической изоляции зажимов испытательной установки и наличие отверстий для подключения токовой цепи в зоне образца, не подвергающейся деформации при растяжении. Также при проведении испытаний реализуется метод размещения токовых электродов [3], позволяющий обеспечить равномерное распределение плотности тока по поперечному сечению образца в его рабочей части, что дает возможность измерять разность потенциалов по длине образца, размещая потенциальный электрод в любой точке пересечения его поверхности с плоскостью поперечного сечения.

По результатам испытаний был построен график относительного изменения удельного электросопротивления ($\Delta\rho/\rho$) и соответствующая ему деформационная кривая образца (рис. 1). На графике отмечены точки предела пропорциональности ($\sigma_{пц}$) и текучести ($\sigma_{0,2}$) и соответствующие им значения удельного электросопротивления.

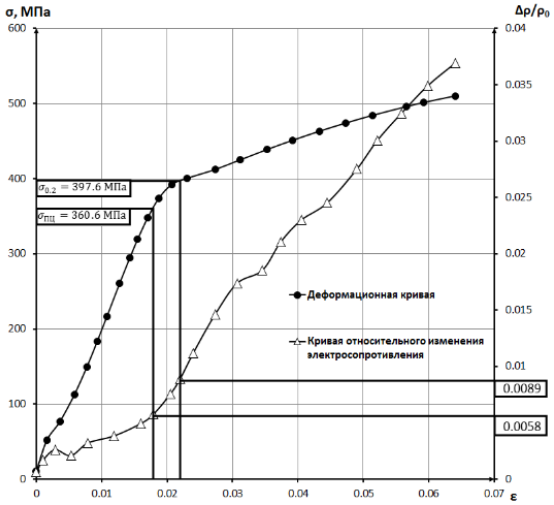


Рисунок 3 – Диаграмма растяжения и график относительного изменения удельного электросопротивления образца стали 30ХГСА

Кривая зависимости относительного изменения удельного электросопротивления от относительной деформации (ε) образца стали 30ХГСА была аппроксимирована кусочно-линейной функцией, на основании которой строились градуировочные кривые зависимости относительной деформации $\varepsilon = f(\frac{\Delta\rho}{\rho})$ и условного напряжения $\sigma = f(\frac{\Delta\rho}{\rho})$ от значений относительного изменения удельного электросопротивления, в дальнейшем представленные в виде кусочно-линейных функций:

$$\varepsilon = \begin{cases} 4\frac{\Delta\rho}{\rho} - 0.0048 \text{ при } 0 \le \frac{\Delta\rho}{\rho} \le 0.0047 \\ 1.5065\frac{\Delta\rho}{\rho} + 0.00693 \text{ при } \frac{\Delta\rho}{\rho} > 0.0047 \end{cases}; \quad (1)$$

$$\sigma = \begin{cases} 76220\frac{\Delta\rho}{\rho} - 80.787 \text{ при } 0 \le \frac{\Delta\rho}{\rho} \le 0.0051 \\ 21987\frac{\Delta\rho}{\rho} + 194.45 \text{ при } 0.0051 < \frac{\Delta\rho}{\rho} \le 0.0092 \\ 4222.5\frac{\Delta\rho}{\rho} + 357.68 \text{ при } \frac{\Delta\rho}{\rho} > 0.0092 \end{cases}. \quad (2)$$

С использованием полученных зависимостей (1) и (2), а также с помощью значений относительного изменения удельного электросопротивления была построена расчётная деформационная кривая образца. На рис.2 представлена указанная деформационная кривая, которая соответствует экспериментальной деформационной кривой, полученной при механических испытаниях образца на растяжении.

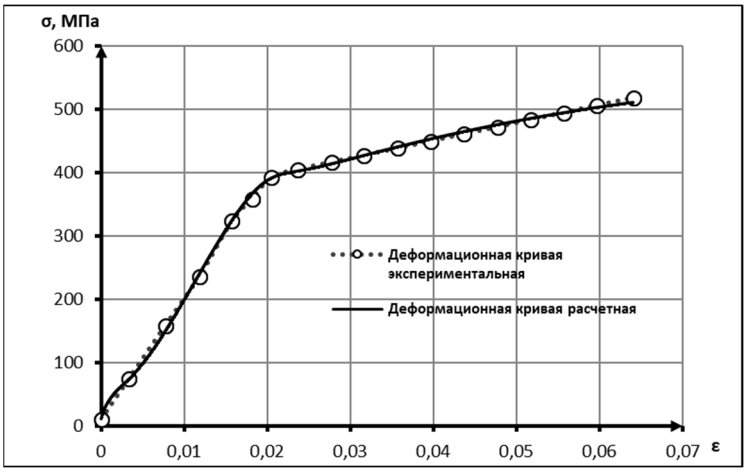


Рисунок 4 – Экспериментальная деформационная кривая, полученная в процессе испытания на растяжение, и расчетная деформационная кривая, полученная на основании изменения значений электросопротивления образца

Таким образом, корреляционные зависимости, полученные по результатам измерений изменения удельного электросопротивления образца стали 30ХГСА, дают возможность построить расчетную деформационную кривую, практически не отличающуюся от кривой, полученной при механических испытаниях. Это означает, что на основе прямого измерения электросопротивления возможно определить стадию деформации, на которой находится испытываемый образец в процессе статического нагружения, и реализовать диагностику технического состояния конструкционного материала изделия в процессе эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роберов И.Г., Фигуровский Д.К., Шкатов П.Н., Грама В.С., Иванов В.О.* // Заготовительные производства в машиностроении. 2020. Т. 18. № 1. С. 40.

2. Способ измерения удельного электрического сопротивления металлического образца в процессе его растяжения: пат. 2690972 Рос. Федерация: МПК G01N 27/02 G01R27/02 / *Шкатов П.Н., Грама В.С., Киселев М.А., РоберовИ.Г., Морошкин Я.В., Чекин А.Ю., Фигуровский Д.К., Кузуб И.Г.*; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГосНИИАС» - №2018132108; заявл. 07.09.2018, опубл. 07.06.2019, Бюл. № 16. – 14с.

3. Плоский металлический образец для механических испытаний: пат. 2687892 Рос. Федерация: МПК G01N 1/28 / *Шкатов П.Н., Грама В.С., Киселев М.А., РоберовИ.Г., Морошкин Я.В., Фигуровский Д.К., Чекин А.Ю., Захаров М.А.*; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГосНИИАС» - №2018132106; заявл. 07.09.2018, опубл. 16.05.2019, Бюл. № 14. – 10с.

****

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ВИХРЕТОКОВЫМ МЕТОДОМ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

Роберов И.Г.[1], Шкатов П.Н.[1], Грама В.С.[1], Иванов В.О.[1], Дидин Г.А.[2], Матвеев Д.Б.[1]

[1]Государственный научно-исследовательский институт авиационных систем, Москва, Россия

[2]«ГлавДиагностика», Москва, Россия

roberov@yandex.ru

EVALUATION OF TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS AND OPERATIONAL CAPABILITIES OF STRUCTURAL MATERIALS BY METHODS OF NON-DESTRUCTIVE TESTING

В настоящее время, в связи с успехами в развитии новых технологий, к современным техническим системам предъявляют всё более высокие требования по производительности, масштабируемости, безопасности и долговечности. Эти требования предопределяют важную роль оценки состояния систем – их надежность. Высокий уровень надежности эксплуатируемых технических систем обеспечивает минимизацию человеческих и материальных потерь в случае непредвиденных отказов техники и, в общем, может являться важным направлением повышения эффективности использования таких систем. За универсальную единицу измерения продолжительности надёжного и эффективного эксплуатирования технических объектов можно принять значение их остаточного ресурса.

Проблема определения остаточного ресурса ответственных элементов конструкций весьма актуальна, и при ее решении появляется возможность использовать принцип эксплуатации конструкций не по назначенному, а по реальному техническому состоянию. Такой подход обеспечивает высокую безопасность в процессе эксплуатации, а также увеличивает экономические показатели за счет предупреждения возможных отказов, оптимизации режимов эксплуатации и графика проведения ремонтных работ [1-3]. При эксплуатации по техническому состоянию решение о фактическом остаточном ресурсе конструкции и, соответственно, о времени ремонта или замены, может приниматься на основе комплексного контроля параметров напряженно-деформированного состояния (НДС), прочностных характеристик и структурного состояния материала контролируемого объекта. Степень деформации кристаллического материала, которая оказывает большое влияние на эксплуатационные свойства, является одним из таких параметров. Важный аспект контроля данного параметра состоит в том, что эксплуатация деталей ответственного назначения в наиболее типичных случаях не допускает их пластической макродеформации (искажения размеров), что, в свою очередь, обуславливает задачу прогнозирования вероятности перехода материала детали из упругого состояния в пластическое. Контроль и прогнозирование процесса упругопластического перехода позволяет повысить безопасность эксплуатации, в том числе, за счет предотвращения развития процесса пластического деформирования конструкции.

Предлагаемая методика контроля и прогнозирования перехода металлического материала конструкций из упругого состояния в пластическое (упругопластический переход) осуществляется на основе оценки и экстраполяции данных изменения структурно-чувствительных параметров материала в условиях НДС. Как известно [4], существуют корреляционные связи электромагнитных характеристик (магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления) и степени деформации материала, определяющие, в том числе, переход из упругой в пластическую область деформации. Для надежной регистрации изменения соответствующих электромагнитных характеристик материала целесообразно использовать вихретоковый метод [5].

Целью выполненных исследований являлось определение параметров вихретокового сигнала, наиболее пригодных для регистрации соответствующих изменений технического состояния металлических конструкционных материалов в процессе силового деформационного воздействия. В качестве материала исследования использовались образцы стали 30ХГСА, которые подвергались

механическим испытаниям на статическое одноосное растяжение. Механические испытания проводились с помощью испытательной установки УТС 101-50. В процессе испытаний регистрировали изменения квадратурных составляющих вихретокового сигнала, по которым вычислялись его амплитуда и фаза. Проведенный анализ показал целесообразность выбора в качестве информативного параметра изменение фазы (Δφ) вихретокового сигнала. Прием и первичная обработка вихретоковых сигналов производилась измерительным модулем "Зенит" ВД-1401.

Зависимости, полученные при испытаниях, показали возможность надежного определения предела пропорциональности ($\sigma_{пц}$) и условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$) по измеренным значениям Δφ. На рис. 1 представлен пример полученной в ходе испытаний совмещенной диаграммы зависимости Δφ и условного напряжения (σ) от относительной деформации (ε) образца стали 30ХГСА. На полученной диаграмме отмечены точки $\sigma_{пц}$, $\sigma_{0.2}$ и соответствующие им значения Δφ.

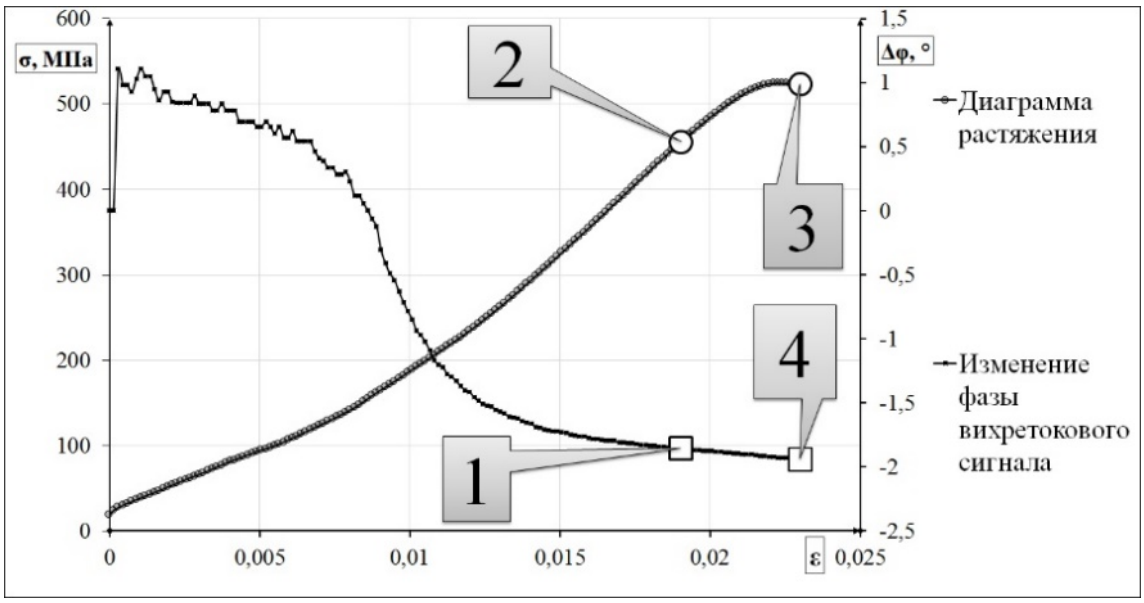


Рисунок 1 – Деформационная кривая, совмещенная с графиком изменения фазы вихретокового сигнала: 1 – значение Δφ при $\sigma_{пц}$ (ε = 0,019; Δφ = -1,84531°); 2 – предел пропорциональности $\sigma_{пц}$ (ε = 0,019; σ = 455,35 МПа); 3 – предел текучести $\sigma_{0,2}$ (ε = 0,023; σ = 523,23 МПа); 4 – значение Δφ при $\sigma_{0,2}$ (ε = 0,023; Δφ = -1,9312°)

В результате проведенных испытаний было отмечено, что предел пропорциональности, как и предел текучести, для каждого образца достигается при примерно одинаковых значениях Δφ. Экспериментально были получены средние критериальные значения, при превышении которых материал переходит из упругой деформации в пластическую – происходит упругопластический переход. Так, достижение испытываемыми образцами стали 30ХГСА предела пропорциональности соответствует среднему значению фазы вихретокового сигнала $\Delta\varphi_{ср}(\sigma_{пц}) = -1{,}85°$. Достижение предела текучести образцами стали 30ХГСА происходит при средних значениях фазы вихретокового сигнала $\Delta\varphi_{ср}(\sigma_{0,2}) = -1{,}93°$. В связи с этим следует отметить, что при значениях $\Delta\varphi > \Delta\varphi_{ср}(\sigma_{пц})$ материал деформируется на участке упругости диаграммы растяжения, при значениях $\Delta\varphi_{ср}(\sigma_{0,2}) < \Delta\varphi < \Delta\varphi_{ср}(\sigma_{пц})$ материал деформируется на участке упругопластической деформации, а при значениях $\Delta\varphi < \Delta\varphi_{ср}(\sigma_{0,2})$ материал начинает деформироваться на участке упрочнения (зона пластической деформации) соответственно.

Полученные критериальные значения фазы вихретокового сигнала позволяют оценить, на какой стадии деформирования находится образец в процессе статических нагрузок на материал. Таким образом, осуществляя мониторинг изменений значений фазы вихретокового сигнала, можно контролировать изменение электромагнитных характеристик и степени деформации конструкционного материала, определяющие его техническое состояние, в том числе, переход из упругой в пластическую область деформации. Это позволяет оценивать реальное техническое состояние материала в процессе эксплуатации и прогнозировать его остаточный ресурс по тенденции изменения фазы вихретокового сигнала в условиях преддефектного состояния материала, т.е. в условиях сохранения уровня прочностных характеристик, обеспечивающих надежную эксплуатацию металлических конструкций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болотин В.В.* Прогнозирование ресурса машин и конструкций. М.: Машиностроение, 1984. 312 с.

2. Авиационные системы. Экспресс-информация. №8 М.: ГосНИИАС. 2018.

3. *Роберов И.Г., Фигуровский Д.К., Киселев М.А., Грама В.С., Матвеев Д.Б., Иванов В.О.* // Заготовительные производства в машиностроении. 2020. Т. 18. № 4. С. 178. DOI: 10.36652/1684-1107-2020-18-4-178-181

4. *Роберов И.Г., Фигуровский Д.К., Шкатов П.Н., Грама В.С., Иванов В.О.* // Заготовительные производства в машиностроении. 2020. Т. 18. № 1. С. 40.

5. *Федосенко Ю.К., Шкатов П.Н., Ефимов А.Г.* Вихретоковый контроль. М.: Издательский дом «Спектр». 2014. 240 с.

****

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ В СХЕМЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ ЛЮТЕЦИЯ И ЦЕРИЯ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ-СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Юрасова О.В., Самиева Д.А., Кошель Е.С., Межевая Л.Ю.

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

dinara-samieva@mail.ru

TECHNOLOGICAL AND ANALYTICAL SOLUTIONS IN PRODUCTION OF HIGH-PURE OXIDES OF LUTECIUM AND CERIUM FOR SCINTILLATION CRYSTALS

Yurasova O.V., Samieva D.A., Koshel E.S., Mezhevaya L.Yu.

This paper presents the schemes for the production as well as methods of analysis of high-pure lutetium and cerium oxides for using on scintillation crystals. The quality control of the obtained oxides was analyzed by Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy and Arc Atomic Emission Spectroscopy. The purity of final oxides was more than 99.995%.

На сегодняшний день для раннего выявления раковых клеток наиболее эффективным методом является позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ). Чтобы получить качественные снимки в детектирующих устройствах используют кристаллы-сцинтилляторы на основе высокочистых оксидов редкоземельных металлов (РЗМ), в частности оксида лютеция с добавлением оксида церия (ЛСО). Для синтеза ЛСО сцинтилляторов необходима шихта с содержанием оксидов: Lu_2O_3 – 99,999% и CeO_2 - 999,995%. Сложность задачи заключается в том, что оба оксида относятся к близким по свойствам редкоземельным металлам, находящимся в сырье совместно и в сочетании с другими элементами. Поэтому технические и аналитические методы решения данной проблемы являются актуальными.

Аналитический контроль химической чистоты материалов проводили с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой и дугового атомно-эмиссионного методов анализа.

Для получения оксида церия использовали карбонаты РЗМ Соликамского завода, содержащие в составе до 54 % церия. Сырье растворяли в азотной кислоте. Далее окисляли церий электрохимическим методом до четырехвалентного состояния. При этом, переход Ce^{3+} в Ce^{4+} составил ~ 99%, качественный состав раствора не менялся. Для удаления редкоземельных примесей применили экстракционный метод с использованием три-n-бутилфосфата в качестве экстрагента. Разработанные режимы экстракции проверили на экстракционном центробежном каскаде [1]. Количество ступеней и работу экстракционного каскада рассчитали по созданной методике [2]. После выхода каскада на равновесие растворы реэкстракта собрали. Затем, для удаления растворенной органики и нередкоземельных примесей выполнили сорбционную очистку на угле БАУ. Из очищенного раствора церия выделили оксалат. Материал высушили, прокалили до оксида при температуре 850°С и проанализировали на содержание примесей. Чистота образца CeO_2 составила более 99.995 % по сумме РЗМ.

Исходным сырьем для получения высокочистого оксида лютеция был его оксид с содержанием основного вещества 98-99%. Материал растворяли в соляной кислоте. Для глубокой очистки оксида лютеция применили экстракционный метод. В качестве экстрагента использовали Aliquat 336. Разработанные решения проверили экспериментально на лабораторном экстракционном каскаде,

организованном в делительных воронках. Расчеты режима работы каскада и количества ступеней выполнили по разработанной методике по линии Lu/Yb [2]. Растворы реэкстракта лютеция собрали и пропустили через сорбционные колонны с углем БАУ. Из очищенного раствора осадили оксалат лютеция, отделили его фильтрацией, высушили и прокалили при температуре 900°С. Готовый оксид проанализировали на содержание примесей. Чистота полученного образца Lu_2O_3 составила 99.999 % по сумме РЗМ.

Таким образом, предложенные технологические и аналитические решения обеспечивают получение высокочистых Lu_2O_3 и CeO_2 и надежный контроль их качества, что позволяет применять полученные материалы для синтеза кристаллов-сцинтилляторов для детектирующих устройств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юрасова О. В., Харламова Т. А., Гасанов А. А., др.* Технология оксида церия (IV) из концентратов редкоземельных металлов сочетанием методов электрохимического окисления и экстракции// Цветные металлы. № 3. 2016 г. С. 42-49.

2. *Гасанов А.А, Апанасенко В.В. и др.* Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel // Цветные металлы. 2016. № 5. С. 44-49.

****

ФОРМИРОВАНИЕ ОБРАТИМОГО ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В БЫСТРОРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ TiNiCu С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Севрюков О.Н., Шеляков А.В., Ситников Н.Н., Бородако К.А.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

sevr54@mail.ru

FORMATION OF TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT IN RAPIDLY QUENCHED TiNiCu ALLOYS WITH HIGH COPPER CONTENT

Sevryukov O.N., Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Borodako K.A.

The effect of martensitic deformation on the two-way shape memory effect (TWSME) in alloys of the quasi-binary TiNi–TiCu system with a copper content of 25–40 at.% produced by planar flow casting technique at a melt cooling rate of 10^6 K/s in the form of ribbons 30–50 μm thick in an amorphous state was studied. The alloys were crystallized by isothermal annealing with a variable duration of 100–300 s and using a single current pulse with a duration of 10 ms. It was shown that relatively small bending strains (1.5–3%) cause the appearance of the TWSME in TiNiCu alloys. It was found that an increase in the copper content leads to a significant decrease in the TWSME value, while a decrease in the heat treatment time leads to an increase in reversible deformation, which reaches a maximum value of 2.35% in the alloy with 25 at. % Cu subjected to high-speed electropulse treatment.

Квазибинарные сплавы системы TiNi–TiCu обладают не только высокими параметрами эффекта памяти формы (ЭПФ), но и привлекают внимание возможностью значительно уменьшить температурный гистерезис в сравнении с бинарным сплавом TiNi, что особенно важно для применения в устройствах циклического действия, особенно в области микромеханики (МЭМС). В таких применениях используется обратимое изменение формы сплавов с ЭПФ в цикле нагрев-охлаждение, т.е. проявление свойства обратимого ЭПФ (ОЭПФ). Несмотря на то, что ОЭПФ не является свойством, присущим сплавам с памятью формы, он может быть получен с помощью специальной термомеханической обработки (тренировки), однако ОЭПФ может быть реализован и без тренировки – при деформации материала в мартенситном состоянии. В настоящей работе исследован ОЭПФ, реализуемый в сплавах TiNiCu с высоким содержанием меди, подвергнутых деформации изгиба в мартенситном состоянии.

В качестве объекта исследований были выбраны ленты толщиной 30–50 мкм из сплавов квазибинарной системы TiNi–TiCu с содержанием меди 25-40 ат. %, полученных методом планарного литья при скорости охлаждения расплава 10^6 К/с в аморфном состоянии. Последующий перевод аморфных лент в полностью кристаллическое состояние обеспечивали двумя способами: отжигом на воздухе при 500 °С в течение 100–300 с или пропусканием через образец короткого (длительностью 10 мс) импульса электрического тока.

Величину ОЭПФ при изгибной деформации образцов сплавов оценивали в соответствии с методикой, предложенной в работе. Показано, что мартенситная деформация является эффективным

способом формирования ОЭПФ в быстрозакаленных сплавах квазибинарной системы TiNi–TiCu. Относительно небольшие изгибные деформации (1.5–3%) сплавов в мартенситном состоянии вызывают образование дефектов и дислокаций, которые создают ориентированное поле внутренних напряжений, ответственных за проявление ОЭПФ.

С увеличением деформации мартенсита обратимая деформация в интервале мартенситного превращения увеличивается, достигая максимального значения 2.35% в сплаве с 25 ат. % Cu. При этом повышение содержания меди приводит к значительному снижению величины ОЭПФ, что связано с формированием хрупкой фазы TiCu.

Уменьшение длительности изотермической кристаллизации аморфных быстрозакаленных сплавов TiNiCu с 300 до 100 с вызывает некоторое увеличение обратимой деформации, за исключением сплава с 40 ат. % Cu, в котором после изотермического отжига ОЭПФ не наблюдается. Радикальное уменьшение времени кристаллизации до 10 мс в случае электроимпульсной термообработки, способствующей подавлению образования хрупкой фазы TiCu, позволяет получить ОЭПФ не только в сплаве с 35 ат. % Cu (до 0.71%), но и в сплаве с 40 ат. % Cu (до 0.31%).

Возможность легкого наведения ОЭПФ в тонких лентах из быстрозакаленных сплавов системы TiNi–TiCu может быть использована для создания микромеханических устройств (например, микропинцетов для захвата и перемещения микрообъектов), востребованных в микроэлектронике, робототехнике, микробиологии.

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект №19-12-00327).

****

ХИМИЧЕСКОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПОРИСТОЙ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРОПИТКОЙ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

Соловьева Л.А.[1], Антонова Е.С.[1], Голубева Н.А.[1], Ершова Н.И.[1], Рыжова О.Г.[2], Щербакова Г.И.[2]

[1]Государственный научный центр РФ ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина, Обнинск, Россия

[2] Государственный научный центр РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия

nagolub@yandex.ru, lisachenkomg@technologiya.ru

CHEMICAL REINFORCEMENT OF POROUS SIC CERAMIC BY IMPREGNATION WITH PRE-CERAMIC POLYMERS

Solovjova L.A., Antonova E.C., Golubeva N.A, Ershova N.I., Ryzhova O.G., Sherbakova G.I.

The present work contains the results of the research on the elaboration of the technology of chemical reinforcement and compacting of sintered silicon carbide blanks by liquid-phase impregnation with preceramic polymers and their subsequent pyrolysis, research on the physical and mechanical properties, structure and phase composition of the ceramic materials obtained.

Керамические материалы на основе карбида кремния широко применяются как конструкционные для многих областей техники из-за высокой прочности и твердости, хорошей стойкости к окислению и сопротивлению термическому удару, а также возможности сохранения уровня механических свойств при высоких температурах. Для высокотемпературного применения наибольший интерес представляет карбид кремния, полученный твердофазным спеканием.

Твердофазное спекание карбида кремния чрезвычайно затруднено, т.к. частицы карбида кремния представляют собой, как правило, монокристаллические образования с низкой концентрацией дефектов. Наличие направленных ковалентных связей и высокая энергия решетки карбида кремния в еще большей степени препятствует процессам, ответственным за ход спекания. Поэтому материалы, получаемые твердофазным спеканием, имеют, как правило, остаточную пористость и более низкую стойкость к окислению.

Уплотнить спеченный материал можно методом химического осаждения керамики из газовой фазы или жидкофазной пропиткой предкерамическим полимером с дальнейшим пиролизом (PIP).

В настоящей работе приводятся результаты исследований по отработке технологии химического упрочнения и уплотнения спеченных заготовок из карбида кремния методом пропитки предкерамическими полимерами с их последующим пиролизом, исследования физико-механических характеристик, структуры и фазового состава полученных керамических материалов.

Для получения керамических заготовок в работе использовали порошок карбида кремния зеленого марки 64С производства АО «Волжский абразивный завод» зернистостью 20 мкм. Порошок SiC измельчали в шаровой мельнице до размера 1-3 мкм. Образцы 10х10х70 мм формовали методом термопластичного литья под давлением, в качестве связующего использовали воскопарафиновую смесь в количестве 11-12%. После удаления временного связующего образцы спекали в вакуумной печи с графитовыми нагревателями при температуре 2050-2100°С в среде азота с выдержкой 2 часа при максимальной температуре. Плотность заготовок после спекания составила 2,35 г/см^3, пористость 35%, прочность при статическом изгибе при комнатной температуре на уровне 110-120 МПа.

Отработку технологии химического упрочнения спеченной заготовки вели по двум направлениям: пропитка поликарбосиланом - ПКС-м и полисилазаном - ПС-11. Применяли предкерамические полимеры разработки и производства АО «ГНИИХТЭОС». Для уплотнения и закрытия избыточной пористости предварительно спеченные образцы карбида кремния пропитывали в вакуумной установке. Далее образцы сушили и проводили отверждение кремнийорганических соединений при температуре 250°С в сушильном шкафу. На отвержденных образцах измеряли массу и анализировали привес и эффективность пропитки. Пропитку продолжали до полного закрытия пористости. Далее образцы подвергали термообработке в среде азота при температуре 1450°С, пропитывали в этилсиликате и термообрабатывали при температуре 750°С с целью образования защитной оксидной пленки. Максимальный привес 23 % масс. был достигнут за 5 пропиток. Исследования микроструктуры полученных материалов показали, что с увеличение числа пропиток увеличивается количество межзеренной фазы. Межзеренное пространство заполняется фазой нитевидной морфологии, которая представляет собой карбид кремния, в случае пропитки поликарбосиланом, и скоплениями частиц округлой морфологии – нитрид кремния, при пропитке полисилазаном.

Плотность и прочность при статическом изгибе при комнатной температуре материалов, пропитанных поликарбосиланом составила 2,64±0,01 г/см^3 и 220±25 МПа, полисилазанами - 2,68±0,01 г/см^3 и 318±31МПа, соответственно.

****

IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОКРЫТИИ ZrMoSiB ПРИ НАГРЕВЕ ДО 1000℃

Сытченко А.Д.[1], Логинов П.А.[1], Орехов А.С.[1,2], Кирюханцев-Корнеев Ф.В.[1]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

[2]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

alina-sytchenko@yandex.ru

IN-SITU STUDY OF STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS IN ZrMoSiB COATING WITH HEATING UP TO 1000℃

В семействе ультравысокотемпературной керамики диборид циркония ZrB_2 привлекает большое внимание благодаря высокой температуре плавления 3245℃, хорошей твердости на уровне 23 ГПа и термостойкости до 1100°С [1]. Однако при температуре выше 1100°С покрытие окисляется в результате улетучивания образовавшегося B_2O_3. Для повышения жаростойкости и прочности защитных слоев покрытие ZrB_2 легируют кремнийсодержащими соединениями (SiC, $TaSi_2$, $MoSi_2$ и др.), при окислении которых образуется стабильный оксид SiO_2 [2,3]. Сравнительное исследование покрытий на основе ZrB_2 показало, что легирование $MoSi_2$ увеличивает стойкость к окислению в ~3 раза по сравнению с добавкой SiC [4]. Целью настоящего исследование являлось получение жаростойких покрытий ZrMoSiB, исследование микроструктуры и фазового состава при нагревании до 1000 °С непосредственно в колонне электронного микроскопа.

Магнетронное распыление мишени ZrB_2-MoSiB проводилось с помощью установки на базе откачивающей системы УВН-2М. Мощность составляла 1 кВт, сила тока и напряжение находились на уровне 2 А и 500 В. Распыление мишеней проводилось в среде Ar (99.9995%) при давлении рабочего газа 0.1-0.2 Па. Время осаждения составляло 40 мин. В качестве подложек использовались пластины из поликристаллического оксида алюминия марки ВК-100. Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и 1000 °С проводили на дифрактометре Bruker с использованием CuKα монохроматизированного излучения. Исследования in situ структурных фазовых превращений в покрытии ZrMoSiB, нагретом до 1000 °С, проводили с помощью

просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония). Фольги ПЭМ были получены травлением с помощью двух ионных пучков на системе PIPS II (Gatan, США). Элементный состав фаз был идентифицирован с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в режиме сканирующей ПЭМ с использованием держателя Gatan in situ (модель 671).

Результаты РФА показали, что покрытие при температурах 20, 200, 400, 600, 800 и 1000℃ демонстрирует пики Al_2O_3, соответствующие подложке, и пики гексагональных фаз $MoSi_2$ и ZrB_2. При увеличении температуры от 20 до 1000℃ значительного изменения в структуре покрытий не наблюдалось, размер кристаллитов $MoSi_2$ и ZrB_2 находился в пределах 13-80 и 30-80 нм соответственно. При температурах 800 и 1000℃ были найдены пики, соответствующие оксидам ZrO_2, SiO_2. Следует отметить образование пика Mo_5Si_3 при 800℃. На снимках ПЭМ также были найдены зерна ZrB_2 и $MoSi_2$. При увеличении температуры от 20 до 400℃ наблюдалось увеличение межплоскостных расстояний (d/n) $MoSi_2$ (111) от 0,229 до 0,232 нм. При дальнейшем росте температуры до 1000℃ d/n снизился до начального значения 0,229 нм. Для зерен ZrB_2, расположенных в плоскостях (100) и (001), была найдена обратная зависимость: при увеличении температуры до 800℃ наблюдалось снижение d/n на ~2%, после чего при 1000℃ d/n приблизилось к начальному значению и составило 0,294 и 0,366 нм. Таким образом, нагрев до 1000℃ непосредственно в колонне ПЭМ позволил детально исследовать эволюцию микроструктуры покрытия ZrMoSiB и выявить зависимость межплоскостного расстояния всех фаз, содержащихся в покрытии, от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117) в части нанесения покрытий и при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 0718-2020-0034) в части in-situ исследований с использованием ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E.* // J. Am. Ceram. Soc.. 2007. V. 90. P. 1347-1364

2. *Ren X., Li H., Chu Y.i, Li K., Fu Q.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 7171-7176.

3. *Wang Z., Niu Y., Hu C., Li H., Zeng Y., Zheng X., Ren M.* // J. Sun. Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 14868-14875.

4. *Niu Y., Wang H., Li H., Zheng X., Ding C.* // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 9773-9777.

****

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СТАЛЕЙ ПОСЛЕ 3D-ПЕЧАТИ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Цветкова Е.В, Базалеева К.О.

РУДН, Москва, Россия

flowersova@mail.ru

STRUCTURE OF STEELS AFTER 3D-PRINTING AND CHEMICAL-THERMAL PROCESSING

Tsvetkova E.V., Bazaleeva K.O.

The dependence of steel structural state after 3d printing on the nitriding process in a glow discharge is investigated. Nitriding of martensitic steel 25Х13Н2 manufactured by direct laser deposition results in increasing the width of diffusion layer in 2 times in comparison with steel after hardening and tempering. The distribution of microhardness over the thickness of the diffusion layer in the case of direct laser deposition is more gentle. Nitriding of austenitic steel 316L (03Х17Н14М3) after selective laser melting (SLM), SLM and quenching and in the quenched state led to the formation of uniform diffusion layer with the same thickness in all samples. It was found that porosity in objects does not effect on the diffusion layer thickness.

Прямое лазерное выращивание (ПЛВ) и селективное лазерное плавление (СЛП) являются наиболее распространенными методами аддитивных лазерных технологий, основанными на послойном синтезе объектов из порошкового материала путем его лазерной перекристаллизации. Сочетание химико-термической обработки с методами аддитивных технологий (ПЛВ, СЛП) может рассматриваться как комплексная технология, позволяющая получать сложнопрофильные детали с дополнительным поверхностным упрочнением.

Для разработки комплексной технологии проведено исследование влияния структурного состояния стали на толщину диффузионных слоев после азотирования. Сталь мартенситного класса 25Х13Н2 получали в трех различных структурных состояниях: после прямого лазерного выращивания

(P= 800 Вт, V=500 мм/мин), ПЛВ и высокого отпуска (700°С, 5 часов) и в улучшенном состоянии (закалка 1050 °С на воздухе и отпуск 700 °С, 5 ч). Сталь аустенитного класса синтезировали методом СЛП (Р = 140 Вт, V = 296 мм/с) после чего часть образцов подвергали закалке при 1070 °С и охлаждением в воде. Также путем изменения параметров процесса СЛП были получены образцы аустенитной стали с различной пористостью: 0,5%, 1% и 2%. Стали различного состава и структурного состояния азотировали в тлеющем разряде в одинаковых условиях: при температуре 540 °С, 24 ч, в качестве рабочего газа была использована смесь 5% H2 + N2, давление в установке составляло 500 Па.

Исследование диффузионных слоев в стали мартенситного класса показало, что независимо от исходной структуры в стали сформировался высокотвердый азотированный слой микротвердостью 900-1000 HV0,1, состоящий из α–твердого раствора и нитридных фаз CrN, Fe_4N и Fe_3N. В образце, полученном методом прямого лазерного выращивания и прямого лазерного выращивания с последующим отпуском, толщина азотированного слоя увеличилась соответственно в 2 и 1,75 раза по сравнению со сталью в улучшенном состоянии. Также в образце после ПЛВ зафиксировано более пологое распределение микротвердости: толщина переходного слоя составила 40 мкм, что в 2 раза больше, чем толщина переходного слоя в стали после улучшения.

В стали аустенитного класса на поверхности присутствует слой толщиной 160 мкм максимальной твердости 1050 HV, за поверхностным слоем твердость плавно падает до ее значения в основном металле. На поверхности стали во всех исследованных структурных состояниях формируется сплошной нитридный слой из γ′– и CrN фаз. Последующая за лазерной перекристаллизацией термическая обработка и пористость перекристаллизованного объекта не оказывают влияние на параметры формируемого диффузионного слоя.

****

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕТАЛЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЯХ ОСАЖДЕНИЯ МАТЕРИАЛА

Хапов А.С., Военнов А.В., Чеканов С.В.

Всероссийский научно – Исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

vniia4@vniia.ru

SORPTION PROPERTIES OF METAL FILMS AT VARIOUS TECHNOLOGICAL SOLUTIONS OF MATERIAL DEPOSITION

The influence of nano-object state of polycrystalline ti on its sorption properties has been estimated. Study shows the use of new alloys as hydrogen sorbent coatings such as multicomponent Ti-based materials with Al, V, Nb and Zr alloying elements.

Аннотация

В работе проведена оценка влияния нанообьектового состояния поликристаллического агрегата титана на его сорбционные свойства. Проведен анализ использования новых сплавов в качестве материала сорбента водорода. Рассмотрена новая линейка перспективных многокомпонентных сплавов на базе титана. В качестве сорбента водородосодержащего материала использовали различные комбинации легирующих элементов Al, V, Nb, Zr с основой сплава – титаном.

1. Введение

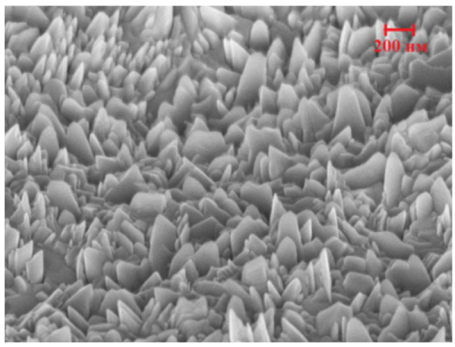
Архитектурный дизайн материалов представляет собой возможность формирования заданного структурного состояния материала [1]. В настоящее время к материалам выдвигаются все более серьезные требования по их свойствам и характеристикам.

Для получения гидридообразующих покрытий с заданными свойствами, в работе использованы методы напыления с различными физическими принципами, такие как метод электроннолучевого, магнетронного и ионного напыления. Изучены различные режимы и выбраны оптимальные варианты для поставленной цели.

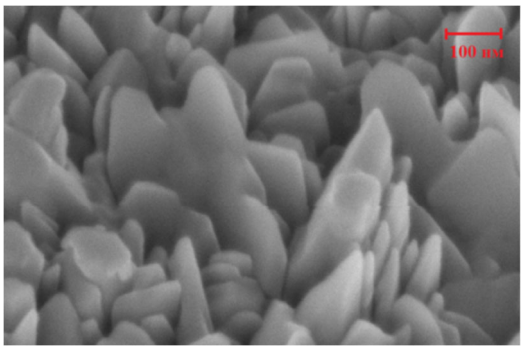
2. Эксперимент

На поверхность полированных и не полированных дисков из поли- и монокристаллического молибдена напыляли слой титана марки ВТ1–0. Одним из основных преимуществ данного метода является высокая чистота процесса напыления, без переноса примесей на наносимую пленку. В данном методе эффективно реализуется автотигельное испарение материала, поэтому он обеспечивает высокую чистоту и однородность осаждения [2].

Общий вид поверхности образца с увеличенной толщиной слоя сорбента. Граница переходной зоны имеет заметный рельеф, напоминающий ступеньку. Увеличение толщины напыленного слоя позволило более подробно изучить структуру Ti. Благодаря такой толщине, на образце замечено сильное развитие поверхности, выражающееся в образовании кристаллитов, изображенных на рисунке 1. Кристаллиты имеют "чешуйчатую" форму, то есть небольшую толщину с гораздо большими размерами в двух других измерениях.



а) x75000



б) x270000

Рисунок 1. Топологические особенности поверхности образца с напыленным слоем при разных увеличениях

Путем операции ионного травления структура титана была исследована более подробно, чем это позволяют стандартные образцы с тонким слоем сорбента. На рисунке 2 наблюдаются строго упорядоченные кристаллы (субзерна) титана, растущие от подложки.

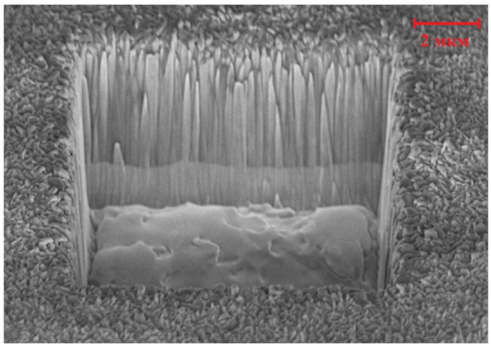
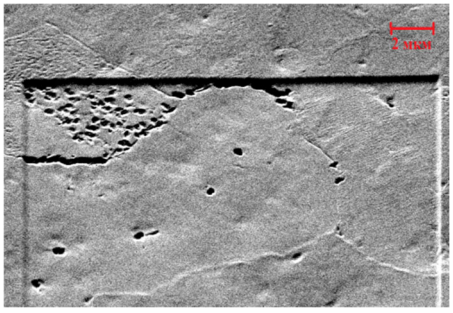


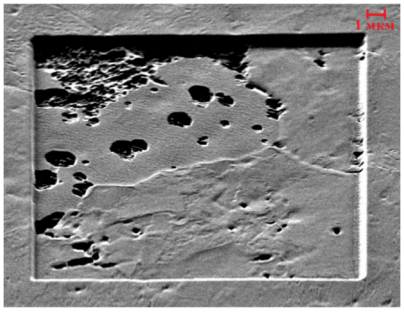
Рисунок 2. Расположение кристаллов (субзерен) титана в пленке

Данный эксперимент позволил описать структуру напыленного слоя титана, а также варьируя режимы напыления и дальнейшей термической обработки установить связь с сорбционными характеристиками

С целью дополнительного подтверждения наследования структуры проведено локальное послойное стравливание участка покрытия. На рисунке 3 (а) продемонстрирована идентичность поверхностной и внутренней структуры покрытия.



а



б

а – поверхностная структура пленки; б – внутренняя структура покрытия

Рисунок 3. Локальное ионное травление образца

Из изображения следует, что при одинаковых режимах ионного травления, кристаллиты (субзерна) материала травятся по-разному. Данный эффект может быть связан с отличающимися значениями коэффициентов распыления разноориентированных зерен. В некоторых участках процесс травления достиг подложки и зерен молибдена, а на каких-то участках еще присутствует напыленный слой титана. Дальнейшее травление позволяет визуализировать структуру подложки как показано на рисунке 3 (б), которая идентична структуре покрытия, демонстрируемой ранее.

В работе проведен качественный эксперимент по локальному распылению материала у вышеописанных образцов трёх ориентаций в фиксированных условиях травления и при одинаковых параметрах наблюдения в микроскопе с целью подтверждения гипотезы о разной скорости и величине распыления каждой из ориентаций. У образца {110} меньший выход вторичных электронов. Причиной могут быть выходы дислокаций на поверхность, которые при травлении образуют своеобразные ямки. Причем дислокаций больше всего в образце {100}, в то время как в {111} они почти не наблюдаются.

3. Выводы

В ходе выполнения работы установлено: кристаллографические плоскости имеют разные коэффициенты ионного распыления вследствие различной плотности их упаковки (~50%); плоскость {100} для данного технологического процесса является основной плоскостью выхода дислокаций; связь кристаллографической ориентации с интенсивностью выхода вторичных электронов. Установлено, что зернограничная диффузия контролирует кинетику многих микроструктурных изменений, фазовых превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. / Под общей ред. Б.А. Калина / 2 –е изд. перераб.– М.: НИЯУ МИФИ, 2012. Том 5. Материалы с заданными свойствами. / *Алымов М.И., Елманов Г.Н., Калин Б.А., Калашников А.Н., Полянский А.А., Шульга А.В.* // М.: НИЯУ МИФИ, 2012. 672 с.

2. *Глезер А.М., Фирстов С.А., Шурыгина П. А., Столяров В.Л.* Теоретическая прочность и зернограничный дизайн нанокристаллов // Доклад на 60 Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, 2018 г. Витебск.: ВГТУ. 596 с.

****

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ TiNiCu С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Шеляков А.В.[1], Ситников Н.Н.[1,2], Бородако К.А.[1], Хабибуллина И.А.[2], Дядечко А.А.[1]

[1] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва, Россия

[2] ГНЦ «Центр Келдыша», г. Москва, Россия

AVShelyakov@mephi.ru

STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF RAPIDLY QUENCHED TiNiCu ALLOYS WITH HIGH COPPER CONTENT

Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Borodako K.A., Khabibullina I.A., Dyadechko A.A.

Alloys of the quasi-binary TiNi–TiCu system with a copper content of 25–40 at.% were produced by planar flow casting technique at a melt cooling rate of 10^6 K/s in the form of ribbons 30–50 μm thick in an amorphous state. The alloy samples were subjected to dynamic crystallization using a single electric current pulse with a duration of 5 ms. Electron microscopic studies showed that in the alloys with 25-30 at.% copper, colonies of nanosized crystallites are formed mainly in the form of martensitic plates with a characteristic size of 20÷60 nm. At the same time, the alloys exhibit a one-stage phase martensitic transformation B2↔B19 in the temperature range of (55÷80)°C, as well as a pronounced shape memory effect, whose properties are largely determined by the structural parameters of the alloys.

В последнее время показана эффективность использования сплавов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), для создания устройств в различных областях техники, в частности, в микромеханике, медицине, приборостроении, энергетике [1, 2]. С целью миниатюризации устройств, создания микро- и, возможно, наноустройств на основе сплавов с ЭПФ становится актуальным получение тонкомерных микро- и нанокристаллических материалов. Сплавы квазибинарной интерметаллической системы TiNi-TiCu, полученные быстрой закалкой из жидкого состояния, являются привлекательным материалом для создания микроактюаторов благодаря узкому температурному гистерезису и относительно большой возвращаемой деформации [3].

В данной работе сплавы с содержанием меди 25÷40 ат.% были получены методом планарного литья при скорости охлаждения расплава 10^6 К/с в виде лент толщиной 30÷50 мкм в аморфном состоянии [4]. Образцы сплава подвергались динамической кристаллизации с помощью одиночного импульса электрического тока длительностью 5 мс. В соответствии с проведенными расчетами, амплитуда импульса при его заданной длительности устанавливалась таким образом, чтобы обеспечить выделение тепловой энергии, необходимой для нагрева образца до температуры кристаллизации. В процессе кристаллизации формируется метастабильная однофазная структура B2 (тип CsCl), при охлаждении претерпевающая мартенситное превращение (МП) с образованием ромбического мартенсита B19 (тип AuCd). Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что в сплавах с 25-30 ат.% меди формируются колонии наноразмерных кристаллитов преимущественно в виде мартенситных пластин с характерным размером 20÷60 нм.

Температурные интервалы МП определялись методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в циклах нагрева и охлаждения в интервале от 20°C до 100°C со скоростью 10°C/мин. Установлено, что критические температуры МП лежат в области температур (55÷80)°C.

Для исследования термомеханических свойств образцы сплавов подвергали термоциклированию под постоянной нагрузкой. Величина ЭПФ определялась по величине возвращаемой деформации при формовосстановлении образца за счет ЭПФ. В нанокристаллических сплавах с 25-30 ат.% меди наблюдается ярко выраженный ЭПФ, свойства которого в значительной степени обусловлнены структурными параметрами сплавов. При этом величина ЭПФ в динамически кристаллизованных образцах возрастает почти на 10% по сравнению с изотермически кристаллизованными сплавами такого же состава.

Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект №19-12-00327).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jani J.M., Leary M., Subic A., Gibson M.A. // Mater. Des. 2014. V. 56. P. 1078.
2. *Nespoli A., Besseghini S. et al.* // Sens. Actuator A. 2010. V. 158. 149.
3. *Morgiel J., Cesari E., Pons J. et al.* // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. P. 5319.
4. *Shelyakov A.V., Sitnikov N.N. et al.* // Thin Solid Films. 2011. V. 519. P. 5314.

****

STUDIES OF NEUTRON-PHYSICAL CHARACTERISTICS FOR FUEL ELEMENTS MADE OF A COMPOSITION (Zr, U) N

Ogarkov A.I.[1], Kovalev I.A.[1], Shokodko A.V.[1], Shevtsov S.V.[1], Ashmarin A.A.[1], Tenishev A.V.[2], Shokodko E.A.[3], Shornikov D.P.[2], Strelnikova S.S.[2], Kochanov G.P.[1], Chernyavskii A.S.[1], Solntsev K.A.[1]

[a]A. A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia
[b]National Research Nuclear University MEPhI
(Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia
[c]Moscow State University of Civil Engineering, National Research University, Moscow, Russia
aogarkov@imet.ac.ru

Preliminary studies of the neutron-physical characteristics of fuel elements made of a composition (Zr,U)N by the Monte Carlo MCU-PTR method have been carried out. Two variants of the fuel composition were considered: Zr – 10 wt. % U and Zr – 20 wt. % U. The neutron multiplication factors for an infinite medium (temperature 300 K) are calculated. The sensitivity of $\mathbf{k}_{inf}$ to the concentrations of Zr and N was estimated. For Zr – 10 wt. % U the multiplication factor is estimated for an infinite in the horizontal plane of the fuel element array at different heights of the core (without end reflectors). The system under consideration is practically homogeneous. $\mathbf{k}_{inf}$ of an infinite homogeneous medium with volume fractions (Zr,U)N – 0.429, hydrogen – 0.571 differs from the heterogeneous variant by less than 0.1% $\Delta\mathbf{k}/\mathbf{k}$.

The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00392) (IMET RAS).

****

DISTRIBUTION OF IMPURITIES IN CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM NITRIDE OBTAINED USING THE OXIDATIVE CONSTRUCTING APPROACH

Kovalev I.A.[1,2], Shevtsov S.V.[1], Vorkachev K.G.[1], Ashmarin A.A.[1], Shokodko A.V.[1,2], Ogarkov A.I.[1], Kochanov G.P.[1,2], Tenishev A.V.[2], Kazakova V.N.[2], Shornikov D.P.[2], Strelnikova S.S.[2], Shokodko E.A.[3], Chernyavskii A.S.[1,2] and Solntsev K.A.[1]

[1]A. A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia

[2]National Research Nuclear University MEPhI

(Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

[3]Moscow State University of Civil Engineering, National Research University, Moscow, Russia

aogarkov@imet.ac.ru

The localization of impurity phases in ceramics created by direct nitridation of zirconium rolled metal was established. For ceramics synthesized at temperatures above the melting point of the metal, the impurity phases are localized along grain boundaries and at macrodefects. In a composite heterostructure of the composition ZrN – (ZrN_x/***α***--solid solution of nitrogen in metal/ZrN_x) – ZrN, impurity phases are predominantly localized in an α-solid solution of nitrogen with their subsequent displacement to grain boundaries and macrodefects at the end of the nitridization process.

The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00392) (IMET RAS).

****

DEVELOPMENT OF A FUEL ELEMENT ON THE BASIS OF THE COMPOSITION (Zr,U)N FOR A HIGH-TEMPERATURE REACTOR

Kovalev I.A.[1], Shokodko A.V.[1], Shevtsov S.V.[1], Ogarkov A.I.[1], Ashmarin A.A.[1], Tenishev A.V.[2], Shokodko E.A.[3], Shornikov D.P.[2], Strelnikova S.S.[2], Kochanov G.P.[1], Chernyavskii A.S.[1], Solntsev K.A.[1]

[1]A. A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russia

[2]National Research Nuclear University MEPhI

(Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

[3]Moscow State University of Civil Engineering, National Research University, Moscow, Russia

aogarkov@imet.ac.ru

In order to create (Zr,U)N nitride fuel for the first time by direct nitridation of the Zr – 5; 10 % wt. U alloy at 2 400°C, using the approach of the oxidative constructing, reproducing the shape of the original metal billet ceramics was obtained. In the process of high-temperature nitridation of the alloy, a decrease in the uranium content in the near-surface layer occurs with its simultaneous concentration in the unreacted metal phase, in which the formation of three-dimensional defects (cavity) is possible. After the process of complete nitridation of the alloy is completed and it is heated at a synthesis temperature in a nitrogen atmosphere, the collective recrystallization of zirconium nitride occurs, as well as leveling of the concentration of uranium nitride from the volume of the sample to its surface proceeds.

The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00392) (IMET RAS).

****

****

СЕКЦИЯ 4
МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ: МОЛОДЫЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ НАУКЕ И ПРОИЗВОДСТВУ

****

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СПЛАВА Cu-0.6Cr-0.1Zr В ПРОЦЕССЕ ИПДК

Аксенов Д.А.[1,2], Фаизова С.Н.[3], Фаизов И.А.[3]

[1] Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

[2]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

[3] Институт проблем сверхпластичности металлов российской академии наук, Уфа, Россия

AksyonovDA@mail.ru

FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS OF THE Cu-0,6Cr-0,1Zr ALLOY IN THE PROCESS OF HPT

Известно, что интенсивная пластическая деформация изменяет кинетику протекания структурно-фазовых превращений в металлических материалах. За счет увеличения дислокационной подвижности и изменения диффузионной активности легирующих элементов, происходит существенное измельчение структуры, увеличивается плотность как точечных, так и линейных дефектов, что в свою очередь ведет к существенному упрочнению металлов и сплавов. Также установлено, что в условиях ИПД одновременно могут происходить кинетически разнонаправленные фазовые процессы.

По результатам исследования установлено, что в условиях интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) с увеличением степени накопленной деформации происходит немонотонное изменение физико-механических характеристик сплава Cu-0.6Cr-0.1Zr. Установлено, что изменения свойств обусловлены эволюцией структурно-фазового состояния медного сплава. Эволюция структуры сплава Cu-0.6Cr-0.1Zr в исходном состаренном состоянии (с низкой концентрацией твердого раствора) происходит в несколько этапов. На первом этапе происходит формирование ансамбля крупных частиц с повышенной поверхностной энергией, предрасположенных к растворению, и ансамбля мелких частиц соразмерных с критическим размером. На втором этапе в качестве доминирующего процесса выступает деформационно-индуцированное растворение мелких частиц. По мере насыщения медной матрицы атомами легирующих элементов доминирование переходит к процессу распада пересыщенного твердого раствора в условиях ИПД.

Количественный анализ мелкодисперсных частиц методом угольных реплик позволяет провести оценку диффузионной активности хрома в меди. Используя уравнение коэффициента диффузии и зная среднее расстояние между частицами и время деформации, было установлено, что коэффициент диффузии хрома в меди в процессе интенсивной пластической деформации достигает значения коэффициента диффузии хрома при 550 °C.

Таким образом, в работе установлено, что в процессе ИПДК сплава Cu-0.6Cr-0.1Zr происходит деформационно-индуцированное растворение частиц вторых фаз. Немонотонный характер изменения физико-механических свойств сплава обусловлен первоначальным этапом подготовки неравновесного состояния поверхности крупных частиц, и последующим протеканием процессов деформационно-индуцированного растворения и деформационно-стимулированного распада пересыщенного твердого раствора. Получение повышенного комплекса физико-механических (электропроводности и прочности) свойств сплава Cu-0.6Cr-0.1Zr обусловлено сложной синергией одновременно протекающих кинетически разнонаправленных процессов фазовых превращений.

****

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДЕНОВОЙ ФОЛЬГИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА СОЛЕЙ

Архипов С.П. [1], Чернышев А.А. [1,2]*, Шмыгалев А.С. [1], Аписаров А.П. [1], Исаков А.В. [1], Зайков Ю.П. [1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[2] УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

aac-vp@ihte.uran.ru

PRODUCTION OF MOLIBDENUM FOIL BY ELECTROLYSIS OF MOLTEN SALTS

Arkhipov S.P., Chernyshev A.A., Shmygalev A.S., Apisarov A.P., Isakov A.V., Zaikov Yu. P.

The preparation of cathode deposits of molybdenum in the form of thin coatings from 30 - 100 μm was studied. The effect of oxygen content on structures and the morphology of cathode deposits was studied. The ductility of cathodic bending sediments was investigated. It was established that a decrease in the oxygen content in the melt leads to a change in the growth texture and an increase in the ductility of the foils.

Разработка новых материалов и способов их конструирования, развитие медицинского материаловедения является приоритетным направлением научно-технологического развития Российской Федерации.

Перспективным радиофармпрепаратом для обеспечения медицинских технологий является технеций-99 (^{99m}Tc).

Основной промышленный путь получения технеция-99 – это бета-распад молибдена-99. ^{99}Mo присутствует в цепочке деления урана-235. Химическое извлечение молибдена из продуктов деления урана-235 сегодня самый популярный способ получения ^{99}Mo. Для этого высокообогащенный ^{235}U облучают нейтронами в ядерном реакторе и потом перерабатывают в радиохимических лабораториях. В настоящее время проводятся работы по использованию низкообогащенного урана для получения технеция-99 [1].

Следует отметить, что период полураспада ^{99m}Tc составляет около 6 часов. При этом за 6 часов необходимо провести препарат по логистической цепочке от реактора до пациента. Это делает недоступным применение медицинского подхода для многих территорий. При этом снижение эффективности отражается на возрастающем объеме дозы препарата [2].

Химическое извлечение ^{99m}Tc из ^{99}Mo возможно уже по месту лечения, однако требует работы со специальными контейнерами. Период полураспада ^{99}Mo делает возможным доставку до места в срок, однако ^{99}Mo является радиоактивным материалом и требует специальных условий хранения.

Одним из перспективных методов, лишенным временных ограничений, является получение технеция-99 бомбардировкой протонами молибдена-100 по схеме ^{100}Mo (p,2n) → ^{99m}Tc. Полученный таким способом изомер пригоден для медицинского применения. Технеций может быть наработан на месте, а предварительное хранение и перевозка исходного ^{100}Mo возможны без специальных условий, так как он является стабильным изотопом [2].

Развитие метода наработки по схеме ^{100}Mo(p,2n) → ^{99m}Tc требует разработки способов получения элементов мишеней при помощи технологий, обладающих низким процентом безвозвратных потерь и высокой экономической эффективностью. Процесс получения фольги из молибдена электролизом расплавов позволяет минимизировать безвозвратные потери.

С целью получения молибденовой фольги в качестве фонового расплава выбран хлоридный электролит, представляющий из себя эвтектическую смесь хлоридов натрия, калия и цезия. Электролизом расплава при плотности катодного тока 0,05 А/см^2 и температуре 750 ºС в течение 2 часов были получены образцы молибденовой фольги. Синтезированные образцы фольги были подвергнуты SEM анализу и анализу на пластичность. Общий вид фольги представлен на рисунке 1.

По результатам серии из пяти осаждений были получены плотные образцы молибденовой фольги толщиной 100 мкм светло-серого цвета с хорошо просматриваемой текстурой.

Основным фактором, определяющим пластичность фольг, является ориентированность зерен в осадках. При этом наибольшей пластичностью обладают молибденовые осадки, зерна которых ориентированы в пространстве по hkl = 110+100. Вместе с тем снимки (рисунок 2), полученные на электронном микроскопе, показывают, что зерна осажденных молибденовых фольг ориентированы по hkl = 111. Таким образом снижение количества кислорода в системе должно быть проведено, что бы обеспечить пластичность.

На пластичность молибденовых фольг значительное влияние оказывало содержание кислорода в них. Результаты анализа фольг на содержание кислорода, показали его наличие в значительном количестве до 0.35 мас. %. Установлено, что по мере снижения количества кислорода с 0.35 мас. % до 0.04 мас. % фольга приобретала пластичность с сохранением ориентации hkl = 111.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения фольги из молибдена электролизом расплавов CsCl–KCl–NaCl–$MoCl_3$. Сформирован баланс фактического движения молибдена в рамках процесса. На основании расчетных и экспериментальных данных установлено, что величина безвозвратных потерь составляет 1.52 %. Получены пластичные молибденовые фольги.

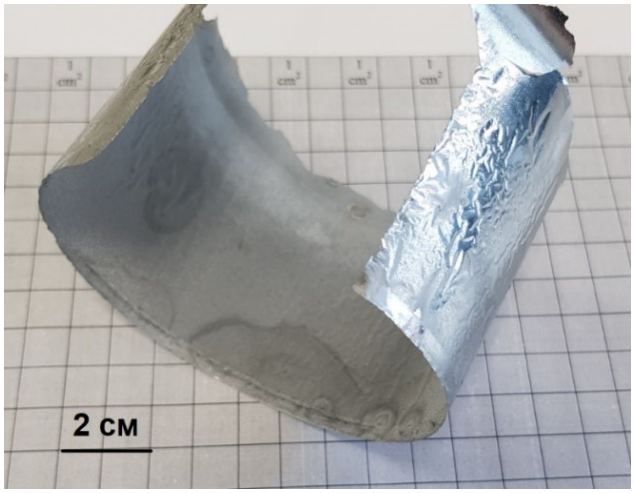


Рисунок 1 – Общий вид фольги полученной электролизом CsCl–KCl–NaCl–$MoCl_3$

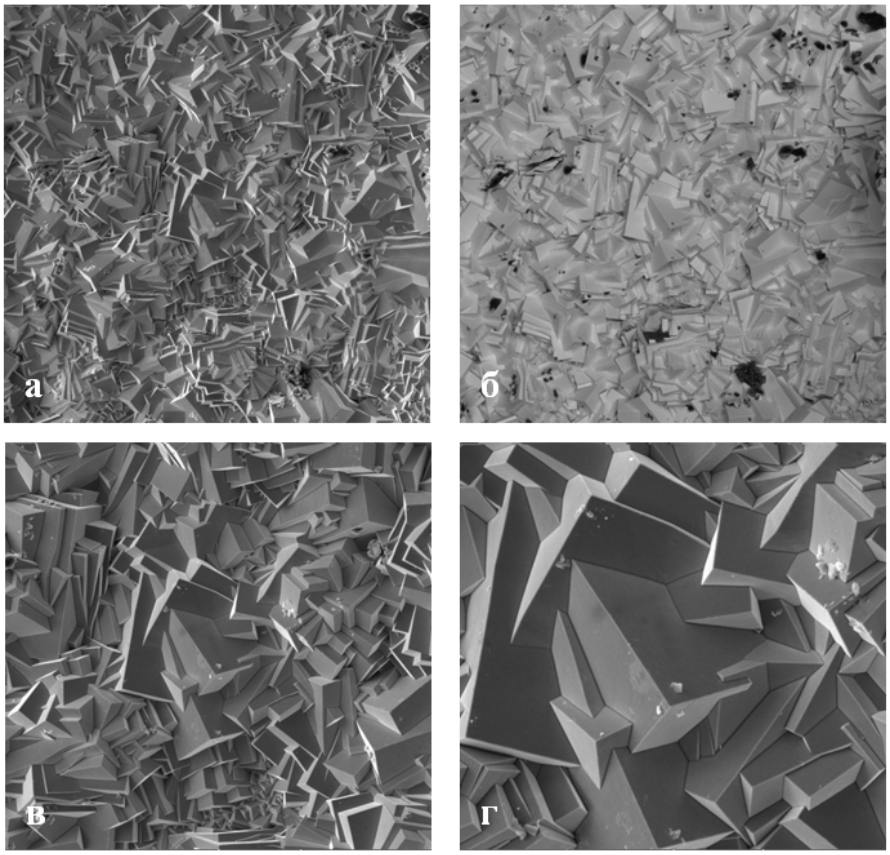


Рисунок 2 – Данные сканирующей электронной микроскопии внешней поверхности Mo фольги (111), с увеличением: а, б –1000X; в – 2000X; г – 4360X.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stolarz A., Kowalska J. A., Jasinski P., Janiak T., Samorajczyk J.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 305. P. 947–952

2. *Hanemaayer V., Benard F., Buckley K.R., Klug J., Kovacs M., Leon C., Ruth T. J., Schaffer P., Zeisler S. K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014 V. 299. P. 1007–1011

3. *Барабошкин А.Н., Таланова М.И., Салтыкова Н.А., Мартемьнова З.С., Молчанов А.М.* // Труды Ин-та электрохим. УФАН СССР. 1973. № 20. С. 65-71.

****

ОСОБЕННОСТИ ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ WC-CO

Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Терентьев А.В.
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, Россия
felix-2001@mail.ru

THE PECULIARITIES OF VACUUM SINTERING OF WC-CO NANOPOWDERS

The aim of the work was to study the sintering and preparation of hard alloys with an ultrafine-grained structure. In particular, the effect of carbon on the composition and structure of the alloy, as well as the mechanical properties. The physical-mechanical properties of alloys sintered from nanopowders significantly exceed those obtained from micron powders.

Сплавы WC-Co приобрели большое практическое значение благодаря своим превосходным свойствам в течение последних десятилетий. Цементированные карбиды имеют большое практическое значение и широко применяются благодаря комбинации их значительной прочности и износостойкости. Фаза карбида вольфрама придает сплаву высокую твердость, а также превосходную износостойкость, а связующая фаза отвечает за прочность и ударную вязкость композиционных материалов.

Одним из перспективных способов повышения физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик твердых сплавов на основе карбида вольфрама является формирование в них структуры с предельно малым размером зерен. Для достижения этой цели используются современные технологии синтеза нанопорошков и условия их компактирования, позволяющие сохранить в спеченном образце средний размер зерна на уровне, близком к размеру исходного нанопорошка.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения нанопорошков карбида вольфрама, на первой стадии которого в плазмохимическом процессе из триоксида вольфрама в присутствии углеводорода синтезируют порошки системы W-C, представляющие собой смесь фаз W, W_2C, β-WC, α-WC, C, соотношение которых в зависимости от условий может меняться, а затем в процессе восстановительного отжига в водороде («печной синтез») получают однофазные нанопорошки монокарбида вольфрама α-WC с узким фракционным составом.

Для исследования спекания и получения твердых сплавов с ультрамелкозернистой структурой готовилась композиция нанопорошков монокарбида α-WC, и кобальта, который наносился на карбидные частицы химико-металлургическим методом, а также в процессе высокоэнергетического смешения. Исследования проводились на составах с 10% Co. Исходные и полученные материалы подробно анализировались. Измерение содержания углерода и кислорода производилось с помощью прибора CS-600 Leco. Измерение удельной поверхности порошков методом БЭТ проводилось на анализаторе TriStar 3000 (Micrometrics). Спекание образцов проводилось в вакуумной печи типа СШВЭ при температурах до 1450 °C. Твердость и трещиностойкость керамик измерялись с помощью микротвердомера QnessA60+. Исследования структуры проводилось на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания при помощи весов Sartorius CPA 225D.

Исходные композиции состава WC-10Co и WC-10Co-1%Cr_3C_2 имели средний размер частиц 60 нм и 5,73 масс.%$C_{общ}$. Содержание кислорода в нанопорошках составляло 0,6% масс. и для изучения его влияния на процессы происходящие при спекании и свойства полученного материала в них был введен углерод, общее содержание которого в изучаемых образцах составляло соответственно 5,88; 5,99; 6,36 и 6,66 масс.%.

Образцы прессовались со связкой - 5% р-р ПЭГ в этиловом спирте в прессформе d=12 мм до относительной плотности ~ 0,4.

При исследовании спекания было показано, что одной из проблем не позволяющих достичь высокой плотности является газонасыщенность порошков. Быстрая усадка приводит к образованию закрытой пористости, которую не удается подавить при дальнейшем подъеме температуры и выдержке при спекании. Основная доля газов образуется при реакции углерода с кислородом в порошках при температурах 850-900 °C. Поэтому в процессе спекания была предусмотрена выдержка 0,5 часа при этой температуре. О протекании процесса судили по величине вакуума.

Спекание нанопорошков можно представить в виде последовательно протекающих механизмов: перегруппировка частиц при пониженных температурах - спекание частиц WC-Co за счет

диффузионной ползучести кобальта, интенсивность которой определяется скоростью зернограничной диффузии; спекание за счет диффузионной ползучести, скорость которой лимитируется скоростью объемной диффузии в кобальте и спекание частиц карбида вольфрама по межзеренным границам WC/WC в условиях интенсивного роста зерен.

Подробно изучена кинетика уплотнения нанопорошковых композиций и влияние начального размера частиц. При спекании в твердой фазе при низких температурах протекают сильные усадки, затем их скорость резко уменьшается. Плотность образцов спеченных из нанопорошков при температуре образования жидкофазной эвтектики – 1360 °С - менее 90%. Из-за наличия большой поверхности границ диффузионные процессы затруднены и поэтому требуется более высокая температура спекания. Это приводит к росту зерна карбида и созданию более крупнозернистой структуры. Однако введение карбидов, ингибирующих рост WC (в нашем случае 1%Cr3C2 со средним размером частиц 50 нм) позволяет сформировать субмикронную, ультрадисперсную структуру твердого сплава. Спекание при 1450 °С с выдержкой 1 час позволило достичь плотности около 99% от теоретической. Характерной особенностью системы WC-Co является образование ŋ-фаз - тройных карбидов Co_xW_yC при уменьшении в ней содержания углерода. При нагреве нанопорошков тройные карбиды образуются при температурах ниже 900 °С. Присутствие в твердых сплавах даже небольшого их количества приводит к значительному ухудшению эксплуатационных свойств материалов. Уменьшение содержания углерода в исходном материале при спекании связано с взаимодействием его с кислородом, содержание которого в нанопорошках может быть значительным (в нашем случае ~ 0,6-0,7%. Содержание свободного углерода в образцах по сравнению со стехиометрическим составом было равно 0,15; 0,26; 0,63 и 0,93%. После спекания образцы без избытка углерода содержали 10-20% ŋ-фаз, преимущественно Co_3W_3C. В образцах 1 и 2 содержание двойных карбидов было менее 5%, а в образцах 3 и 4 они отсутствовали как на поверхности, так и в объеме образцов.

Спеченные при 1450 °С без ингибиторов твердые сплавы имеют структуру с равномерным распределением карбида вольфрама с размером зерен 2-5 мкм. Присутствие ингибитора – Cr_3C_2 приводит к резкому измельчению структуры – основная масса имеет размер 0,1-0,3 мкм при наличии крупных кристаллов – 1-3 мкм.

Физико-механические свойства сплавов спеченных из нанопорошков существенно превышают таковые полученные с использованных микронных. Для сплава состава WC-10Co микротвердость Hv =18,5 ГПа, трещиностойкость 10-12 МПа·м$^{1/2}$, а для WC-10Co-1%Cr_3C_2 Hv =19,521 ГПа, трещиностойкость 8-10 МПа·м$^{1/2}$.

Таким образом, при вакуумном спекании нанопорошквых композиций WC-Co может быть обеспечено получение твердых сплавов с ультрамелкозенистой структурой (ultrafine):

- при проведении дегазации спекаемого материала в диапазоне температур 850-900 °С;
- спекании при температуре на 80-100 °С выше температуры ликвидуса;
- для предотвращения образования тройных карбидов избыток углерода в исходном порошке должен соответствовать концентрации в нем кислорода.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 19-03-00925 а).

****

РАСЧЕТ ПЛАСТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ ПРОКАТАННЫХ ЛИСТОВ МОЛИБДЕНОВОГО СПЛАВА ПО МОДЕЛИ ТЕЙЛОРА

Колянова А.С., Серебряный В.Н.

Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

sasha-kolianova@yandex.ru

PLASTIC ANISOTROPY OF ROLLED MOLYBDENUM ALLOY SHITS CALCULATION USING TAYLOR MODEL

The plastic anisotropy of thin rolled textured sheets of CM-2A molybdenum alloy were studied using the Taylor model. The simulations have been carried out for different sets of slip systems. Comparison of the calculated normal anisotropy coefficients with similar values obtained from mechanical tensile tests was made.

Знание параметров анизотропии помогает прогнозировать поведение листов материала при глубокой вытяжке [1]. В данной работе параметры анизотропии листов молибденового сплава рассчитывались по модели Тейлора пластической деформации. Полученные значения сравнивались с экспериментальными значениями, полученными из испытаний на растяжение.

Исследование проводилось на прокатанных листах толщиной 0.8 мм низколегированного молибденового сплава ЦМ-2А. Использовались листы сплава, прокатанные по двум технологиям №1 и №2, обеспечивающим различный уровень параметров пластической анизотропии.

Испытание на растяжение проводилось согласно ГОСТ 11701-84 при комнатной температуре на универсальной электромеханической машине INSTRON-3382 со скоростью деформации $3.3x10^{-4}$ c^{-1} для образцов, вырезанных под углами 0, 45 и 90º к направлению прокатки. Коэффициент анизотропии R рассчитывался по формуле (1) [2]:

$$R = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_S} \quad (1),$$

где ε_B и ε_S – деформация по ширине и толщине соответственно. Коэффициенты плоскостной анизотропии ΔR и нормальной анизотропии $\bar{R}$ определялись по следующим формулам [2]:

$$\Delta R = (R_0 - 2R_{45} + R_{90})/2 \quad (2),$$

$$\bar{R} = (R_0 + 2R_{45} + R_{90})/4 \quad (3),$$

где R_0, R_{45} и R_{90} – коэффициенты анизотропии для трех исследуемых образцов.

В рамках модели Тейлора каждое зерно в поликристалле претерпевает ту же деформацию, что и весь поликристалл. Деформация достигается скольжением по пяти независимым системам [3], причем суммарный сдвиг, называемый фактором Тейлора, должен быть минимальным для этих систем скольжения. В данной работе рассматривалось скольжение по системам типа {110}<111> и {211}<111>, характерным для молибдена [4].

Если известны текстурные коэффициенты функции распределения ориентировок (ФРО), то среднее значение фактора Тейлора для заданного параметра деформации q и угла в плоскости листа α определяется как [5]:

$$\bar{M}(q,\alpha) = \sum_{\lambda=0}^{L} \sum_{\mu=1}^{N(\lambda)} \sum_{\nu=1}^{N\prime(\lambda)} m_\lambda^{\mu\nu} C_\lambda^{\mu\nu} \frac{1}{2\lambda+1} cos\,(\alpha) \quad (5),$$

где $m_\lambda^{\mu\nu}$ – коэффициенты разложения фактора Тейлора в ряд по сферическим гармоникам, $C_\lambda^{\mu\nu}$ – коэффициенты ФРО, пределы суммирования определяются исходя из симметрии кристалла.

Параметр анизотропии R(α) определяется как

$$R(\alpha) = \frac{q_{min}(\alpha)}{1-q_{min}(\alpha)} \quad (6),$$

где $q_{min}(\alpha)$ – параметр деформации, при котором $\bar{M}(q,\alpha) = min$.

Для получения коэффициентов $C_\lambda^{\mu\nu}$ проводилось текстурное исследование методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в CoKα-излучении. ФРО, коэффициенты разложения ФРО в ряд по сферическим функциям и статистические ошибки в определении коэффициентов рассчитывались по экспериментальным неполным полюсным фигурам {110}, {200}, {211} с помощью гармонического метода гребневых оценок [6].

На рисунке 1 приведены зависимости параметра анизотропии R от угла в плоскости листа, рассчитанные с различными параметрами моделирования и полученные из испытаний на растяжение. Для обоих образцов оптимальными параметрами моделирования являются комбинации систем скольжения {110}<111>+{211}<111> с соотношениями критических напряжений сдвига $\tau_{211}/\tau_{110} = 0.5$.

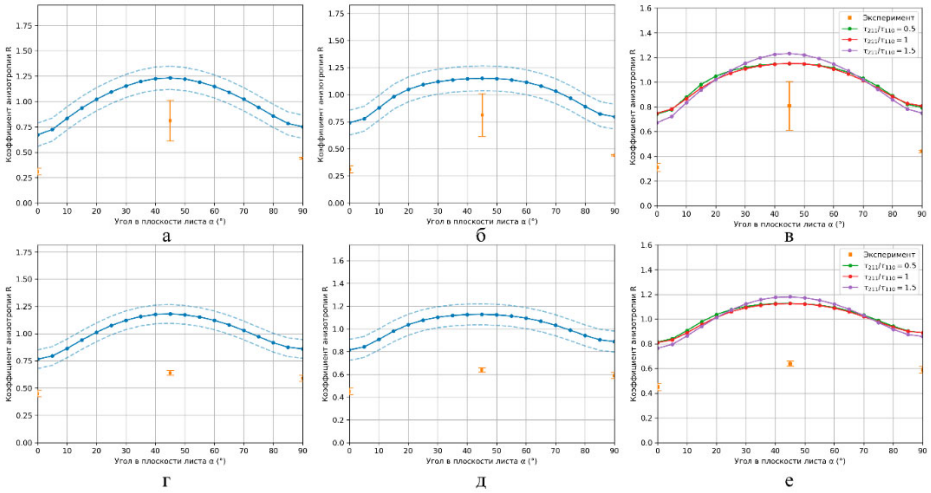


Рис.1. Графики зависимостей коэффициента анизотропии R от угла в плоскости листа для образца №1 (а-в) и образца №2 (г-е), рассчитанные для системы скольжения {110}<111> (а, г), системы скольжения {211}<111> (б, д) и комбинации систем скольжения {110}<111>+{211}<111> (в, е) для различных отношений критических напряжений сдвига: $\tau_{211}/\tau_{110} = 0.5$ (-●-), $\tau_{211}/\tau_{110} = 1$ (-●-), $\tau_{211}/\tau_{110} = 1.5$ (-●-)

В таблице 1 приведены значения параметров анизотропии, полученные по результатам испытаний на растяжение и по результатам моделирования с оптимальными параметрами.

Таблица 1. Параметры пластической анизотропии, полученные по испытаниям на растяжение и полученные моделированием с оптимальными параметрами для листов сплава ЦМ-2А толщиной 0,8 мм для двух технологий

Образец	Эксперимент		Моделирование	
	$\bar{R}$	ΔR	$\bar{R}$	ΔR
№1	0.59 ± 0.10	0.44±0.20	0.96±0.03	0.38±0.06
№2	0.58 ± 0.01	0.12 ± 0.03	1.00±0.02	0.28±0.05

Модель Тейлора позволяет качественно определить зависимость пластической анизотропии от угла в плоскости листа. Несмотря на различие в расчётных и экспериментальных значениях параметра R, для образца №1 модельный коэффициент плоскостной анизотропии ΔR довольно близок экспериментальному. Для образца №2 совпадение хуже, однако сохраняется тенденция уменьшения анизотропии, то есть модель достаточна чувствительна к текстурным данным, чтобы различить две технологии прокатки. Расчетный коэффициент нормальной анизотропии $\bar{R}$ слабо зависит от выбора системы скольжения, и отличается от экспериментального значения почти в два раза.

Таким образом, несмотря на недостатки модель Тейлора может быть использована для оценки плоскостной анизотропии молибденового сплава ЦМ-2А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Серебряный В.Н.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61. № 3. С.15.

2. *Аверкиев Ю.А., Аверкиев А.Ю.* Технология холодной штамповки. М.: Машиностроение, 1989, 304 с.

3. *Bunge H.J.* Some applications of the Taylor theory of polycrystal plasticity. Krist. Tech. V. 5. №1. 1970. P. 145. DOI 10.1002/crat.19700050112

4. *Ali D., Mushtaq N., Butt M. Z.* // J. Mater. Sci. V. 46. 2011. – pp. 3812. DOI 10.1007/s10853-011-5295-0

5. *Park N.J., Klein H., Dahlem-Klein E.* Program System: Physical Properties of Textured Materials. / Ed. Bunge H.J. Cuvillier Verlag, Göttingen, 2001, 150 p.

6. *Серебряный В.Н., Куртасов С.Ф., Литвинович М.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 4. С. 29.

****

МЕМРИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-*П*-КСИЛИЛЕНА С ВНЕДРЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Мацукатова А.Н.[1,2], Емельянов А.В.[1], Миннеханов А.А.[1]

[1]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

an.matcukatova@physics.msu.ru

POLY(P-XYLYLENE) BASED MEMRISTORS WITH EMBEDDED SILVER NANOPARTICLES

The properties of memristors, structures capable of reversible resistive switching, based on poly(p-xylylene) and poly(p-xylylene) with embedded silver nanoparticles have been studied. It was established that the incorporation of silver nanoparticles into polymer matrix significantly improves the main characteristics of memristors due to the percolation chains emergence. The resulting concentration of the electrical field sets the direction of the conducting bridge formation and suppresses the stochastic character of resistive switching, increasing its stability.

Полимерный материал поли-*п*-ксилилен (PPX) находит применение в различных областях науки и техники, например, пленки PPX используются в роли покрытий различных изделий, особенно в радиотехнике и микроэлектронике [1]. Самым распространенным методом образования тонких пленок PPX на данный момент является осаждение мономера - пара-ксилилена - из газовой фазы на подложку с его последующей самопроизвольной полимеризацией. В последнее время вырос интерес к использованию данного полимера в качестве диэлектрика с низкой диэлектрической проницаемостью. Тонкие слои PPX уже используются таким образом для создания мемристоров – устройств, имеющих

сэндвич-структуру металл/диэлектрик/металл и демонстрирующих эффект обратимого резистивного переключения (РП) [2]. Мемристоры на основе РРХ не уступают своим неорганическим аналогам по главным мемристивным характеристикам (числу стабильных циклов РП из высокоомного в низкоомное состояние и обратно, длительности хранения резистивных состояний и др.), а также обладают существенными преимуществами, такими как относительно малая стоимость и простота изготовления, гибкость и биосовместимость [3].

Для дальнейшего развития данного направления необходимо детальное изучение механизма РП мемристоров. Переключение в мемристивной структуре на основе РРХ происходит по механизму электрохимической металлизации (ЕСМ) [4]. При приложении положительного напряжения к верхнему электроду металлические ионы из него мигрируют через слой РРХ к нижнему электроду и восстанавливаются на нем, образуя проводящий мостик и переключая мемристор в низкоомное состояние. Когда к верхнему электроду прикладывается отрицательное напряжение, самая тонкая часть проводящего мостика разрушается, а часть катионов возвращается на верхний электрод, и мемристор переключается в высокоомное состояние. Так как активное изучение мемристоров на основе РРХ началось сравнительно недавно, остается много пробелов в понимании механизма их переключения, а именно взаимодействия металла и полимера в данном процессе. В рамках данного вопроса становится интересным сравнение миграции металла в чистой и нанокомпозитной полимерной матрице, изучение влияния матрицы на мемристивные характеристики. Поэтому целью данной работы стало исследование мемристоров на основе РРХ с внедренными наночастицами серебра и мемристоров на основе РРХ для сравнения. Нанокомпозитный РРХ получался совместным осаждением из газовой фазы паров мономера и атомов серебра.

Было обнаружено улучшение большинства ключевых мемристивных характеристик при внедрении металлических наночастиц в матрицу РРХ: РП происходит при меньших значениях приложенного напряжения, увеличивается количество циклов переключения при сопоставимом времени хранения высоко- и низкоомного состояний. Улучшение характеристик мемристоров может быть связано с наличием металлических наночастиц в слое РРХ, которые формируют перколяционные цепочки, концентрируют поле и задают направление образования проводящего мостика. При этом подавляется стохастический характер РП, повышается их стабильность и уменьшается напряжение, необходимое для переключений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-79-10253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Streltsov D.R, Mailyan K.A., Gusev A.V et al.* // Appl. Phys. A. 2013. V. 110. № 2. P. 413-422 DOI 10.1007/s00339-012-7220-z

2. *Ielmini D.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 063002 DOI 10.1088/0268-1242/31/6/063002

3. *Cai Y., Tan J., YeFan L. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 27. № 27. P. 275206 DOI 10.1088/0957-4484/27/27/275206

4. *Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M. et al.* // Org. Electron. 2019. V. 74. P. 89-95 DOI 10.1016/j.orgel.2019.06.052

****

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ SnO/In_2O_3

Панков С.Ю., Макагонов В.А., Жилова О.В., Каширин М.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

srgpank@mail.ru

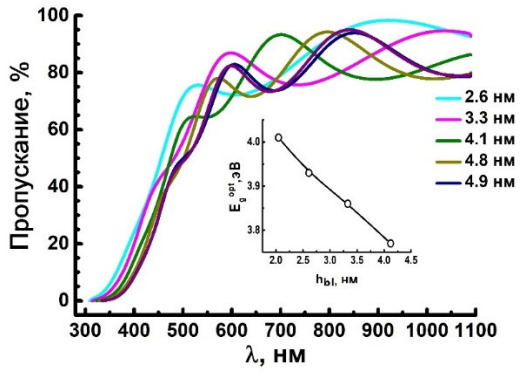
OPTICAL PROPERTIES OF THE SnO/In_2O_3 MULTILAYER SYSTEM

Многослойные тонкопленочные структуры, состоящие из оксидных полупроводниковых слоев, привлекают значительный и растущий интерес, который связан с их практическим использованием в устройствах прозрачной электроники [1].

В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств многослойной системы SnO/In_2O_3. Образцы $(SnO_2/In_2O_3)_{69}$ (где 69 – количество бислоев SnO_2/In_2O_3), были получены методом ионно-лучевого напыления, поочередным осаждением слоев SnO_2 и In_2O_3 на вращающуюся подложку [2]. Структура и фазовый состав были исследованы методами рентгеноструктурного

фазового анализа, электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопией поперечного среза. Было установлено, что образцы являются многослойными с аморфными прослойками SnO и In_2O_3. Толщина пленки изменялась в диапазоне от 180 до 340 нм, толщина бислоя SnO/In_2O_3 - от 2.0 до 4.9 нм.

Результаты исследования оптических свойств системы $(SnO_2/In_2O_3)_{69}$ показывают, что полученные образцы обладают достаточно высокой прозрачностью (более 90%) в интервале длин волн $\lambda = 400-1100$ нм (см. рисунок), которая практически не изменяется в зависимости от толщины бислоя. Для образцов была определена оптическая ширина запрещенной зоны E_g^{opt} по краю собственного поглощения (вставка на рисунке). Анализ зависимости E_g^{opt} от толщины бислоя показал линейное уменьшение E_g^{opt} с увеличением толщины бислоя от 4.0 эВ до 3.7 эВ.



Спектры пропускания для тонких пленок $(SnO_2/In_2O_3)_{69}$ с различной толщиной бислоя. На вставке приведена зависимость оптической ширины запрещенной зоны от толщины бислоя

Увеличение ширины запрещенной зоны для малых толщин по сравнению с чистыми In_2O_3 (3.8 эВ) и SnO_2 (3.6 эВ), может быть связано что может как с проявлением квантовых размерных эффектов [3], наблюдаемых в наноструктурах, так и со значительным вкладом сдвига Бурштейна - Мосса, связанного с изменением концентрации свободных носителей в зоне проводимости вырожденного полупроводника [1].

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № FZGM-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhilova O.V.* et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2019. V. 30. P.1185911867. DOI 10.1007/s10854-019-01503-w

2. *Zhilova O.V.* et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 086330. DOI 10.1088/2053-1591/ab2721

3. *Fendler J.H.* Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications. Neustadt, Wilhelm Osswald & CO, 1998, 468 p.

****

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ОЗОНУ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ (II)

Пелипенко Д.И.[1], Самойлов А.М.[1], Ивков С.А.[1], Рябцев С.В.[1], Белов М.Ю.[1], Petre Badica[2]

[1]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

[2]National Institute of Materials Physics, Magurele, Romania

pelipencko.dmitry@yandex.com

THE SENSITIVITY TOWARDS OZONE AND NONSTOICHIOMETRY OF PALLADIUM (II) OXIDE NANOCRYSTALLINE FILMS

Dmitry Pelipenko, Alexander Samoylov, Sergey Ivkov, Stanislav Ryabtsev, Maxim Belov, Petre Badica

The real method of functional parameter optimization of PdO nanocrystalline films which are promising materials for gas sensor fabrication is a control of the composition within the homogeneity region. The purpose of this work is the calculation of the homogeneity region width of PdO nanocrystalline films within the temperature range $T = 570 - 1120$ K based on XRD data in a comparison with the sensitivity toward ozone.

The calculation results have shown that the homogeneity region of PdO nanocrystalline films is characterized both the deficiency, and excess of oxygen atoms rather the stoichiometric ratio. At ozone detection by sensors based on PdO nanocrystalline films the maximum sensitivity has been found for the samples obtained by an oxidation in O_2 atmosphere at T = 870 and 1070 K. Detailed study of this phenomenon will help to establish the mechanism of ozone interaction with PdO nanocrystalline films.

Исследования функциональных свойств наноструктур на основе оксида палладия (II) показали, что эти материалы являются достаточно перспективными для создания газовых сенсоров [1]. Наноструктуры на основе PdO характеризуются высокой чувствительностью, селективностью, быстродействием, вопроизводимостью и стабильностью сенсорного отклика при детектировании в атмосферном воздухе токсичных и взрывоопасных газов с восстановительными и окислительными свойствами [2 - 5]. В отличие от традиционно используемых для создания газовых сенсоров широкозонных полупроводниковых оксидов *n*-типа проводимости SnO_2, ZnO и In_2O_3, которые имеют очень узкие области гомогенности, оксид палладия (II) обладает *p*-типом проводимости и областью нестехиометрии, характеризующейся избытком атомов кислорода, протяженность которой к настоящему времени не определена [1, 6]. Одним из методов оптимизации функциональных свойств газовых сенсоров на основе наноструктур PdO, в частности, селективности, является контроль количественного состава в пределах области гомогенности.

Целью настоящей работы является расчет протяженности области гомогенности нанокристаллических пленок PdO в интервале температур T = 570 - 1120 K на основании рентгенографических данных об изменении параметров кристаллической решетки в сопоставлении с результатами чувствительности к озону сенсоров на их основе.

На основании рентгенографического анализа нанокристаллических пленок PdO, полученных оксидированием в атмосфере кислорода исходных пленок Pd толщиной ~ 35 нм на подложках SiO_2/Si (100) установлено, что в интервале температур T = 570 – 1120 K изменение параметров тетрагональной решетки (Рис. 1), объема элементарной ячейки и рентгенографической плотности носит немонотонный характер. Ранее было установлено [8], что XPS спектр Pd $3d_{5/2}$ пленок PdO, полученных оксидированием в атмосфере кислорода при T = 870 и 1070 K, характеризуется

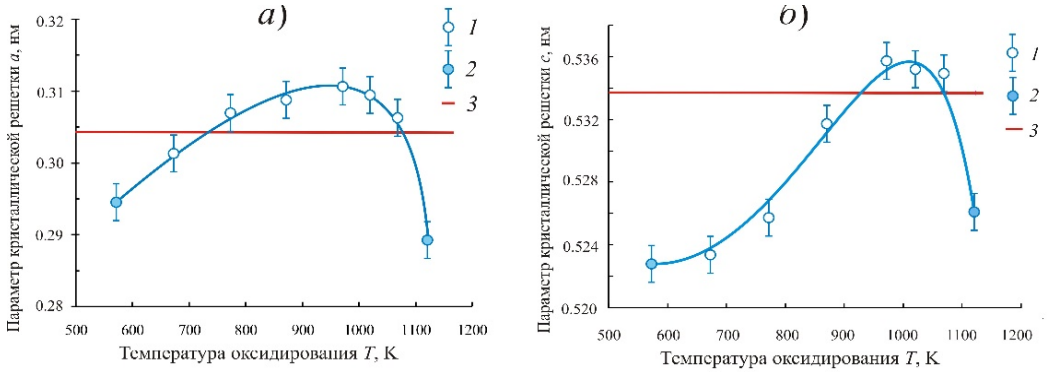


Рис.1. Зависимость параметров *a* и *c* тетрагональной решетки нанокристаллических пленок PdO от температуры оксидирования: *1* – однофазные пленки PdO; *2* – гетерофазные пленки PdO + Pd; *3* – эталон международных кристаллографических данных [7].

составляющей, соответствующей состоянию Pd в степени окисления (+4). Расчет протяженности области гомогенности PdO проводили на основании экспериментальных данных об изменении объема элементарной ячейки, рентгенографической плотности с использованием данных о межплоскостных расстояниях [8], а также значений ионных радиусов O^{2-}, Pd^{2+}, Pd^{4+} для квадратного и октаэдрического окружения, соответственно [9, 10]. Результаты расчетов свидетельствуют (Рис. 2), что область гомогенности нанокристаллических пленок PdO является двусторонней, характеризуется как избытком, так и недостатком атомов кислорода относительно стехиометрического состава, а линия солидус имеет ретроградный характер. Исследованием функциональных свойств сенсоров на основе нанокристаллических пленок PdO при детектировании озона в синтетическом воздухе установлено, что максимальной чувствительностью обладают образцы, полученные оксидированием в кислорода при T = 870 и 1070 K (Рис. 3). Пленки PdO, синтезированные при T = 970 K и характеризующиеся максимальным содержанием атомов кислорода, показали меньшую чувствительность к O_3 при одинаковых условиях. Детальное изучение данного явления позволит установить механизм взаимодействия озона с нанокристаллическими пленками PdO.

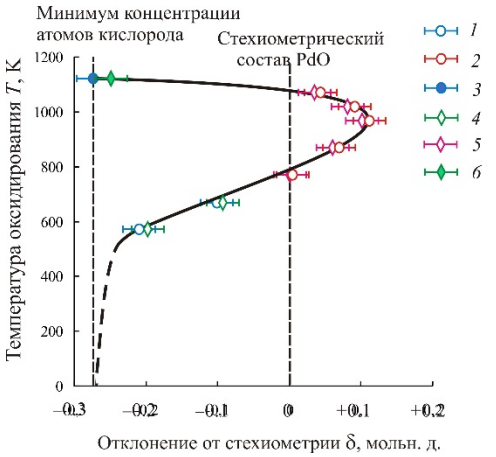


Рис. 2. Расчетная модель области гомогенности нанокристаллических пленок PdO: *1*, *2*, *3* – расчет для радиуса $R(O^{2-}) = 0.124$ nm; *4*, *5*, *6* – расчет для радиуса $R(O^{2-}) = 0.140$ nm.

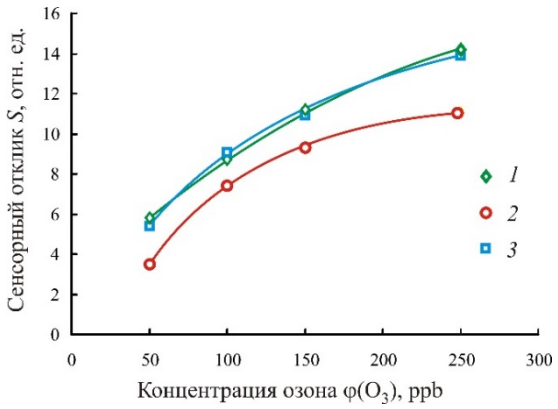


Рис. 3. Зависимость величины сенсорного отклика S в зависимости от концентрации озона в воздухе пленок PdO, синтезированных при различной температуре: *1* - $T = 870$ K; *2* - $T = 1070$ K; $T = 970$ K.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Samoylov A.M., Ryabtsev S.V., Popov V.N., Badica P.* // In book: Novel Nanomaterials Synthesis and Applications. Ed. G. Kyzas. UK, London: IntechOpen Publishing House. 2018. P. 211-229.

2.*Chiang Yu-Ju, Pan Fu-Ming.* // Journ. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 15593-15601.

3. *Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Кущев С.Б., Иевлев В.М.* // Докл. Акад. наук, сер. Физ. Химия. 2016. V. 470. P. 550-553.

4. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A.* // Procedia Engineering. 2016. V. 168. P. 1106-1109.

5. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V., Kuschev S.B., Sinelnikov A.A.* // Sensors and Actuators B. 2018. V. 255. P. 1335–1342.

6. *Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kuschev S.B., Soldatenko S.A.* // Thin Solid Films. 2017. V. 636, P. 751-759.

7. ASTM JCPDS - International Centre for Diffraction Data. © 1987–2009. JCPDS-ICDD. Newtown Square, PA 19073. USA, card number 43-1024.

8. *Samoylov A., Ryabtsev S., Chuvenkova O., Ivkov S., Sharov M., Turishchev S.* // In book: SATF 2018. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition. Proceeding Book. Turkey, Izmir, Izmir Institute of Technology. 2018. P. 43–56.

9. *Shannon R.D.* // Acta Crystallographica, Section A. 1976. V. 32. P. 751–767.

10. *Emsley. J.* // The Elements. 3-d Edition. Oxford, Clarendon Press, United Kingdom. 1998. 298 p.

****

STUDY OF THE INFLUENCE OF Ag AND Pt NANOPARTICLES FORMED ON THE SURFACE OF TiO2-Ca, P (Si, B) COATINGS ON THE ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF MATERIAL AND ROS GENERATION UPON EXPOSURE OF UV AND VISUAL LIGHT

Ponomarev V.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V.

National university of science and technology "MISiS", Moscow, Russia

ponomarev.viktor1993@yandex.ru

When installing implants, slow osseointegration and bacterial infections are key issues that can lead to implant failure and complications. The osteoinductive properties of titanium oxide (TiO_2) allow it to be used to impart biologically active properties to the implant [1]. Titanium oxide also shows limited bactericidal activity under irradiation [2]. The purpose of this work was to study the effect of Ag and Pt metal nanoparticles on the surface of TiO_2 coating on its bactericidal activity, as well as on the ability to generate reactive oxygen

species (ROS) under the influence of various types of irradiation. TiO_2 microporous coatings with Ag (3-6 Nm) and Pt (10-20 nm) nanoparticles were obtained by a combination of plasma electrolytic oxidation (PEO) and ion implantation (on the figure 1).

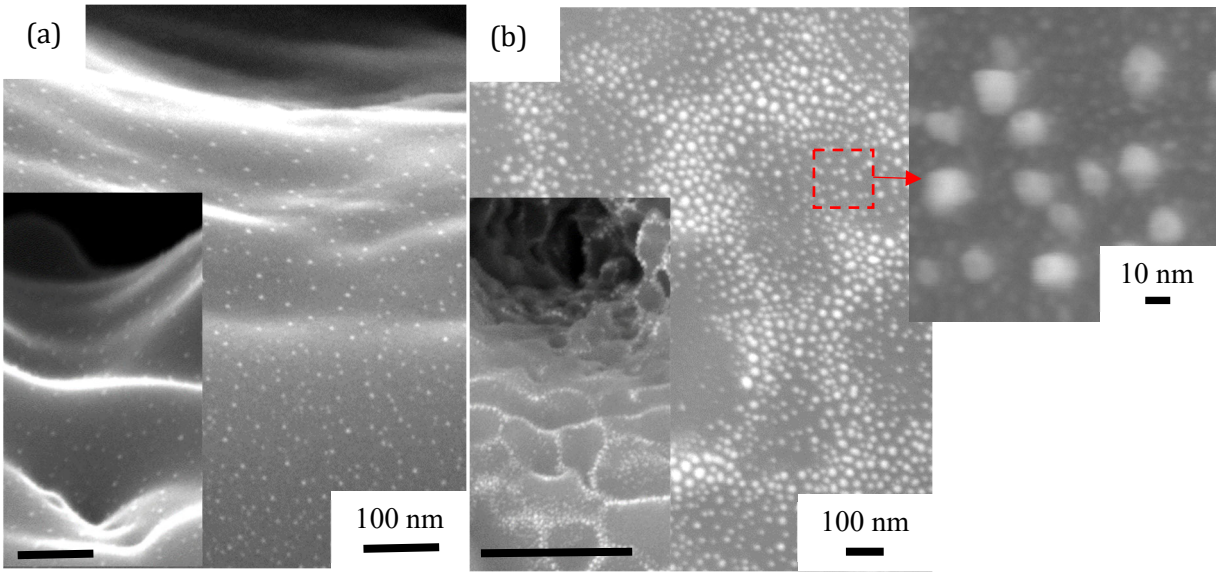


Figure 1. SEM surface images of PEO TiO_2-based coatings after implantation with Ag (a) and Pt (b) ions. Scale bars in inserts correspond to 100 nm (a) and 1 μm (b).

At the PEO stage, Ca and P were also included in the coating in the amounts of 6.3 and 4.8 at. %, The phase composition of the coatings is anatase with a small amount of the rutile component. Coatings successfully generate ROS under the influence of UV irradiation and visible light. Exposure to 1 hour under UV irradiation results in the formation of ROS in the amount of 2750 (TiO_2), 3960 (Pt/TiO_2) and 4565 nmol/cm2 (Ag/TiO_2). When exposed to visible light, as well as when exposed in the dark, the maximum concentration of ROS is approximately twice and an order of magnitude lower, respectively. The release of Ag and Pt ions shows a high rate during the first 3 hours, followed by a decrease in the release rate. AG-coated TiO_2 coating has a pronounced bactericidal effect against Escherichia coli up to 20 years old (resistant to antibiotics), Escherichia coli k261 (resistant to antibiotics), S. 839 224/228 Staphylococcus and S. aureus (resistant to methicillin), as well as prevents the early stage of their biofilm formation. The bactericidal activity of the Ag-containing TiO_2 coating appears to be due to the synergistic effect of Ag+ ions generated by ROS and the contact-killing interaction. Pre-exposure in saline solution for 24 hours allowed to demonstrate long-term antibacterial activity of the Ag/TiO_2 coating even after reducing the concentration of Ag+ions. The Pt-containing TiO_2 coating has bactericidal activity only in relation to E. coli and anti-adhesive properties for S. aureus 224/228 strains. The surface of the PEO TiO2 coating is adhesive for osteoblastic cells and allows maintaining a high level of MC3T3-E1 cell proliferation. The Pt/TiO_2 coating is also able to support the adhesion and proliferation of osteoblastic cells, but the number of cells was lower compared to TiO_2. After reducing the initial concentration of Ag+ ions, leading to the termination of cell division, the Ag/TiO_2 sample also showed a positive dynamics of cell proliferation, indicating that there is no toxicity to cells at a low concentration of Ag ions (below 25 ppb). The cytocompatibility of TiO_2, Ag/TiO_2 and Pt/TiO_2 coatings was confirmed by MTT analysis. The high rate of release of Ca and P in the first 74 hours led to a decrease in the expression of alkaline phosphatase. After stabilization of the Ca and P yield rate, ALP activity became high again, which indicates the bioactivity of the material [3].

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Agreement 19-58-45016\19, Indo-Russian project) and the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Increase Competitiveness Program of NUST "MISIS" no. K2-2018-012) in the part of antibacterial tests. B.S. thanks to the Department of Science and Technology (DST sanction order No. INT/RUS/RFBR/384) for financial support during the Indo-Russian project implementation.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tengvall P., Lundström I.* Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial // Clinical Materials. 1992. V. 9. P. 115–134

2. *Foster H.A., Ditta I.B., Varghese S., Steele A.* Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 90. P. 1847-1868.

3. *Ponomarev V.A., Orlov E.A., Malikov N.A., Tarasov Y.V., Sheveyko A.N., Permyakova E.S., Kuptsov K.A., Dyatlov I.A., Ignatov S.G., Ilnitskaya A.S., Gloushankova N.A., Subramanian B., Shtansky D.V.* Ag(Pt) nanoparticles-decorated bioactive yet antibacterial Ca- and P-doped TiO2 coatings produced by plasma electrolytic oxidation and ion implantation //App. Surf. Sci. 2020. V. 516. 146068

****

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Попов А.А., Ланцев Е.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

popov@nifti.unn.ru

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFECT OF SMALL ADDITIONS OF METAL OXIDES ON THE EVOLUTION OF GRAIN STRUCTURES BASED ON ALUMINUM CERAMICS IN THE PROCESS OF SPARK PLASMA SINTERING

Effect of various dopants on the sintering kinetics and microstructure of aluminum ceramics during spark plasma sintering with various temperatures of isothermal holding and sintering speed were analyzed. The results show that small additives do not exert the influence on the shrinkage kinetics of the aluminum powder with different sintering speed. MgO-doped and ZrO_2-doped do not change the activation energy of grain boundary diffusion on the intermediate stage of sintering($Q_b^{MgO} = 30\ kT_m$, $Q_b^{ZrO_2} = 30\ kT_m$), whereas TiO_2-doped reduces it ($Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$). At the final stage of sintering MgO-doped and ZrO_2-doped do not change the activation energy also, but they inhibit the grain growth of the alumina particles. This indicates that there are second-phase particles of MgO and ZrO_2. Simultaneously TiO_2-doped reduces the activation energy of the final stage of sintering ($Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$), thus, it leads to accelerating of grain growth.

В работе обсуждается влияние малого количества добавок оксидов магния, титана и циркония на эволюцию зеренной структуры керамики на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания. В качестве параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на спекание и рост зерен, рассматривались скорости разогрева и время изотермической выдержки.

В качестве объектов исследования в работе выступали керамические образцы из систем порошков на основе чистого оксида алюминия α-Al_2O_3 дисперсностью 200 нм с добавкой 0,5%вес. оксида магния (MgO) дисперсностью <100 нм, оксида титана (TiO_2) дисперсностью <100 нм и оксида циркония (ZrO_2) дисперсностью <100 нм. Электроимпульсное плазменное спекание порошков проводилось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева $V_н$=50÷700 °С/мин, механическое напряжение в процессе спекания $P_{пресс}$= 6÷70 МПа. Спекание проводилось в вакууме~ 5 Па. Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ($T_{спек}$) лежала в интервале 1150 ÷ 1300 ^{0}С. Изотермическая выдержка при $T_{спек}$ составляла τ=0÷60 мин.

Показано, что усадки имеют типичный для твердофазного спекания вид, а, следовательно, могут быть рассмотрены в виде последовательности определенных стадий: начальной, промежуточной и финальной.

В работе проведено сравнение влияния введенных добавок на уплотнение керамических компактов в условиях квазистационарного и высокоскоростного разогрева. Анализ кинетики спекания оксидных композитов показал, что частицы оксида магния и циркония не оказывают влияния на кинетику протекания стадии интенсивного уплотнения ($Q_b^{MgO} = 30\ kT_m$, $Q_b^{ZrO_2} = 30\ kT_m$) в отличие от оксида титана ($Q_b^{TiO_2} = 25\ kT_m$). Энергия активации зернограничной диффузии на II стадии спекания рассчитывалась на основании данных об уплотнении порошкового компакта при разогреве.

Установлено, что в условиях изотермической выдержки добавка оксида магния и оксида циркония тормозят рост зерен, при этом наблюдается уменьшение среднего размера зерна в~4 раза по сравнению

с чистым Al_2O_3. Энергия активации зернограничной диффузии на III стадии при введении оксида магния и циркония составляет Q_b=30 kT_m.

Введении малого количества добавки оксида титана оказывает ускоряющий эффект на рост зерен, при этом наблюдается увеличение среднего размера зерна в~ 2 раза по сравнению с чистым Al_2O_3. Энергия активации зернограничной диффузии Q_b=25 kT_m.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №20-21-00145 по NZP-керамикам.

****

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С ЗОЛОТЫМ ЯДРОМ И ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ ОБОЛОЧКОЙ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Карцева М.Е., Шишмакова Е.М., Рудой В.М.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
gop--nick@yandex.ru

COMPOSITE GOLD/ORGANOSILICA CORE/SHELL NANOPARTICLES: SYNTHESYS, PROPERTIES AND PROSPECTS

The benefits of using the γ-mercaptopropyltrimethoxysilane for the synthesis of organosilica shell on gold nanoparticles are experimentally evaluated. It is shown that such composite particles can be used as a universal “platform” for creating more complex multifunctional nanostructures.

Композитные наночастиц (КНЧ), имеющие ядро из благородного металла и кремнеземную оболочку, обладают широкими перспективами применения в фотокатализе, сенсорике, рамановской спектроскопии, а также медицине. Нередко при их использовании такие КНЧ выполняют несколько функций, например, они являются своеобразными сенсибилизаторами при оптической диагностике и терапии опухолей. Вследствие этого, актуальным проблемой является создание многофункциональных КНЧ, в частности, частиц с золотым ядром и кремнеземной оболочкой.

Выбор золотых наночастиц в качестве ядер при получении КНЧ связан с наличием у них локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР), представляющего интерес для различных практических приложений. Положение ЛППР можно регулировать в широких пределах от видимой до ближней ИК области путем изменения размеров и формы частиц. Кроме того, в оболочку КНЧ могут быть загружены различные соединения (красители, лекарственные средства и др.), что позволяет говорить о создании многофункциональных структур. Следует, однако, подчеркнуть, что для обеспечения такой загрузки в инертную кремнеземную оболочку необходима предварительная модификация ее поверхности (например, за счет прививки функционализованных триалкоксисиланов, способных специфически взаимодействовать с загружаемым веществом).

Мы предлагаем альтернативный подход к созданию многофункциональных КНЧ. Он основан на том, чтобы использовать для получения оболочки не классический прекурсор, тетраэтоксисилан, а функционализованный γ-меркаптопропилтриметоксисилан (МПТМС), благодаря этому пропадает необходимость предварительной модификации поверхности. В качестве ядер были выбраны золотые наночастицы сферической и стержнеобразной формы.

Основные преимущества этого подхода заключаются в следующем.

Прежде всего, по условиям формирования (с учетом природы прекурсора) такая оболочка должна быть намного более пористой по сравнению с получаемой классическим способом. Кроме того, присутствие в ее составе реакционноспособных тиольных групп должно способствовать взаимодействию с ионами и атомами металлов, а также с целым рядом функциональных соединений.

Данная работа посвящена оценке перспектив создания многофункциональных наноструктур, представляющих интерес для применения их в различных областях, в частности, для тераностики раковых опухолей, путем загрузки в органокремнеземную оболочку КНЧ тех или иных целевых соединений (ионов металлов, лекарственных препаратов, красителей и др.).

Для этого разработаны и применены оригинальные протоколы синтеза органокремнеземной оболочки. Экспериментально обоснованы преимущества такого подхода по сравнению с традиционным, основанным на использовании для синтеза оболочки КНЧ тетраэтоксисилана. Исследованы физико-химические закономерности встраивания различных соединений. Получены количественные данные, характеризующие протекание процессов сорбции и десорбции указанных

целевых соединений. Установлено, что SH-группы органокремнеземной оболочки играют решающую роль в этих процессах. На примере молекул красителя показано, что встраивание целевого соединения в оболочку КНЧ можно осуществлять и на стадии ее синтеза. Проанализированы оптические свойства КНЧ с загруженным в оболочку красителем.

Продемонстрирована возможность трансформации тиольных групп оболочки в нитрозотиольные группы. Получаемые в результате частицы являются своеобразными контейнерами, способными обеспечить не только доставку NO (например, по механизму пассивного таргетинга), но и его контролируемое высвобождение под действием лазерного излучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90266.

****

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ K, Rb, NH_4

Тимаков И.С.[1], Гребенёв В.В.[1], Коморников В.А.[1], Зайнуллин О.Б.[1], Селезнёва Е.В.[1], Макарова И.П.[1]

[1]Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Москва, Россия

selos93@mail.ru

STUDY OF PHASE EQUILIBRIUM IN SULFURIC ACID SOLUTIONS K, Rb, NH_4

The phase equilibria in the four-component water-salt systems K_2SO_4 – Rb_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O, $(NH_4)_2SO_4$ – K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O and Rb_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O were studied. The conditions for obtaining a large list of superprotonic crystals have been determined, and for many of them for the first time. Their transport properties are studied by impedance spectroscopy. The dependences of the phase composition of the materials on the component ratio are investigated by X-ray diffraction analysis.

Изучение кристаллов-суперпротоников актуально как для решения фундаментальных научных проблем, так и с точки зрения практического применения. Отличительная особенность рассматриваемых соединений, представляющих семейство $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ (где M = K, Rb, Cs, NH_4; AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, $HAsO_4$), заключается в аномально высокой протонной проводимости, проявляющейся при относительно невысоких температурах вследствие структурного фазового перехода. Одной из основных задач исследования кристаллов-суперпротоников является установление связи между составом, атомной структурой и их физическими свойствами. Практическая же значимость обусловлена перспективами их применения в качестве материалов для электрохимического оборудования, включая мембраны водородных топливных элементов.

Технологически важным является вопрос получения и исследования новых кристаллов, структурной обусловленности их уникальных свойств и возможности расширения температурного диапазона существования суперпротонной фазы.

С целью получения новых соединений семейства $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ были изучены фазовые равновесия в четырёхкомпонентных водно-солевых системах K_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O и K_2SO_4 – Rb_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O. Для этого были приготовлены серии из 90 и 70 исходных маточных растворов соответственно. Составы данных растворов распределялись равномерно по сечениям тетраэдра и двум его граням, являвшихся тройными системами M_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O (где M = K, Rb, NH_4). Таким образом, были разграничены области кристаллизации, установлены значения растворимости и определены условия воспроизводимого получения крупных монокристаллов твердых растворов: $(K_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$, $(K_x(NH_4)_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$, $K_x(NH_4)_{1-x}HSO_4$, $(K_xRb_{1-x})_2SO_4$, $(K_xRb_{1-x})_3H(SO_4)_2$ и $(K_xRb_{1-x})_9H_7(SO_4)_8 \cdot yH_2O$ и $K_xRb_{(1-x)}HSO_4$.

Полученные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах K_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O и $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O позволили в дальнейшем сократить количество исходных маточных растворов при исследовании фазообразования в четырёхкомпонентной системе Rb_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O.

Так, опираясь на полученную информацию о расположении фазовых полей, были наглядно визуализированы фазовые диаграммы систем: K_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O, K_2SO_4 – Rb_2SO_4 – H_2SO_4 – H_2O и Rb_2SO_4 – $(NH_4)_2SO_4$ – H_2SO_4 – H_2O.

Выполнены исследования полученных монокристаллов комплексом физико-химических методов, включая импедансную спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию, микроскопию в поляризованном свете при различных температурах и структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов.

Установлена взаимосвязь структуры полученных монокристаллов с их физическими свойствами, в том числе влияние катионного замещения на кинетику и температуру фазовых переходов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20050).

****

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $(Nd_{0,8-X}Ce_XZr_{0,2})(Fe_{0,75}Co_{0,25})_{11,3}Ti_{0,35}V_{0,35}$ (ГДЕ $0 \le X \le 0,3$) ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ И АЗОТИРОВАНИЯ

Железный М.В.[1,2], Савченко А.Г.[1], Карпенков Д.Ю.[1,3], Занаева Э.Н.[1], Худина Е.В.[1], Веселова С.В.[3], Вербецкий В.Н.[3]

[1]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Ленинский проспект, д. 4, Москва, Россия

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, Ленинский проспект, д. 49, Москва, Россия

[3]МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, ул. Ленинские горы, д.1, Москва, Россия

markiron@mail.ru

STRUCTURE AND MAGNETIC HYSTERESIS PROPERTIES OF ALLOYS $(Nd_{0.8-X}Ce_XZr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.3}Ti_{0.35}V_{0.35}$ ($0 \le X \le 0.3$) AFTER MELT-SPINNING AND NITROGING

Zheleznyi M.V., Savchenko A.G., Karpenkov D.Yu., Zanaeva E.N., Hudina E.V., Veselova S.V., Verbetskii V.N.

Structural transformations and hysteretic magnetic properties of rapidly quenched alloys (Nd, Ce, Zr)(Fe, Co)$_{11,3}$(Ti, V)$_{0,7}$ after nitriding are considered. Nitriding and increasing the cerium content in the investigated alloys lead to an increase in the values of the hysteretic magnetic properties.

Сплавы на основе интерметаллических соединений Nd(Fe, Co)$_{12-y}$M$_y$ (M = Ti, V, Cr, Mo и т.д.) со структурным типом $ThMn_{12}$ известны более 30 лет и относятся к перспективным магнитотвердым материалам, которые обладают высокими значениями намагниченности насыщения, температуры Кюри, поля и констант магнитокристаллической анизотропии [1 - 3]. Присутствие слабомагнитных элементов *M*-типа в кристаллической структуре соединений R(Fe, Co, M)$_{12}$ (R = Pr, Nd, Sm и т.д.) необходимо для термодинамической устойчивости. При этом значительное содержание рассмотренных элементов приводит к существенному снижению значений рассмотренных фундаментальных магнитных свойств.

Авторы работ [4 - 6] при замещении ионов неодима в составе базового соединения $Nd(Fe_{0,75}Co_{0,25})_{11}Ti$ ионами циркония получили методом ускоренного охлаждения расплава на медном барабане (strip - casting) устойчивые интерметаллические соединения (Nd, Zr)(Fe, Co, Ti)$_{12}$ с повышенным содержанием железа и кобальта (с пониженным содержанием неодима и титана). Также им удалось произвести процесс азотирования сплава на основе нового соединения. Рассмотренные воздействия способствовали заметному увеличению значений температуры Кюри, намагниченности насыщения и поля анизотропии по сравнению с базовым соединением.

В связи с этим, исследование структурных превращений и магнитных свойств сплавов (Nd, Ce, Zr)(Fe, Co, Ti, V)$_{12}$, подвергнутых закалке из жидкого состояния с последующим азотированием, является актуальной задачей.

В работе получены сплавы методом дугового плавления в атмосфере аргона с последующей закалкой из жидкого состояния, которую проводили на установке для спиннингования расплава DVX-II. Далее образцы подвергали процессу гидрирования-дегидрирования при температуре 200 ºС с дальнейшим азотированием при давлении 15 атм. и температуре 430 ºС в течение 40 часов. Элементный состав образцов определялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku ZSX Primus II, рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CoK_α – излучение) с помощью программного обеспечения Rigaku PDXL 2. Микроструктура литых сплавов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа TescanVega 3SB,

оснащенного приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments. Микроструктуру закаленных из жидкого состояния образцов в виде чешуек, которые подготавливали методом ионного травления на установке JEOL Ion Slicer IS - 9100, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400. Магнитные гистерезисные свойства образцов были определены с помощью вибрационного магнетометра VSM - 250 во внешнем магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

В настоящей работе исследовано влияние небольшого содержания церия на магнитные гистерезисные свойства (при комнатной температуре) сплавов на основе нового интерметаллического соединения $(Nd_{0,8}Zr_{0,2})(Fe_{0,75}Co_{0,25})_{11,3}Ti_{0,35}V_{0,35}$ со структурным типом $ThMn_{12}$ в различных структурных состояниях (после различных экстремальных воздействий).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-03-00971 А при частичной поддержке Российского научного фонда в рамках мероприятия «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими молодыми учеными (грант РНФ 18-72-10161).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang Y., Hong S., Zhen-yong Zh.et al.* // Solid State Commun. 1988. V. 68. P. 175.
2. *Yang J., Dong Sh., Yang Ying-chang* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 3013.
3. *Buschow K. H. J.* // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V.100. Issues 1-3. P. 79.
4. *Suzuki S., Kuno T., Urushibata K. et al.* // AIP Advances. 2014. V. 4. 117131. doi: 10.1063/1.4902176.
5. *Sakuma N., Suzuki S., Kuno T. et. al.* // AIP Advances. 2016. V. 6. 056023. doi: 10.1063/1.4944521.
6. *Suzuki S., Kuno T., Urushibat K.et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 401. P. 259–268. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.042.

****

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ И ОКСИДА ЦИНКА

Жилова О.В., Макагонов В.А., Панков С.Ю., Каширин М.А., Адылов В.В.
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
zhilova105@mail.ru

THE ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF NEW MULTILAYERED SYSTEMS BASED ON $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ COMPOSITE AND ZINC OXIDE

Оксид цинка является одним из наиболее востребованных материалов, применяемых во многих областях техники. Благодаря своим уникальным электрофизическим и пьезоэлектрическим свойствам тонкие пленки оксида цинка ZnO перспективны для создания таких устройств микроэлектроники, как тонкопленочные солнечные модули, тонкопленочные полевые транзисторы, газовые сенсоры и многих других [1]. Одним из возможных способов модификации свойств оксида цинка с целью получения новых функциональных материалов на его основе является синтез композитов и многослойных структур композит металл-диэлектрик/ZnO.

Для получения многослойной системы $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$/ZnO был использован метод ионно-лучевого распыления [2]. На вращающуюся подложку поочередно осаждались слои наногранулированного композита металл-диэлектрик (использовалась составная мишень из сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ с навесками SiO_2) и слои ZnO. В результате была сформирована система $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO]_{112}$ со 112 бислоями. По данным рентгенодифракционного анализа в исходном состоянии пленка имеет рентгеноаморфную структуру, термически стабильную до 723 K. Исследования ПЭМ микрофотографий поперечного сечения системы $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$/ZnO подтвердили формирование композитных прослоек $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ и многослойной структуры (рис.1), при этом толщина прослоек $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ была равна 1.1 нм, а ZnO 1.2 нм.

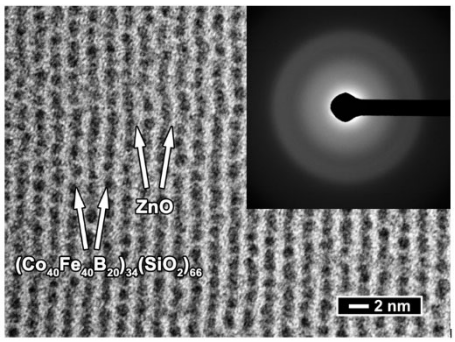


Рис. 1. Микроизображение ПЭМ поперечного сечения многослойной структуры $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO]_{112}$

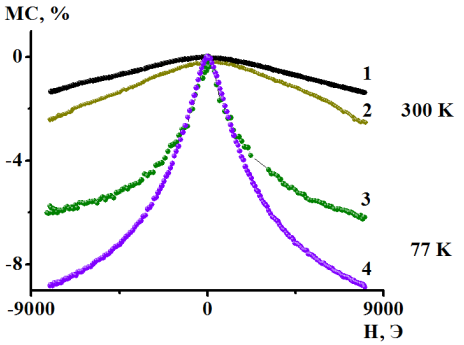


Рис.2. Полевые зависимости магнитосопротивления многослойной структуры $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO]_{112}$ (кривые 2, 4) и композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ (кривые 1, 3) при T=300 K и T=77 K соответственно

Структура многослойной пленки $[(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}/ZnO]_{112}$ может приводить к появлению туннельного спин-зависимого магнитосопротивления, как это имеет место в композите $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$. Действительно, в исследуемых образцах было обнаружено отрицательное магнитосопротивление (с увеличением напряженности магнитного поля сопротивление уменьшалось) ~ 2.5% при комнатной температуре в поле 9 кЭ (рис 2, кривая 2). С уменьшением температуры измерений значение магниторезистивного эффекта возрастает до ~ 9% (рис. 2, кривая 4). Данные значения магнитосопротивления выше, чем в чистом композите $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}$ (~ 1.5 и 6 %, рис.2, кривые 1 и 3 соответственно).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания № FZGM-2020-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Голованова М.В., Холомина Т.А., Литвинов В.Г., Ермачихин А.В., Рыбин Н.Б.* Исследование электрофизических характеристик резистивных гетеростуктур на основе оксида цинка // Современные технологии в науке и образовании - СТНО-2019. Сборник трудов II международного научно-технического форума. 2019. С. 74-80.

2. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 352 С.*

****

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ WTE2, ВОЗМОЖНОГО ПОЛУМЕТАЛЛА ВЕЙЛЯ

Антоненко А.О.[1], Чарная Е.В.[1], Марченков В.В.[2,3]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

[2]Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[3]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

a.antonenko@spbu.ru

NMR STUDIES OF A LIKELY WEYL SEMIMETAL WTE2

Antonenko A.O.[1], Charnaya E.V.[1], Marchenkov V.V.[2,3]

[1]St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

[2]Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

[3]Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The nuclear magnetic resonance (NMR) studies of a candidate material for the Weyl semimetal WTe_2 are carried out. The results are obtained in the temperature range 28-293 K for two different orientations of a single crystalline WTe_2: $\vec{c} \perp \vec{B}_0$ and $\vec{c} \parallel \vec{B}_0$. It was shown that ^{125}Te NMR spectra did not change drastically with decreasing temperature. At temperatures lower than 70 K the relaxation rate followed well the Korringa law

with linear temperature dependence. At temperatures higher than 90 K the relaxation rate was proportional to T^2. The crossover of two types of relaxation processes occurred within the temperature range 70 – 90 K. The deviation from the Korringa law is not usual for conventional conductors and may indicate the topological nature of WTe_2.

Последние несколько лет внимание физики конденсированного состояния сфокусировано на новом классе веществ, так называемых топологических материалах, обладающих нетривиальной топологией электронных зон. К таким материалам, в частности, относятся Вейлевские полуметаллы. В настоящее время представители данного класса веществ активно исследуются, поскольку они являются потенциальными кандидатами для использования в спинтронике и оптоэлектронике. Одним из первых соединений, относящихся к Вейлевским полуметаллам, по предсказаниям теоретиков, оказался дителлурид вольфрама, WTe_2 [1]. Несмотря на высказанные около 5 лет назад предположения о топологической природе данного материала и подтверждающие это теоретические расчеты, на сегодняшний день однозначных экспериментальных данных, доказывающих теорию, не существует. Результаты исследований, проведенных с помощью фотоэмисионной спектроскопии с разрешением по углу и сканирующей туннельной микроскопии, демонстрирующие арки Ферми на поверхности WTe_2 [2-5], а также результаты транспортных измерений [6, 7] являются весомым аргументом в пользу топологичности WTe_2, но не являются достаточным доказательством этого. Поэтому необходимы дальнейшие исследования для подтверждения, что дителлурид вольфрама является полуметаллом Вейля.

WTe_2 не обладает центром инверсии. В результате нарушения инверсионной симметрии в зоне Бриллюэна в присутствии сильной спин-орбитальной связи образуется восемь точек Вейля [1]. Вблизи этих точек носители заряда обладают необычными свойствами. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) позволяет получать информацию о локальных свойствах кристаллических материалов. Наличие сверхтонкого взаимодействия между электронами и ядерными спинами, а также сильная спин-орбитальная связь сказываются на сдвиге частоты ядерного резонанса и вносят вклад в спин-решеточную релаксацию, которая описывает динамику ядерных спинов. ЯМР исследования WTe_2 в широком диапазоне температур позволят выявить особенности поведения характеристик ЯМР и внести вклад в решение вопроса о топологической нетривиальности WTe_2.

В настоящей работе было исследовано поведение как спектра ЯМР, так и скорости ядерной спин-решеточной релаксации ^{125}Te в слоистом монокристаллическом WTe_2 в интервале температур от ~ 28 K до комнатной температуры. Температурная стабилизация была не хуже чем 2 K. Измерения проводились на импульсном ЯМР спектрометре Bruker Avance 500 с магнитным полем 11.75 Тл. Для измерения времен спин-решеточной релаксации использовался метод “saturation recovery”. Во всех случаях восстановление намагниченности хорошо описывалось одноэкспоненциальным законом. Ориентация и фазовая однородность монокристалла проверялись с помощью рентгеноструктурного анализа. Монокристалл WTe_2 исследовался в двух ориентациях: $\vec{c} \perp \vec{B}_0$ и $\vec{c} \parallel \vec{B}_0$, где $\vec{c}$ - кристаллографическая ось WTe_2, перпендикулярная его атомным слоям.

Показано, что спектры ЯМР ^{125}Te для обеих ориентаций состоят из нескольких линий, которые соответствуют неэквивалентным положениям атомов теллура в WTe_2 [8]. Для каждой линии спектра найдены температурные зависимости ее положения, характеризуемого сдвигом Найта, а также скорости ($1/T_1$) ядерной спин-решеточной релаксации. Данные получены для обеих ориентаций кристалла в магнитном поле. Обнаружено, что экспериментальная зависимость $1/T_1(T)$ не характерна для топологически тривиальных металлов или полупроводников. Продемонстрировано, что для всех линий в спектрах ЯМР для обеих исследованных ориентаций существует температурный интервал, в котором происходит пересечение двух типов релаксационных процессов.

При понижении температуры вид спектра ЯМР ^{125}Te не изменялся, только увеличивалось отношение сигнал/шум. Такие характеристики как сдвиг Найта и ширина линий оставались, в целом, неизменными. Для обычных металлов сдвиг Найта и время спин-решеточной релаксации связаны между собой соотношением Корринги [9]. Было показано, что ниже 70 K это соотношение выполняется в соответствии с результатами теоретических расчетов для полуметаллов Вейля в области низких температур [10]. Однако выше 90 K соотношение Корринги перестает выполняться, зависимость $1/T_1(T)$ становится пропорциональна квадрату температуры. Отклонение от закона Корринги может свидетельствовать в пользу того, что WTe_2 является топологически нетривиальным, поскольку для обычных материалов такое поведение не характерно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-57-52001. Рентгеноструктурный анализ и часть исследований методом ЯМР выполнены на базе Научного парка СПбГУ в ресурсных центрах "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Soluyanov A.A., Gresch D., Wang Z., Wu Q., Troyer M., Dai X., Bernevig B.A.* // Nature, 2015. V. 527. P. 495-498.

2. *Bruno F.Y., Tamai A., Wu Q.S., Cucchi I., Barreteau C., de la Torre A., McKeown S., Walker, Riccò S., Wang Z., Kim T.K., Hoesch M., Shi M., Plumb N.C., Giannini E., Soluyanov A.A., Baumberger F.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. 121112(R).

3. *Wu Y., Mou D., Jo N.H., Sun K., Huang L., Bud'ko S.L., Canfield P.C., Kaminski A.* // Phys. Rev. B, 2016. V. 94. 121113(R).

4. *Wang Ch., Zhang Y., Huang J. et al.* // Phys. Rev. B, 2016, 94, 241119(R).

5. *Lin Ch.-L., Kawakami N., Arafune R., Minamitani E., Takagi N.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2020. V. 32. 243001.

6. *Wang Y.J. et al.* // arXiv:1801.05929 [cond-mat.mtrl-sci], 2018.

7. *P. Li, Y. Wen, X. He, et al.* // Nat. Commun. 2017. V. 8. 2150.

8. *Antonenko A.O., E.V. Charnaya, M.K. Lee, L.J. Chang, et al. //* Phys. Solid State. 2019. V. 61. P. 1979-1984.

9. *Korringa J.* // Physica (Utrecht).1950. V.16. 601.

10. *Okvátovity Z., Simon F., Dóra B.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. 245141.

****

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ W – C - CO

Асташов А.Г., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Калашников Ю.П., Дорофеев А.А., Синайский М.А.

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

aastashov@imet.ac.ru

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF W-C-CO SYSTEM NANO-SIZED POWDERS

Разработаны параметры и проведены экспериментальные исследования синтеза нанопорошков системы W-C-Co в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением путем взаимодействия оксида вольфрама и кобальт-содержащих соединений с метанов в потоке азотно-водородной плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне.

Экспериментальным исследованиям предшествовали расчеты равновесных составов и термодинамических характеристик многокомпонентной системы W-C-Co-H-N.

Был проведен выбор оптимального конструктивного исполнения процесса.

Установлено, что полное превращение вольфрама в карбид вольфрама может достигаться в диапазоне температуры от 800 до 3000..3700 К в зависимости от избытка восстановителя и карбидизатора. Кобальт в исследуемой системе присутствует в виде конденсированной фазы при температурах ниже 2000 К.

Были проведены экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза наноразмерного порошка системы W-C-Co методом взаимодействия смеси дисперсных оксида вольфрама и кобальта с метаном в потоке азот-водородной плазмы.

В результате проведённых экспериментов получены нанопорошки с удельной поверхностью от 20 до 25 $м^2/г$. По результатам рентгенофазового анализа, полученные порошки состоят преимущественно из фаз из фаз полукарбида W_2C и бета-карбида вольфрама $WC_{(1-x)}$ и следов вольфрама. Заметные пики оксидных фаз вольфрама на дифрактограммах отсутствуют.

Установлено, что при увеличении количества избытка подаваемого в процесс метана по отношению к вольфраму с 7,5 до 9,5 моль/моль общее содержание углерода в полученных порошках увеличивается с 5,93 масс. % до 6,84 масс. %. Так же незначительно увеличивается удельная поверхность: с 20 до 23 $м^2/г$. Так же по результатам рентгено-фазового анализа, установелно, что при увеличении исходного соотношения C/W увеличивается содержание бета-карбида вольфрама $WC_{(1-x)}$ при снижении количества полукарбида вольфрама W_2C (рис. 1).

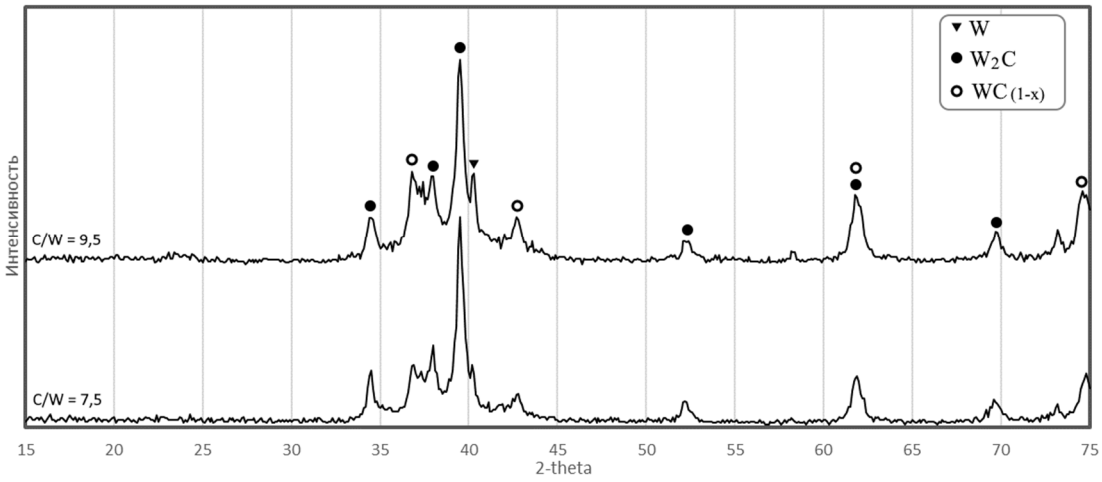


Рисунок 5 — Дифрактограммы порошков, полученных для различных и исходных избытков карбидизатора.

Установлено влияние конструктивно-технологических параметров процесса на основные физико-химические свойства порошков, такие как средний размер частиц, фазовый состав, содержание углерода и кобальта и др.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00275).

****

ВОЗМОЖНОСТИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗДЕЛИЯМ РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

Афонин А.В., Логачева А.И., Бакланов И.О.

Акционерное общество «Композит», Королев, Московская область Россия

info@kompozit-mv.ru

THE POSSIBILITIES OF ADDITIVE MANUFACTURING IN RELATION TO ROCKETRY PRODUCTS AND MODELING PROCESSES OF ITS PRODUCING

Afonin A. V., Logacheva A. I., Baklanov I. O.

The report presents a comparison of the main parameters of various methods of additive technologies, application possibilities to various designs. There are examples of the digital technologies implementation in the part of the processes modeling of additive production.

Усовершенствование технологий получения сложнопрофильных ответственных изделий для ракетно-космической и авиационной техники является наукоемкой и трудновыполнимой задачей. Революционным решением в области изготовления деталей особой сложности из металлов и сплавов является применение аддитивных технологии. Аддитивные технологии (АТ) представляют собой процесс производства изделия путем послойного сплавления (наплавления) металлического порошка или проволоки, частицы которого связываются между собой путём их проплавления посредством источника энергии высокой мощности (лазера, электронного луча, электронной дуги) движущегося по определённой траектории в соответствии с заданной трёхмерной моделью изделия. Каждый метод уникален и обладает своим набором параметров, варьирование которыми позволяет получить изделие с заданными технико-экономическими характеристиками (рисунок 1) [1].

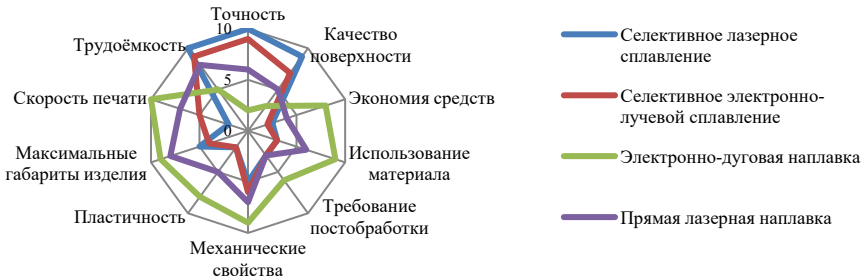
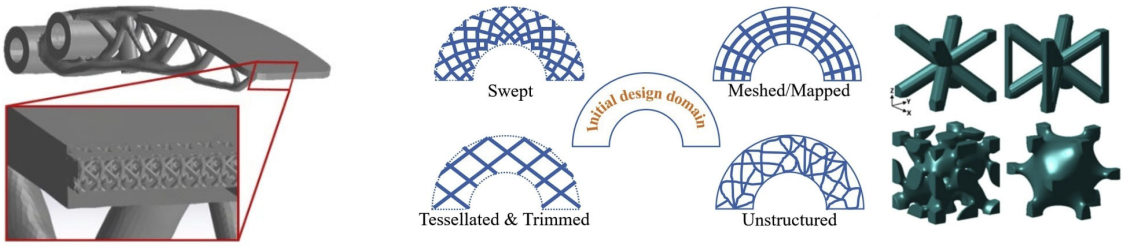


Рисунок 1 – Сравнение различных технологий аддитивного производства.

В настоящее время аддитивное производство реализует важнейшие конструкторские задачи: снижение массы изделия, варьирование теплопроводностью, вибродемпфирование, в связи с чем существенно возрастает роль структурной оптимизации (рисунок 2а).



а б

Рисунок 2 – Применение структурной (топологической) оптимизации с заполнением ячейками.

Стоит отметить, что топологическая оптимизация выполняется, как правило, в совокупности с заполнением ячеистыми структурами тех объемов изделия, которые требуют дополнительного снижения массы. Ячеистые структуры представляют собой важную конструктивную особенность при реализации изделия методами АТ. Помимо хороших показателей удельной прочности при оптимальном расположении ячеек, их способность рассеивать энергию, тепло и вибрацию повышают ценность применения таких структур при оптимизации конструкции. Разумеется, для каждого отдельного изделия требуется определение собственных размеров и форм конечной структуры, для соблюдения, к примеру, минимальных размеров ячеек, соответствующих возможностям аддитивного оборудования. Однако простое заполнение ячейками для снижения массы не отразится положительно на удельной прочности изделия [2]. В этом случае требуется ручная корректировка параметров заполнения ячейками, например, оптимального направления расположения выбранных ячеистых структур (рисунок 2б).

Использование технологий аддитивного производства в совокупности с цифровыми методами проектирования позволяет реализовать принципиально новые подходы к изменению конфигурации деталей и узлов для различных изделий, что может напрямую повлиять на их функциональность и конкурентоспособность. Ярким примером внедрения цифровизации производственных процессов служит моделирование процессов аддитивного производства [3].

На сегодняшний день для исследования сложных термодинамических процессов, происходящих при формировании изделия аддитивным способом, применяются различные методы математического моделирования, в том числе компьютерное моделирование на основе численных алгоритмов, цифровых моделей и многовариантного анализа процесса с контролем технологических параметров АП. Зачастую при этом используются уже имеющиеся на рынке вычислительные программные пакеты и комплексы общего назначения, в том числе ANSYS.

Набирающее популярность ПО «ANSYS Additive Suite», позволяет решать сложнейшие проблемы и задачи, стоящие перед специалистами аддитивного производства, такие как: термические деформации и, как следствие им, остановки оборудования по причине застревания устройства нанесения порошка, трещины в изделиях, а также высокие остаточные напряжения. Применение ПО позволяет выявить подобные дефекты путем расчета, а также изменить геометрию, скомпенсировав все деформации (рисунок 3).



Исходная геометрия Компенсационная геометрия

Рисунок 3 – Применение компенсационного моделирования

Таким образом, аддитивное производство в совокупности с актуальными методами конструирования и моделирования процессов производства позволяют существенно сократить время производства деталей и сборочных единиц (путем изготовления зацело), снизить коэффициент использования материала, а также улучшить эксплуатационные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garcia-Colomo Alberto, Wood Dudley, Martina Filomeno and Williams Stewart W.* A comparison framework to support the selection of the best additive manufacturing process for specific aerospace applications // International Journal of Rapid Manufacturing. 2020.

2. *Abdi M., Ashcroft I., Wildman R.D.* Design optimization for an additively manufactured automotive component // Int. J. Powertrains. 2018. №7. P. 142-161.

3. *Сметанников О.Ю., Трушников Д.Н., Максимов П.В., Бартоломей М.Л., Ковязин А.В.* Моделирование в ANSYS термомеханического поведения изделия в процессе 3D-наплавки проволочных материалов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2017. № 4. С. 154–172.

****

ВЛИЯНИЕ ГИП И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭВОЛЮЦИЮ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВА ЭП741НП, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЛС

Басков Ф.А.[1,2], Сентюрина Ж.А.[1,2], Логачев И.А.[1], Капланский Ю.Ю.[2], Логачёва А.И.[1], Левашов Е.А.[2]

[1] Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия

[2] Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

info@kompozit-mv.ru

THE EFFECT OF HIP AND HEAT TREATMENT ON FINE STRUCTURE EVOLUTION OF EP741NP ALLOY PRODUCED BY SLM METHOD

Baskov F. A., Sentyurina Zh. A., Logachev I. A., Kaplanskii Yu. Yu., Logacheva A. I., Levashov E.A.

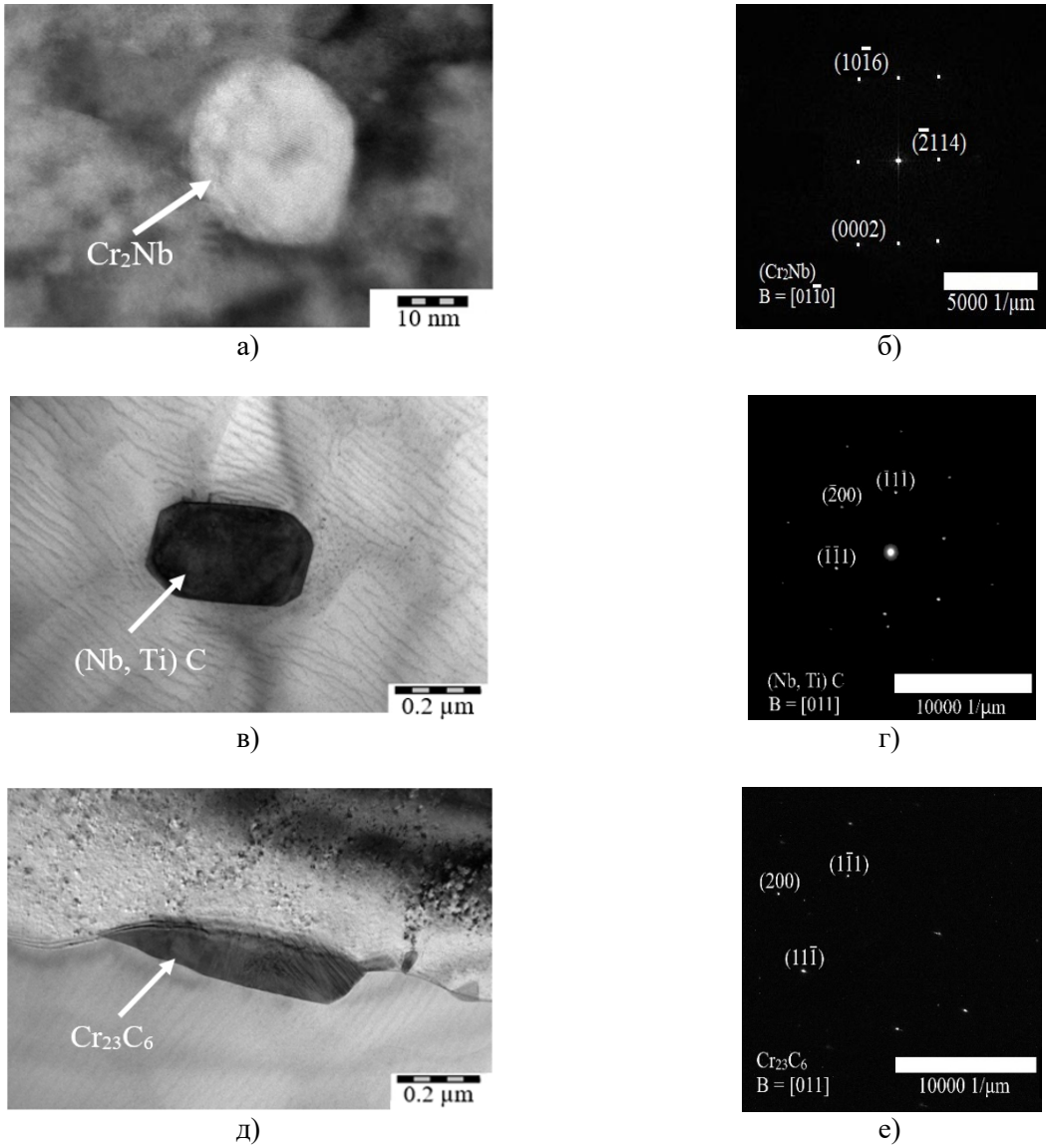
This work is aimed at studying the effect of hot isostatic pressing (HIP) and heat treatment (HT) on the microstructure of the heat-resistant EP741NP nickel alloy produced by selective laser melting (SLM). The structural evolution was studied by X-ray powder diffraction, optical microscopy, as well as scanning and transmission electron microscopy. Special focus was placed on fine structure investigation to identify strengthening phases and dopant distribution. HIP resulted in segregation of the strengthening γ'-phase consisting of irregularly shaped inclusions of heterogeneous size. Heat treatment led to a higher content of the γ'-phase, its refinement and more homogeneous distribution within the alloy matrix. It was found that different Laves phases were formed in the interdendritic space during SLM and were transformed to MC and $M_{23}C_6$ carbide phases during the subsequent HIP and HT.

На сегодняшний день в современном двигателестроении получение деталей из жаропрочных никелевых сплавов является весьма дорогостоящим и трудоемким процессом. Это связано с тем, что детали из данного класса материалов, как правило, имеют сложную форму и плохо поддаются механической обработке. Появление технологии послойного селективного лазерного сплавления (СЛС) позволяет ускорить и удешевить процесс изготовления деталей для авиа- и ракетно-космической отрасли. Однако в процессе формирования изделий методом СЛС реализуются принципиально новые процессы структурообразования, связанные со спецификой послойного синтеза и требующие детального изучения. Целью данной работы являлось исследование влияния ГИП и термической обработки (ТО) на эволюцию структуры никелевого жаропрочного сплава ЭП741НП, полученного методом СЛС. Особое внимание уделено изучению тонкой структуры сплава, в том числе идентификации химического и фазового состава упрочняющих фаз.

В качестве исходного материала для процесса СЛС использовался сферический порошок из сплава ЭП741НП, полученный методом плазменного центробежного распыления в АО «Композит». Экспериментальные образцы изготавливались на установке СЛС, оснащенной иттербиевым волоконным лазером с выходной мощностью 400 Вт, в среде аргона. Последующие операции ГИП и ТО по типу «закалка + старение» проводили по стандартным для исследуемого сплава режимам. Структуру экспериментальных образцов исследовали методами оптической и сканирующей

электронной микроскопии. Исследование тонкой структуры при высоком разрешении осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Фольги для ПЭМ изготавливали с использованием установки двухлучевого ионного травления.

СЛС- образцы характеризуются однофазной структурой, представленной пересыщенным твердым раствором на основе Ni (γ-фаза) с параметром ГЦК решетки a = 3.587 Å. Характерной особенностью структуры является формирование столбчатых зёрен, рост которых направлен в сторону воздействия лазерного луча, т. е. вдоль оси Z. В свою очередь столбчатые зерна состоят из субзерен, которые представляют собой колонии со-направленных осей дендритов первого порядка. Стоит отметить, что при воздействии лазера температура ванны расплава достигает порядка 3000 К, а скорость охлаждения при кристаллизации находится на уровне 10^4 К/с, что приводит к деформационным процессам за счет термических напряжений в материале и, как следствие, к образованию высокой плотности дислокаций в теле дендритов. В результате микросегрегаций в процессе кристаллизации на границе дендритов выделяются частицы различной конфигурации. Методом ПЭМ высокого разрешения в междендритных областях СЛС- образцов выявлены и идентифицированы три фазы Лавеса Cr_2Nb, Ti_2Ni, Cr_2Hf, а также интерметаллидное соединение Cr_5Al_8. На рисунке 1а представлена одна из выявленных частиц Cr_2Nb, идентификация которой осуществлялась по Фурье- трансформации, приведенной на рисунке 1б. Представленная фаза имеет ГПУ решетку и относится к пространственной группе P63/mmc.



а) б)

в) г)

д) е)

Рисунок 1 – Примеры частиц и соответствующих им Фурье- трансформаций, выявленных методом ПЭМ в структуре сплава ЭП741НП после СЛС (а, б), СЛС + ГИП (в, г) и СЛС+ГИП+ТО (д, е)

Применение ГИП способствует образованию ярко выраженной зёренной структуры, а также выделению упрочняющей γ'-фазы на основе Ni_3Al и частиц с большим содержанием Nb и Ti. Внутри зерна γ'-фаза распределяется в виде частиц кубической формы размером от 0.5 до 2 мкм, по границе зерна – в виде цепочек достаточно крупных включений вытянутой формы с максимальным линейным размером от 2 до 10 мкм. Методом ПЭМ после ГИП в структуре образцов выявлены карбидные частицы. Так, на рисунке 1в приведена частица карбида (Nb,Ti)C, идентифицированная по электронограмме (рисунок 1г). Представленный карбид имеют ГЦК решетку и относятся к пространственной группе Fm-3m (225).

Применение последующей ТО способствует увеличению доли γ'-фазы, ее измельчению до 150-400 нм и более равномерному распределению в матрице γ-фазы, а также выделению в объеме и по границам зерен мелкодисперсных карбидных фаз. При этом карбидные частицы (Nb,Ti)C преимущественно выделяются в объеме зерна, а частицы $Cr_{23}C_6$ – на границе зерен. Пример частицы $Cr_{23}C_6$ приведен на рисунке 1д, соответствующая ей Фурье- трансформация – на рисунке 1е. Фаз Лавеса в образцах после ГИП и ТО практически не обнаружено.

Таким образом, в данной работе выявлено, что в процессе СЛС происходит выделение интерметаллидных фаз Cr_2Nb, Ti_2Ni, Cr_2Hf по границам дендритов. Проведение последующих ГИП и ТО способствует растворение фаз Лавеса, унаследованных после процесса СЛС, и приводит к формированию карбидных фаз MeC и $Me_{23}C_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда (Проект № 19-79-10226).

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА НАНЕСЕННОГО ОКСИДА СЕРЕБРА НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ЯЧЕЙКЕ ХАРНЕДА

Щипунов А.Н., Прокунин С.В., Добровольский В.И., Веньгина Д.А.
Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
mera@vniiftri.ru

STUDY OF THE EFFECT OF THE DEPOSITED SILVER OXIDE AMOUNT ON THE METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF SILVER-SILVER CHLORIDE ELECTRODES USED IN THE HARNED CELL

Для передачи, воспроизведения и хранения единицы водородного показателя на территории Российской Федерации, во ФГУП «ВНИИФТРИ», применяется Государственный первичный эталон показателя активности pH ионов водорода в водных растворах, зарегистрированный под номером ГЭТ 54-2019. В состав первичного эталона pH входят хлорсеребряные электроды (ХЭ), парк которых необходимо периодически обновлять, ввиду их высокой чувствительности к измеряемой среде и солнечному свету [1], поэтому срок службы ХЭ в среднем составляет не более 2 лет. Изготовление ХЭ представляет собой очень длительный и трудоемкий процесс, требующий значительных затрат, в частности применения серебра. Перед изготовлением ХЭ приготавливают пасту оксида серебра, которую затем выдерживают во влажной среде и темном месте, в течение нескольких недель. Пасту получают химическим способом, переводя нитрат серебра в оксид. Полученная таким образом паста должна быть обязательно промыта до уровня pH ~ 7,00, иначе, влияние продуктов реакции может привести к нарушению адгезии при нанесении пасты на заготовку. Далее полученную пасту послойно наносят на платиновую заготовку и помещают в муфельную печь при температуре 450 °C в течение 30 минут. Из литературных данных [1] известно, что масса слоя оксида серебра должна быть в интервале 150 – 200 мг, поэтому для достижения нормальных прочностных свойств ХЭ требуется наносить 6 – 7 слоев, что значительно увеличивает суммарное время изготовления электродов. Более того, после изготовления новой партии электродов ее необходимо «состарить», то есть выдержать в условиях отсутствия солнечного света 2 – 3 недели. Таким образом, общее время изготовления ХЭ составляет от 4 до 6 месяцев, при условии правильно приготовленной пасты оксида серебра, качество которой зависит от чистоты используемых химических реактивов.

После изготовления электродов проводят обор полученных образцов, для использования их в составе Государственного первичного эталона pH. Пример отбора электродов представлен на рисунке 1.

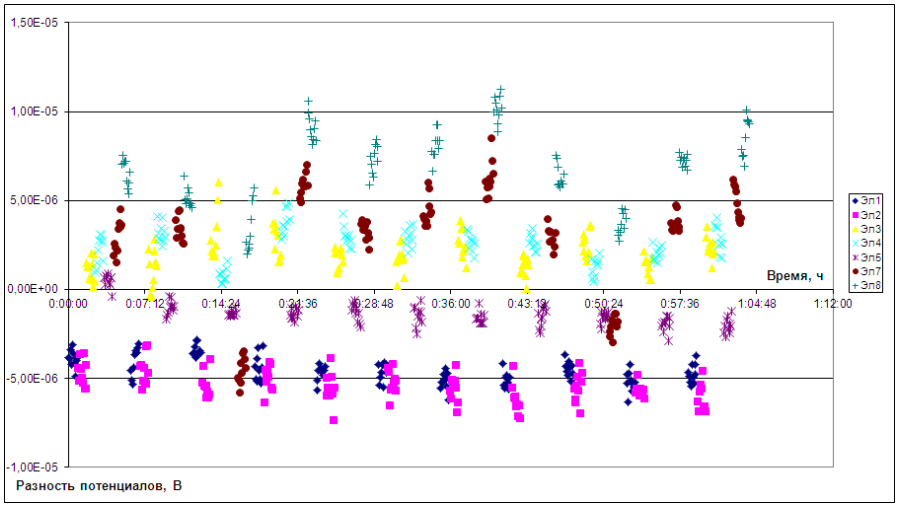


Рис.1.Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени относительно 6-го электрода (0,01m раствор NaCl, T=25°C) [2]

Как видно из диаграммы, потенциал изготовленных ХЭ не всегда однороден и стабилен, поэтому часть электродов отбраковывается, нанесенная паста удаляется, а оставшаяся платиновая заготовка используется повторно.

Целью настоящей работы стало уменьшение количества наносимой пасты оксида серебра с целью экономии времени изготовления ХЭ, без ухудшения метрологических характеристик.

На рисунке 2 представлены снимки хлорсеребряных электродов исследуемых образцов, полученные «намазным» методом насения пасты оксида серебра, а) 50 мг Ag2O до проведения процесса хлорирования, б) 200 мг Ag2O, после проведения процесса хлорирования.



Рис.2 Хлорсеребряные электроды с массой элементов: а) 50 мг Ag2O и б) 200 мг Ag_2O.

Для этого исследования было отобрано 8 электродов, на 4 из которых нанесли пасту оксида серебра массой 50 мг и 4 электрода изготовленных по классической методике [3] массой 200 мг. Электрохимическое нанесение серебра проводилось подачей постоянного тока с силой тока 10 мА.

В работе приведены результаты исследования метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, изготовленных для использования в составе Государственного первичного эталона pH. Проведены исследования по изучению влияния количества нанесенной пасты оксида серебра на стабильность стандартного потенциала хлорсеребряных электродов. Оценено время необходимое для полного изготовления электродов.

Заключение

С учетом того, что ФГУП «ВНИИФТРИ» является ведущим институтом в области метрологического обеспечения измерения pH-метрии и оказывает услуги по проведению поверки и калибровки рабочих эталонов pH ведущим метрологическим организациям, которые в свою очередь, обеспечивают передачу единицы pH средствам измерений в России, настоящая работа позволит, путем обновления парка высокоточных ХЭ электродов, входящих в состав ГЭТ 54-2019, поддерживать на высоком уровне измерительные возможности Государственного первичного эталона pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бейтс Р.* Определение pH. Теория и практика // Издательство «Химия». 1972. С. 247-251.
2. *Добровольский В.И., Прокунин С.В., Морозов И.В., Глаздов А.А.* Исследование метрологических характеристик хлорсеребряных электродов Государственного первичного эталона показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54 – 2011 // Измерительная техника. 2016. № 9. С. 68-70.
3. ГОСТ 8.134-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда. // М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.

****

ХЛОРИДНЫЕ РАСПЛАВЫ КАК РЕАКЦИОННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИОННОГО СОСТАВА НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Вьюгин Н.А., Хохлов В.А., Докутович В.Н.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

mforhw@gmail.com

CHLORIDE MELTS AS REACTION MEDIA FOR SYNTHESIS AND IONIC MODIFICATION OF LITHIUM NIOBATE AND TANTALATE

Viugin N.A., Khokhlov V.A, Dokutovich V.N.

Ниобат и танталат лития являются практически важными акусто- и оптоэлектрическими материалами и сегнетоэлектриками [1, 2]. Разработка и развитие нетрадиционных способов их синтеза и замещения ионов лития катионами щелочноземельных и переходных металлов может привести к улучшению их фотокаталитической активности, люминофорных, сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств.

В настоящей работе термостойкие хлоридные расплавы изучены и использованы как реакционные среды и прекурсоры для синтеза и модифицирования ионного состава тонких порошков ниобата и танталата лития.

Для синтеза ниобата и танталата лития использован предложенный нами ранее способ [3], основанный на взаимодействии оксидов лития, ниобия и тантала, *in situ* образованных в результате реакций компонентов расплавленных гомогенных смесей хлорида лития и пентахлорида ниобия или пентахлорида тантала, с кислородом воздуха. Он позволил получить однофазные порошки $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ (рис. 1) однородного морфологического состава со средними размерами частиц от 200 до 300 нм.

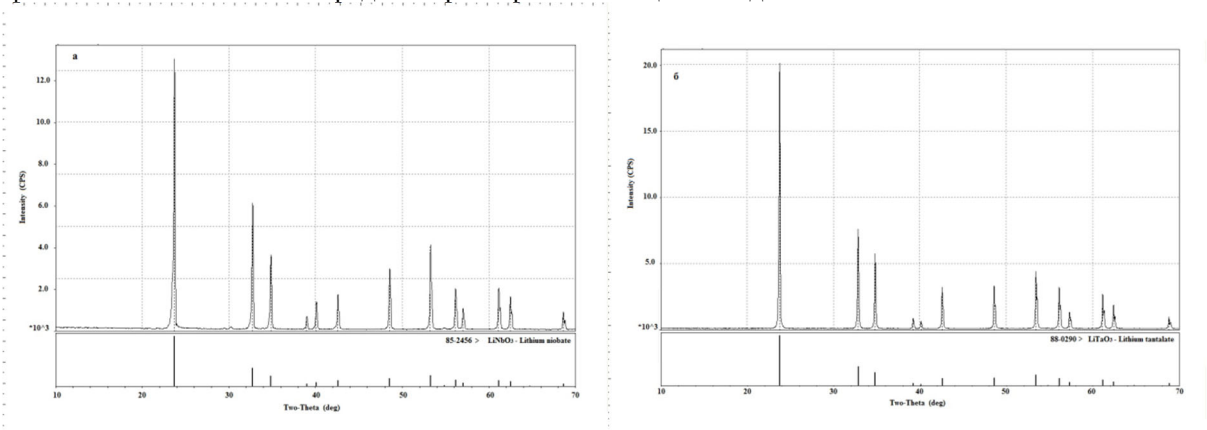


Рис. 1. Дифрактограммы ниобата лития (а) и танталата лития (б), синтезированных в расплавленном хлориде лития при 700ºС и использованных в экспериментах по модифицированию их катионного состава.

Модифицирование ионного состава ниобата и танталата лития было изучено на примере изоморфного гетеровалентного замещения ионов Li^+ на Ca^{2+} методом изотермической обработки их синтезированных порошков в хлоридных расплавах, содержащих дихлорид кальция, в течение 5 часов при температурах 700 либо 750 ºС в инертной (аргоновой) или воздушной газовой атмосфере. В качестве реакционных сред – модификаторов были выбраны расплавленные смеси ($0.35CaCl_2$–$0.65LiCl$), ($0.80CaCl_2$-$0.20LiCl$) и ($0.40CaCl_2$–$0.60KCl$). Предварительные эксперименты по изотермической выдержке исходных порошков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ в эвтектической смеси (LiCl–KCl) при 700 ºС показали, что они не взаимодействуют с ее расплавом.

После опытов охлажденные до комнатной температуры оксидно-солевые смеси промывали дистиллированной водой, осадки отделяли фильтрованием, высушивали и исследовали методами рентгеновской дифракции (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), энергодисперсионного анализа (ЭДА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Элементный химический состав солевых реакционных сред определяли методом атомной эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты рентгенофазового анализа осадков, полученных после изотермической выдержки порошков $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ в расплавах $0.35CaCl_2$-$0.65LiCl$, $0.4CaCl_2$-$0.6KCl$ и $0.80CaCl_2$-$0.20LiCl$, показали, что продукты взаимодействия в основном содержали метаниобат или метатанталат лития ($CaNb_2O_6$ и $CaTa_2O_6$), а также небольшое количество $Ca_2Nb_2O_7$ ($Ca_2Ta_2O_7$) и исходных веществ. Например, из рентгенограммы модифицированного в расплаве ($0.35CaCl_2$-$0.65LiCl$) порошка ниобата лития (рис. 2) видно, что при изоморфном гетеровалентном замещении продуктом реакции был бипирамидальный метаниобат кальция ($CaNb_2O_6$) с орторомбической структурой типа ферсмита, кристаллизующейся в пространственной группе *Pbcn*. О подобном же результате для обработанного в этом расплаве танталата лития свидетельствуют спектры КРС (рис. 3) и сведения, полученные при комплексном исследовании методами СЭМ и ЭДС порошка LiTaO3, модифицированного в расплаве ($0.4CaCl_2$-$0.6KCl$). Согласно им поверхность порошков обогащена метатанталатом кальция ($CaTa_2O_6$) с орторомбической структурой типа ринерсонита с той же пространственной группой *Pbcn*.

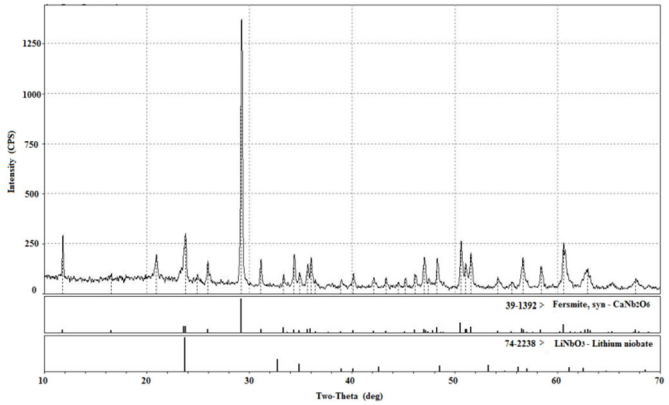


Рис. 2. Дифрактограмма ниобата лития, модифицированного в расплавленной смеси хлоридов лития и кальция при 700 °С.

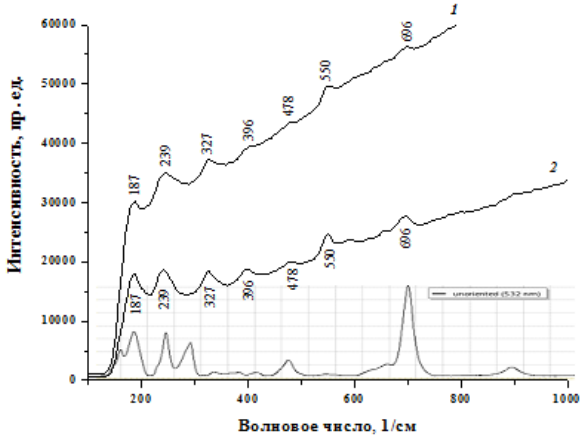


Рис. 3. Спектры КРС поверхности порошков $LiTaO_3$, обработанных расплавом ($0.4CaCl_2$-$0.6KCl$) в аргоновой (1) и воздушной (2) газовых атмосферах при 750 °С. Здесь же показаны для сравнения справочные данные для спектра $CaTa_2O_6$ [4].

Результаты исследования продемонстрировали возможность синтеза и модифицирования ионного состава ниобата и танталата лития в реакционных средах на основе термически устойчивых хлоридных расплавов

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00475а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калиников В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука. 2002. 302 с.
2. *Weis R.S., Gaylord T.K.* // Appl. Phys. A. 1985. V. 37. P. 191– 203.
3. *Khokhlov V.A., Dokutovich V.N., Viyugin N.A., Bobrova K.O.* // Russian Metallurgy (Metally). 2019. V. 2. P. 90–96.
4. RRUFF Database. http://rruff.info/Rynersonite/R080064.

****

ОБМЕННОЕ СМЕЩЕНИЕ В МИКРОИГЛАХ α-Fe/PrDy-FeCo-B НА ГРАНИЦЕ ФЕРРОМАГНЕТИК / ФЕРРИМАГНЕТИК

Дворецкая Е.В., Коплак О.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
Dvoretskaya95@yandex.ru

EXCHANGE DISPLACEMENT IN MICRO-NEEDLES α-Fe/PrDy-FeCo-B AT THE BORDER OF FERROMAGNETIC / FERRIMAGNETIC

Задачами современной магнитной микро- и наноэлектроники является разработка и создание миниатюрных сенсоров слабых магнитных полей, электрического тока, механических напряжений, температуры, магнитоимпедансных сенсоров, а также магнитных микроманипулятов для биологии и медицины. В качестве датчиков таких устройств могут быть использованы магнитные микроиглы нового типа с кристаллическим ферромагнитным ядром α-Fe и аморфной ферримагнитной оболочкой PrDy-FeCo-B, полученные методом экстракции висящей капли расплава. Микроиглы α-Fe/PrDy-FeCo-B диметром 20 – 100 мкм и длинной до 60 мм обладают гладкой цилиндрической поверхностью (параметр шероховатости R_a ~ 1.2 нм) и низкой дефектностью, квадратной петлей гистерезиса с полем переключения ~ 100 Э в диапазоне температур 150 – 300 К, высоким коэффициентом магнитострикции, а также четырьмя дискретными уровнями магнитного момента [1-5].

Локальное изменение намагниченности вдоль микроиглы α-Fe/PrDy-FeCo-B длинной 1640 мкм, исследовали с помощью магнитооптического микроскопа Danoham NanoMOKE3. Благодаря тому, что аморфная оболочка была не равномерно распределена по всей длине микроиглы, локальные петли гистерезиса сильно отличались. На рис.1 представлены основные типы петель магнитного гистерезиса, которые встречаются при сканировании микроиглы по всей длине.

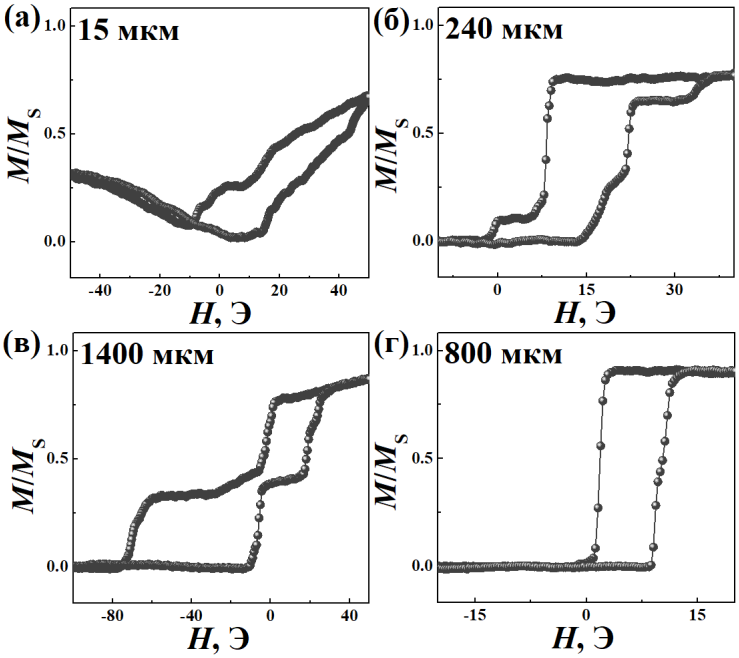


Рис.1. Петли магнитного гистерезиса на разном удаление от конца микроиглы. Поворот плоскости поляризации света, пропорциональный намагниченности поверхности микроиглы M, представлен в виде, нормированном на намагниченность насыщения M_S.

Близко к краю микроиглы зафиксированы несимметричные петли гистерезиса, обусловленные концевыми (замыкающими) доменами (рис. 1а). Ближе к центру микроиглы, на расстояниях 240 мкм от краев (рис.1б и 1в), наблюдаются петли гистерезисов, содержащие переходы между четырьмя состояниями намагниченности. В центре микроиглы на расстоянии 800 мкм от его конца петля магнитного гистерезиса становится практически прямоугольной, демонстрируя бистабильное состояние (рис. 1г). Важно отметить, что центр прямоугольной петли магнитного гистерезиса сдвинут на $H_B = 4 – 5$ Э от начала координат в сторону положительных полей. Этот эффект обменного смещения важен как для понимания физики магнетизма исследуемых микроигл, так и для практических применений.

Смещение петли гистерезиса в многослойных ферромагнитных структурах связано с тем, что магнитомягкая компонента (Fe ядро микроиглы) испытывает влияние одной из магнитных подрешёток антиферромагнитной компоненты (ферримагнитная редкоземельная оболочка микроиглы).

Обменное смещение прямо доказывает, что имеется обменный контакт между ферро- и антиферромагнетиком, т.е. ядро и оболочка связаны не магнитным дипольным, а обменным взаимодействием, которое является короткодействующим и действует на расстояниях ~ 1 нм и меньше. При расстояниях между ферро- и антиферромагнетиком на уровне межатомных расстояний ~ 0.1 нм это обменное взаимодействие не позволило бы влиять внешнему магнитному полю на взаимную ориентацию намагниченности ядра и оболочки потому, что в этом случае величина обменного взаимодействия значительно (на много порядков величины) превышала бы Зеемановское взаимодействие. И тогда мы бы не наблюдали петли магнитного гистерезиса с несколькими стабильными состояниями.

Профиль коэрцитивной силы H_C вдоль длины микроиглы показан на рисунке 2а.

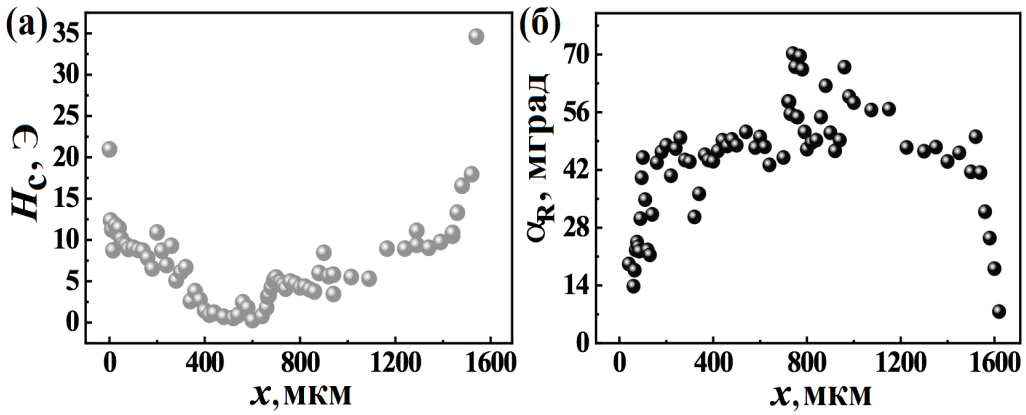


Рис.2. Зависимость коэрцитивной силы H_C от расстояния до одного конца микроиглы (а) и отношения $\alpha_R = M_R/M_S$ от расстояния до микроиглы (б). Длина микроиглы L = 1650 мкм.

Как видно, максимальные значения получены на концах, а минимальные – в середине микроиглы. Отношение остаточного магнитного момента M_R к намагниченности насыщения M_S выраженное как $\alpha_R = M_R/M_S$ демонстрирует противоположное поведение. Максимальное значение прямоугольности петли α_R наблюдалось в центральной части микроиглы. Полученные данные относятся к намагниченности оболочки, вызванной внешним магнитным полем и полем рассеяния ядра. Таким образом, локальное сканирование намагниченности микроиглы позволяет выделять ее участки с разными магнитными свойствами, обусловленными взаимодействием ядра и оболочки.

Работа поддержана грантом РФФИ «Стабильность» 20-32-70025

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2020. V. 62 (4). P. 562-566.
2. *Morgunov R.B. и др.* // JMMM. 2020. V. 497. 166004.
3. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2019.V. 61. P. 2090-2096.
4. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2020. V. 62 (8). P. 1187-1191.
5. *Morgunov R. и др.* // Materials Letters. 2020. V. 273. 127954.

****

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА ОТ ВАРИАЦИИ СОСТАВА

Дубов В.В.[1, 2], Досовицкий Г.А.[1, 3], Гордиенко Е.В.[1, 3], Карпюк П.В.[1, 3], Кузнецова Д.Е.[1, 3], Волков П.А.[1, 3], Исмагулов А.М.[1, 3], Коржик М.В.[3, 4]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[3]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[4]НИИ Ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

valery_dubov@mail.ru

DEPENDENCE OF PROPERTIES OF CERAMIC SCINTILLATION MATERIAL WITH GRANATE STRUCTURE ON VARIATION OF COMPOSITION

Dubov V.V.[1, 2], Dosovitskiy G.A.[1, 3], Gordienko E.V.[1, 3], Karpyuk P.V.[1, 3], Kuznetsova D.E.[1, 3], Volkov P.A.[1, 3], Ismagulov A.M.[1, 3], Korzhik M.V.[3, 4]

Сцинтилляционные материалы применяются для детектирования ионизирующих излучений в компьютерной рентгеновской томографии [1], в гамма-спектроскопии [2], в электронной микроскопии [3], при обнаружении нейтронов [4] и т. д. Одни из перспективных сцинтилляторов – сложные оксиды со структурой граната состава $(Gd, Y)_{3-x}Ce_x(Al, Ga)_5O_{12}$. Преимуществом данных Ce-активированных материалов является сочетание высокой плотности (свыше 6 г/см^3), значительного светового выхода (более 40 000 фот./МэВ) и быстрой кинетики высвечивания, что обеспечивает многофункциональность их применения [1-6]. Производство керамики вместо монокристаллов позволяет снизить затраты на изготовление и упростить создание изделий больших размеров и сложных форм.

Контроль состава при получении материала является важной задачей, так как: а) определение погрешности в стехиометрии, принципиально не влияющей на функциональные свойства, необходимо для организации контролируемого производственного процесса; б) разработка составов, превосходящих стехиометрический по каким-либо характеристикам, позволит создать более эффективные детекторы излучений.

В данной работе получали керамический материал состава $Gd_xCe_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$, варьируя содержание Gd до 5 ат.% в сторону избытка или недостатка относительно стехиометрии. Для этого синтезировали шихту методом совместного осаждения из азотнокислых растворов с последующей термообработкой при температуре 850 °C; проводили измельчение полученного порошка, формировали цилиндрические компакты методом одноосного прессования и осуществляли их спекание при температуре 1600 °C в атмосфере воздуха. Полученные образцы диаметром ~ 14 мм и толщиной ~ 2 мм исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской дифракции, изучали их фотолюминесцентные и сцинтилляционные свойства.

На рисунке 1 представлены результаты РЭМ образцов, демонстрирующие образование в керамике нестехиометрических составов вторичных фаз, структуру и элементный состав которых определили рентгеноспектральным микроанализом и рентгеновской дифракцией. Наблюдается увеличение размеров зёрен основной фазы гранта при недостатке Gd относительно стехиометрии, что может быть связано с процессами жидкофазного спекания, реализующихся в бинарной системе $Gd_2O_3 – Ga_2O_3$ при содержании Gd_2O_3 менее 38 мол.% и температурах выше 1580 °C [7].

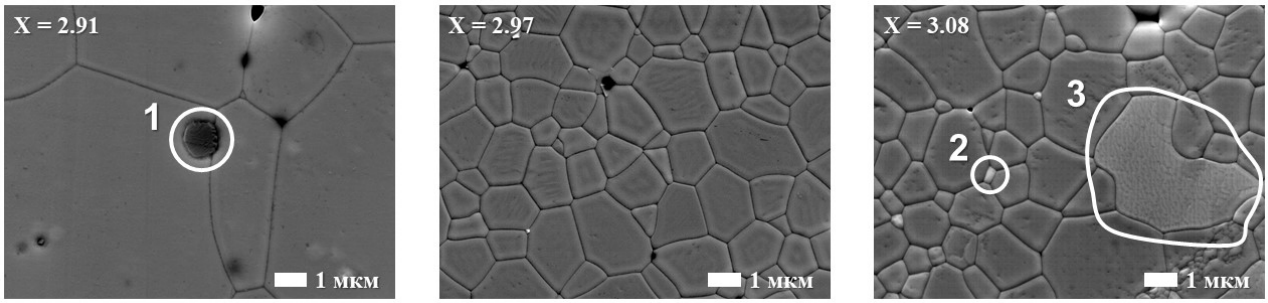


Рисунок 1. Результаты РЭМ образцов керамики состава $Gd_xCe_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$:
1 – примесная фаза оксидов α-Al_2O_3, β-Ga_2O_3; 2 – примесная фаза перовскита, насыщенная Ce;
3 – примесная фаза перовскита, обеднённая Ce

Установили влияние вариации состава на оптическое поглощение керамического материала, среднюю интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) и кинетику её затухания при возбуждении светом с длиной волны 450 нм (рисунок 2).

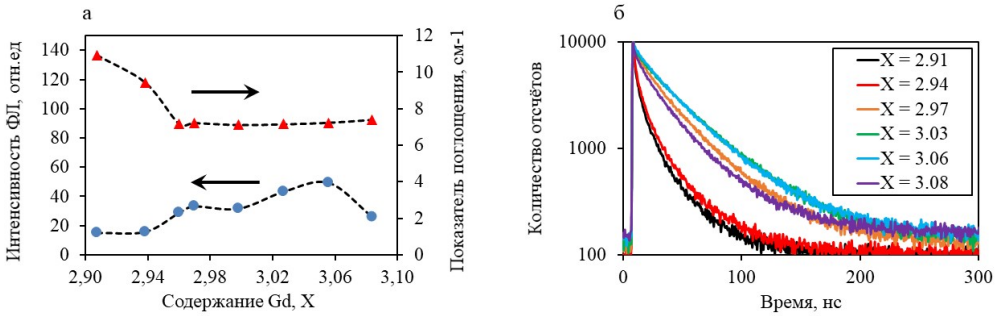


Рисунок 2. Показатель поглощения и интенсивность ФЛ (а), кинетика затухания ФЛ (б) образцов керамики состава $Gd_xCe_{0.03}Al_2Ga_3O_{12}$

Зависимости на рисунке 2, а демонстрируют, что избыток Gd в составе (X > 2.97) до определённого предела ведёт к росту интенсивности фотолюминесценции на 30 – 35%, а недостаток – к существенному снижению. Схожая зависимость наблюдается и для светового выхода сцинтилляций (рост с 34 000 фот/МэВ до 48 000 фот/МэВ при избытке Gd, снижение при недостатке). При этом оптическое поглощение в интервале длин волн 550 – 700 нм (на участке, свободном от влияния люминесценции) меняется незначительно. Это показывает, что увеличение яркости свечения связано с вариацией состава и не обусловлено изменением оптических характеристик. Возможная причина возрастания интенсивности – образование в структуре граната антиузельных дефектов, являющихся аналогами изоэлектронных примесей и выступающих в качестве центров собственной УФ-люминесценции или центров захвата (изоэлектронные ловушки генерируются в нижней части запрещённой зоны). [1, 9]. Недостаток Gd ведёт к падению светопропускания и яркости, однако методика оценки световыхода, минимизирующая влияние прозрачности материала [8], позволяет утверждать, что снижение интенсивности свечения также обусловлено формированием дефектов. Изоэлектронные ловушки образуются в верхней части запрещённой зоны [1], что ведёт к повышению вклада фосфоресценции и ослаблению флуоресценции. Показатель поглощения при избытке Gd почти не меняется, так как фазы граната и перовскита обладают схожими оптическими свойствами и структурой [9, 10]. Образующиеся при недостатке Gd примесные фазы оксидов Al, Ga заметно отличаются по свойствам от основной и это приводит к падению пропускания [11, 12], а рост зёрен, вероятно, недостаточный для преодоления эффектов, связанных с фазовой неоднородностью [13].

Таким образом, сцинтилляционная керамика GAGG:Ce с избытком Gd около 3 ат. % представляет значительный интерес для практического использования в детекторах благодаря существенно большей светоотдачи в сравнении с материалом стехиометрического состава.

Исследования выполнены в рамках работы по гранту Правительства Российской Федерации («мегагрант»), договор № 14.W03.31.0004 от 20.02.2017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kanai T., Satoh M., Miura I.* // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V.91. P. 456- 462.
2. *Seeley Z., Cherepy N., Payne S.* // J. Cryst. Growth. 2013. V. 379. P. 79- 83.
3. *Jae-Hong Lim et al.* // Current Applied Physics 2019. V. 19.3. P. 303-307.
4. *Dosovitskiy G., Karpyuk P. et al.* // Radiation Measurements. 2019. V. 126. P. 106-133.
5. *Kamada K. et al.* // Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. P. 505104.
6. *Lecoq P. Gektin A., Korzhik M., Nicolas J. et al.* // Journal of Solid State Chemistry. 1984. V. 52. P. 101-113.
8. *Gordienko E. et al.* // Optical Materials. 2018. V. 78. P. 312-318.
9. *Сокульская Н. Н.*: дис. – Ставрополь: НН Сокульская, 2004.
10. *Lucchini M. T. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2017. V. 852. P. 1-9.
11. *Wang C., Lin Y.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 87–93.
12. *Galazka Z.* // Semiconductor Science and Technology. 2018. V. 33. P. 113001.
13. *Carter C. Barry and Grant M. Norton* // New York: springer. 2007. V. 716.

****

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИССЛЕДОВНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Зайнуллин О.Б.[1], Коморников В.А.[1], Сорокина Н.И.[1], Тимаков И.С.[1]

[1]*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия*

OlegBZainul@yandex.ru

METHODS FOR PRODUCING MONOCRYSTALS OF SALTS OF TRANSITION ELEMENTS AND RESEARCH OF IT PROPERTIES

В данной работе представлены результаты исследования условий воспроизводимого получения и свойств оптически чистых монокристаллов водорастворимых солей переходных элементов. Описаны условия роста из насыщенных растворов кристаллов $NiCl_2$•$6H_2O$, $NiCl_2$•$4H_2O$, $[Ni(en)_3]Cl_2$•$2H_2O$, $Rb_2MeCl_4 \cdot 2H_2O$ (где Me – Co, Ni, Cu) методами управляемого снижения растворимости и изотермического упаривания, а также их оптические и термические свойства. Продемонстрировано влияние состава растворителя на процесс формирования кристаллов. Также рассмотрено влияние природы лигандов и координационного окружения комплексообразующего атома на оптический спектр пропускания полученных образцов.

This paper presents the results of a study of the conditions for reproducible production and the properties of optically pure single crystals of water-soluble salts of transition elements. The growth conditions from saturated solutions of crystals of $NiCl_2$•$6H_2O$, $NiCl_2$•$4H_2O$, $[Ni(en)_3]Cl_2$•$2H_2O$, $Rb_2MeCl_4 \cdot 2H_2O$ (where Me is Co, Ni, Cu) by controlled reduction of solubility and isothermal evaporation, as well as their optical and thermal properties. The effect of solvent composition on the process of crystal formation is demonstrated. The influence of the nature of the ligands and the coordination environment of the complexing atom on the optical transmission spectrum of the obtained samples is also considered.

Водорастворимые кристаллы переходных элементов (Ni, Co, Cu) привлекают внимание возможностью их использования в качестве оптических фильтров для выделения узких спектральных интервалов в диапазоне от ближнего УФ до ИК-спектра. Дополнительным преимуществом именно водорастворимых кристаллов является относительная простота их получения и контроля процесса роста и качества получаемого кристалла.

В рамках разработок, направленных на расширение списка пригодных для применения в спектральных приборах кристаллов, ведутся исследования по определению условий воспроизводимого получения кристаллов хлоридов Ni, Co, Cu. Проводятся исследования влияния природы координационного окружения (характер лигандов, симметрия ближней координационной сферы) атома переходного элемента на наблюдаемые спектральные характеристики кристаллов.

В качестве объектов исследования были выбраны кристаллы $NiCl_2 \cdot nH_2O$, $CoCl_2$ nH_2O (где n=4;6), $[Ni(en)_3]Cl_2$ $2H_2O$. Также интерес представляют кристаллы, образующиеся в трехкомпонентных системах $MeCl_2 \cdot 6H_2O$ – RbCl – H_2O (где Me – Ni, Co, Cu). Для достижения поставленных целей необходимо решить следующие задачи: определение условий воспроизводимого получения монокристаллов, изучение физико-химических свойств во взаимосвязи со структурными данными.

Спектр данных монокристаллов был получен с использованием методик управляемого снижения температуры и изотермического испарения растворителя, причем стоит отметить, что в некоторых экспериментах был использован модифицированный растворитель. В качестве добавки использовались как органические составляющие (ДМФА, этиловый спирт), так и неорганические (азотная, соляная кислоты). Изменения растворителей насыщенных растворов повлияло не только на внешний вид кристаллов, но и на фазовый состав.

Исследования по росту позволили получить кристаллы $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2$ $6H_2O$, $Rb_2CoCl_4 \cdot 2H_2O$, $Rb_2NiCl_4 \cdot 2H_2O$, $Rb_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, $[Ni(en)_3]Cl_2$ $2H_2O$, пригодные для исследования оптических спектров. Изучены их физико-химические свойства. Впервые уточнена структура кристалла $[Ni(en)_3]Cl_2$ $2H_2O$. Исследована фазовая диаграмма системы RbCl – CuCl2 $2H_2O$ – H_2O в диапазоне температур 20-50ºС.

Работа проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. В работе использовано оборудование ЦКП ИК РАН.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОЕВ $LiNbO_3$ И НАНОКОМПОЗИТА $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$

Ильясов А.И.[1,2], Никируй К.Э.[1], Емельянов А.В.[1,3], Ситников А.В.[1], Стремоухов С.Ю.[1, 2], Рыльков В.В.[1,4], Демин В.А.[1]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия
[4]Фрязинский филиал института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия
sashailyasov99@gmail.com

PROPERTIES OF NANOLAYERS $LiNbO_3$ AND NANOCOMPOSITE $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ BASED MEMRISTORS

Properties of memristive structures with capacitor geometry, based on 40 nm $LiNbO_3$ and 10 nm $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ films, were studied. Abrupt transition from mono- to multifilament resistive switching mechanism at increasing of metal concentration in nanocomposite was first shown. Theoretical explaining of this effect using previously proposed model is provided.

Мемристоры – устройства, способные обратимо изменять своё резистивное состояние под действием приложенного напряжения и при протекании тока, а также сохранять это состояние после снятия внешнего воздействия. В настоящее время они широко используются для создания нейровычислительных систем и многоуровневой резистивной памяти с произвольным доступом (RRAM) [1]. В первых они могут использоваться как для имитации синапсов – связей между нейронами, так и для аппаратной реализации самих нейронов. Уже были продемонстрированы простейшие системы на основе мемристоров, которые можно обучить распознавать образы, способные к обучению с подкреплением, многослойные перцептроны и др. [2].

Часто мемристивный эффект наблюдается в структурах типа металл/оксид/металл, в которых переключение между состояниями с высоким (HRS) и низким (LRS) сопротивлением обусловлено электромиграцией катионов металлов или кислородных вакансий. В результате таких процессов в оксидном изоляционном слое образуются (при переходе в LRS), изменяются и разрушаются (при переходе в HRS) проводящие каналы – филаменты. Поскольку оксид достаточно однороден, этот процесс в большой степени носит случайный характер. Это является важным фактором, уменьшающим воспроизводимость свойств мемристоров, а также приводящим к их деградации после некоторого количества резистивных переключений (РП).

В структурах типа металл/нанокомпозит/металл (М/НК/М) образование филаментов должно происходить вдоль перколяционных цепочек, состоящих из наногранул металла в НК, а потому устойчивость к деградации таких структур должна быть выше [3]. Конфигурация перколяционных цепочек зависит в первую очередь от концентрации металла в НК и их пространственного расположения. Впервые на важность эффектов перколяции применительно к РП было обращено внимание в наших работах [4]. В них исследовались структуры на основе $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ с довольно толстым слоем нанокомпозита (2-3 мкм), в которых был обнаружен мемристивный эффект с отношением сопротивлений R_{OFF}/R_{ON} в HRS и LRS соответственно, достигающий 100 при оптимальной концентрации металла $x_{opt} \approx$ 8-15 at. % ниже порога перколяции. Наличие промежуточных резистивных состояний (пластичность) и хорошая воспроизводимость эффекта позволили имитировать с их помощью некоторые важные свойства биологических синапсов [4].

При этом, возможности уменьшения толщины активных областей образцов остались за рамками работ [4, 5]. Однако нанометровые толщины активных областей необходимы для создания мемристивных устройств с высокой информационной ёмкостью и большой плотностью синаптических связей.

Целью данной работы было исследование структур М/НК/$(LiNbO_3)_{100-x}$/М на основе $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ и $LiNbO_3$ (LNO) с активной областью не толще 50 нм. Структуры были получены методом ионно-лучевого распыления. Нижний электрод Cr/Cu/Cr напылялся на кремниевую подложку, на него через теневую маску с диаметром отверстий 5 мм осаждались слои LNO толщиной 40 нм и НК толщиной 10 нм. После этого, также через маску, формировались верхние электроды Cr/Cu/Cr толщиной 1 мкм и размером 0.5 мм × 0.2 мм. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием источника-измерителя NI PXIe-4140 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech). Измерения ВАХ проводились при

заземлении нижнего электрода и линейном изменении напряжения на верхнем в последовательности 0 → +5 → -5 → 0 В с шагом 0.1 В. Для автоматизации измерений было специально разработано программное обеспечение в среде LabVIEW.

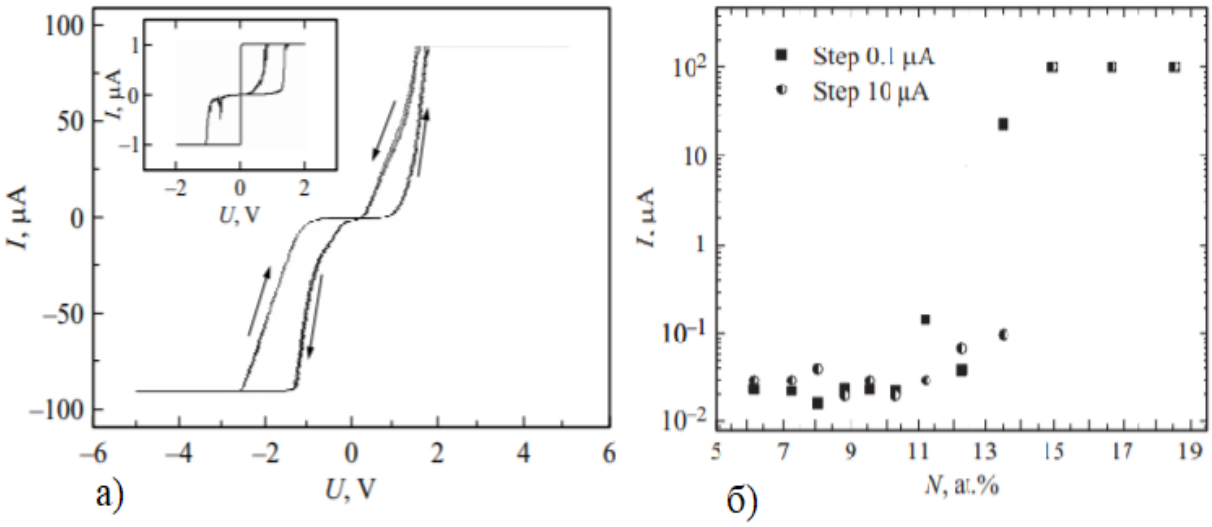


Рис. 1 а) ВАХ НК мемристора с x около 13.5 at. % (на вставке - 6 at. %); б) зависимость тока, при котором происходит пробой мемристора, от концентрации металла

Типичный вид ВАХ структуры M/НК/LNO/M представлен на рис. 1. Он был получен при развёртке по напряжению с ограничением тока на уровне 100 мкА для структуры с x ≈ 15 at. % (на вставке – 6 at. %, ограничение тока – 1 мкА). При напряжении чтения 0.5 В окно изменения сопротивлений составляет 50-1000 кОм, отношение сопротивлений $R_{OFF}/R_{ON} \sim 20$, достаточное для применения в нейровычислительных системах.

При развёртке по току без ограничения его величины наблюдается необратимое изменение структур и переход их в постоянно проводящее состояние с сопротивлением около 10 Ом. Характер этого перехода сильно отличается для структур с разной концентрацией металла. При x < 13.5 at.% наблюдается резкий пробой при токах около 20-30 мкА. При больших содержаниях металла снижение сопротивления наблюдается только при токах около 100 мА. Зависимость тока, при котором структура необратимо переходит в проводящее состояние, от концентрации металла в НК представлена на рис. 2. Результаты были получены при развертке с шагом 0.1 мкА и 10 мкА, при этом можно заметить, что характер пробоя не зависит от шага развёртки. На основе полученных результатов предложена модель резистивного переключения структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 18-79-10253 на оборудовании Ресурсного центра при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ielmini D.* // Semicond. Sci. Technol. 2016. V. 31. P. 063002. DOI 10.1088/0268-1242/31/6/063002

2. *Xia Q., Yang J.J.* // Nature Mater. 2019. V. 18. P. 309 DOI 10.1038/s41563-019-0291-x

3. *Choi B.J., Torrezan A.C., Norris K.J., Miao F., Strachan J.P., Zhang M.X., Ohlberg D.A.A., Kobayashi N.P., Yang J.J., Williams R.S.* // Nano Lett. 2013. V. 13. № 7. P. 3213 DOI 10.1021/nl401283q

4. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С.* // ЖЭТФ 2018. Т. 153. № 3. С. 424 DOI 10.7868/S0044451018030094

5. *Nikiruy K.E., Emelyanov A.V., Demin V.A., Sitnikov A.V., Minnekhanov A.A., Rylkov V.V., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V.* // AIP Adv. 2019. V. 9. P. 065116 DOI 10.1063/1.5111083

****

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ FE-30MN-5Si

Кадиров П.О., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Пустов Ю.А., Прокошкин С.Д.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

Pulat_1993-2009@mail.ru

EFFECT OF THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SHAPE MEMORY ALLOY FE - 30MN - 5Si

Методами микрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного и металлографического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, хронопотенциометрии, потенциодинамической вольтамперометрии и механических испытаний изучено влияние термомеханической обработки по различным режимам на структуру, модуль Юнга, механические свойства при растяжении, характеристические температуры обратимого мартенситного γ↔ε превращения и характеристики электрохимического поведения биорезорбируемого сплава Fe-30Mn-5Si (масс. %).

Термомеханическая обработка, включающая горячую прокатку (степень деформации e=0.3, температура деформации 600 или 800°C) либо холодную прокатку (e=0.3) с последеформационным отжигом при 500 или 600°C, по данным рентгенографического анализа приводят к заметному уменьшению объемной доли мартенситной ε-фазы при комнатной температуре по сравнению с исходным состоянием сплава (гомогенизационный отжиг при 900°C, 60 мин, закалка в воде). При калориметрическом определении характеристических температур γ↔ε превращения в зависимости от режима ТМО показано снижение температуры начала мартенситного превращения Ms до температуры, близкой к температуре человеческого тела, которое в наибольшей степени реализуется в случае горячей прокатки при 800°C.

В результате ТМО уменьшается модуль Юнга сплава (от 120 до 97-112 ГПа), причиной чего является «размягчение» кристаллической решетки при приближении температуры деформации растяжением к температуре Ms, обусловленное увеличением концентрации дефектов решетки (дислокаций, субграниц, границ зерен), вызывающим снижение температуры Ms.

Наиболее значительный рост предела текучести σ0,2 (с 190 до 380-390 МПа) при резком уменьшении пластичности по сравнению с исходным состоянием достигается в результате холодной прокатки и последеформационного отжига, что связано с наиболее высокой концентрацией дефектов решетки в нерекристаллизованном зерне. Меньший прирост предела текучести (до 320 и 260 МПа) при сохранении высокой пластичности достигается после горячей прокатки при 600 и 800°C, соответственно, что связано с развитием благоприятных процессов динамической полигонизации и рекристаллизации.

Определены стационарные потенциалы сплава в модельном биологическом растворе, моделирующем состав жидкой фракции костной ткани человека. Режим ТМО не оказывает существенного влияния на потенциал коррозии, но его значения оказываются на более чем 200 мВ отрицательнее потенциала железа, что свидетельствует о более высокой электрохимической активности сплава.

Скорость анодного растворения сплава возрастает по сравнению с железом независимо от режима ТМО, что связано с высокой объемной долей мартенситной ε–фазы, выполняющей роль анодной структурной составляющей. Определены плотности токов коррозии образцов чистого железа и сплавов для всех режимов обработки, рассчитаны скорости коррозии.

Наиболее предпочтительной обработкой сплава Fe-30Mn-5Si с точки зрения практического применения следует считать горячую прокатку при 800°C, которая при приемлемой скорости растворения сплава (0.47 мм/год) обеспечивает наиболее близкую к температуре человеческого тела температуру Ms (39±3) °C.

****

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ КВАЗИНЕПРЕРЫВНОГО РКУП НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ СПФ Ti-Ni

Карелин Р.Д.[1,2], Хмелевская И.Ю.[2], Андреев В.А.[1], Комаров В.С.[1,2], Перкас М.М.[1], Юсупов В.С.[1], Прокошкин С.Д.[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия*

RDKarelin@gmail.com

INFLUENCE OF VARIOUS REGIMES OF QUASI-CONTIONIOUS ECAP ON FORMATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES IN Ti-Ni SMA

Karelin R.D., Khmelevskaya I.Yu., Andreev V.A., Komarov V.S.,
Perkas M.M., Yusupov V.S., Prokoshkin S.D.

The influence of various regimes of equal channel angular pressing (ECAP) in quasi-continuous mode on the structure formation, mechanical and functional properties of Ti-Ni SMA is studied in the present work. ECAP is carrying out with a channel intersection angle of 110° and 120° in the temperature range of 350-450 °C with number of passes from 2 to 7. Optimum deformation temperatures for ECAP in a quasi-continuous mode are determined as 400 °C for channel intersection angle of 120° and 450 °C for – 110°. Conducting of quasi-continuous ECAP at temperatures above 450 ºC leads to a significant dynamic softening, which does not allow formation of a grain-subgrain structure with required dispersion. ECAP at temperatures below 400 ºC leads to the premature sample failure.

Применение равноканального углового прессования (РКУП) в цикле термомеханической обработки сплавов с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni приводит к интенсивному измельчению структуры и соответствующему улучшению механических и функциональных свойств. С помощью применения РКУП в классическом режиме (с отжигами и дополнительными подогревами заготовки между проходами) в СПФ Ti-Ni удавалось сформировать только субмикрокристаллическую структуру, не обеспечивающую достижение максимальных значений функциональных характеристик. Ранее было показано, что РКУП в квазинепрерывном режиме (без пауз и дополнительных подогревов заготовки между проходами) позволяет добиться дополнительного измельчения структуры, по сравнению с РКУП в классическом режиме, и приводит к дополнительному измельчению структуры и повышению комплекса свойств.

В данной работе было проведено исследование влияния температуры деформации и угла пересечения каналов матрицы при проведении квазинепрерывного РКУП на формирование структуры и свойств в СПФ марки ТН-1. Температуру деформации изменяли в пределах от 350 до 450 °С. Угол пересечения каналов матрицы составлял 110° и 120°. Количество проходов по разным режимам варьировалось от 2 до 7. Структурные исследования полученных образцов проводили с использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Температурный интервал мартенситных превращений изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Механические свойства определяли методом одноосного растяжения и твердости по Виккерсу, максимальную полностью обратимую деформацию и температурный интервал восстановления формы – термомеханическим методом, при деформации изгибом.

В результате анализа полученных в работе результатов была определена оптимальная температура проведения РКУП в квазинепрерывном режиме: при угле пересечения каналов φ = 120° – 400 °С, при φ = 110° – 450 °С. Проведение квазинепрерывного РКУП при температуре выше 450 ºС приводит к значительному динамическому разупрочнению заготовки, которое не позволяет сформировать зеренно-субзеренную структуру требуемой дисперсности. Проведение РКУП при температуре ниже 400 °С приводит к преждевременному разрушению заготовки на этапе, который не обеспечивает достижения уровня свойств, полученного в результате РКУП при более высокой температуре. Уменьшение угла пересечения каналов со 120° до 110° и соответствующее этому увеличение истинной накопленной деформации за проход приводит к изменению фазового состава, выражающемуся в увеличении количества промежуточной R-фазы и обеспечивающему аномально высокую пластичность при испытании на растяжение в результате смещения в область комнатной температуры предмартенситного состояния («размягчения» кристаллической решетки) сплава. Для формирования смешанной зеренной/субзёренной структуры с размером структурных элементов в наноструктурном диапазоне число проходов при квазинепрерывном РКУП должно быть не менее 5.

****

ПОЛУЧЕНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА ИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО СЫРЬЯ

Карпюк П.В., Досовицкий Г.А., Гордиенко Е.В., Кузнецова Д.Е., Досовицкий А.Е., Коржик М.В.

НИЦ «Курчатовский институт», НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА

silancedie@mail.ru

OBTAINING OF SCINTILLATION CERAMICS BASED ON COMPLEX GARNET OXIDES FROM HIGHLY PURE RAW MATERIALS

Неорганические сцинтилляторы в настоящий момент являются одними из наиболее распространённых материалов для детектирования ионизирующего излучения. Это связано с совокупностью таких свойств как высокая плотность, энергетическое разрешение и радиационная стойкость, в той или иной мере характерных для данного вида материалов в отличие от пластиковых или жидких сцинтилляторов. Особый интерес в последнее время стали представлять сцинтилляторы на основе сложнооксидных соединений на основе Ga, Al, Y, Gd со структурой граната, активированных лантаноидами (в первую очередь – церием), так как помимо упомянутых выше достоинств в виде высокой плотности и световыхода, они так же обладают и сравнительно быстрой скоростью высвечивания сцинтилляций (менее 100 нс), что выгодно отличает их от таких классических неорганических сцинтилляторов, как NaI(Tl) или $CdWO_4$ [1, 2].

Наиболее распространённой формой неорганических сцинтилляторов является монокристалл. Однако, выращивание кристаллов сопряжено с высокими энергетическими и временными затратами. Керамическая форма является потенциально менее ресурсозатратной в получении, а также несёт и ряд преимуществ как, например, возможность варьировать состав получаемого материала в более широких пределах и получать изделия сложной геометрической формы. На данном этапе технологического развития получение сцинтилляционной керамики из Ga- содержащих соединений с высоким оптическим пропусканием, необходимом при использовании в качестве детектирующего материала, сопряжено или с энергозатратными методами, требующими специального оборудования (например, горячего изостатического прессования) [3]. Известны также способы получения прозрачной керамики с добавлением специальных добавок (плавней) для улучшения спекаемости. Но такие широко используемые плавни как SiO_2 и MgO заметно снижают выход сцинтилляций керамики на основе сложнооксидных фаз со структурой граната даже в количестве порядка 100 ppm, в то время как для вспомогательного эффекта при спекании их добавка должна быть значительно больше [4]. Таким образом, существует необходимость в поиске альтернативных путей получения сцинтилляционной керамики.

В своей работе мы получаем керамику на основе следующих составов: $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ (YAG:Ce), $Gd_{3-x}Ce_xAl_2Ga_3O_{12}$ (GAGG:Ce) и $(Gd,Y)_{3-x}Ce_xAl_2Ga_3O_{12}$ (GYAGG:Ce). В качестве исходного сырья используются оксиды и нитраты целевых компонентов высокой степени чистоты (5N). Исходные компоненты переводятся в форму смешанного азотнокислого раствора требуемого состава, который постепенно приливают к избыточному объёму осадителя. Полученный в результате обратного совместного осаждения осадок представляет собой агломерированные первичные частицы размером 100 нм. Для получения фазы граната полученные осадки подвергали термообработке. Из-за крупного размера вторичных частиц, образующихся как на стадии осаждения, так и при термообработке, и общей неравномерности гранулометрического состава полученные таким образом порошки дополнительно подвергали механическому измельчению. В качестве метода компактирования использовали одноосное прессование и литьё суспензий. Путём спекания в атмосфере кислорода удалось получить керамику плотностью более 99% от теоретической и полным пропусканием порядка 50% при толщине образца в 1 мм. Световыход полученной керамики при возбуждении гамма-квантами с энергией 662 кэВ (на пропускание) и альфа-частицами с энергией 5.5 МэВ (на отражение) составил 30 и 60 фотонов/КэВ, соответственно.

Исследования выполнены в рамках работы по гранту Правительства Российской Федерации («мегагрант»), договор № 14.W03.31.0004 от 20.02.2017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamada K. et al.* Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped (Y, Gd) 3 (Ga, Al) 5O12 multicomponent garnet compounds //Journal of Physics D: Applied Physics. 2011. Т. 44. №. 50. С. 505104.

2. *Lim J. H. et al.* Potential of GAGG: Ce scintillation crystals for synchrotron X-Ray micro-imaging // Current Applied Physics. 2019. Т. 19. №. 3. С. 303-307.

3. *Seeley Z. M., Cherepy N. J., Payne S. A.* Homogeneity of Gd-based garnet transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy // Journal of crystal growth. 2013. Т. 379. С. 79-83.

4. *Li J. et al.* Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 2012. Т. 32. №. 11. С. 2971-2979.

****

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$

Кварацхелия А.Р.[1*], Задорожный В.Ю.[1,2], Клямкин С.Н.[3], Задорожный М.Ю.[1], Бердоносова Е.А.[3], Миловзоров Г.С.[1], Калошкин С.Д.[1]

[1]НИТУ МИСиС, Москва, Россия

[2]Erich Schmid Institute of Material Science, Austrian Academy of Science, Leoben, Austria

[3]Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Moscow, Russia

**aaaaskar123@gmail.com*

SYNTHESIS, STRUCTURE AND HYDROGEN STORAGE PROPERTIES OF $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ AMORPHOUS ALLOY

Водородная энергетика – одно из наиболее активно развивающихся направлений в настоящее время. В значительной мере повышенный интерес к этой сфере обусловлен ухудшающейся экологической обстановкой, следовательно, необходимостью поиска более безопасных для природы и одновременно эффективных источников энергии. Наиболее распространенный способ получения водорода при помощи паровой конверсии природного газа на выходе даёт газ с примесями, однако для эксплуатации необходим водород высокой чистоты. В данный момент для очистки водорода применяются селективные барьеры – мембраны. Данные материалы делятся на два типа – металлические и полимерные, первые обладают высокой селективностью, но низкой проницаемостью, вторые обладают высокой проницаемостью, но низкой селективностью. Для достижения оптимальных параметров как в проницаемости, так и в селективности разрабатывается новый класс материалов – композитные полимерные мембраны, армированные сплавами накопителями водорода (СНВ). Кристаллические СНВ – хорошо изученный класс материалов, обладающий высокими емкостными параметрами, но в то же время склонностью к водородному охрупчиванию и снижению механических и сорбционных параметров после нескольких циклов поглощения и выделения водорода. Аморфные СНВ могут быть более перспективными наполнителями газоразделительных мембран, так как из-за особенностей структуры и её высокой дефектности скорости диффузии в некоторых случаях могут быть выше, чем в наиболее распространенном материале для очистки водорода –палладии (Pd) [1].

В настоящей работе проведён анализ тонкой структуры и водородосорбционных свойств металлического стекла $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$, полученного с помощью электродугового переплава с последующей закалкой из расплава быстровращающимся медным барабаном. Поставлен ряд экспериментов по гидрированию аморфного сплава электрохимическим и газофазным методами. Использован электронно-оптический, дифракционный рентгенографический, и калориметрический методы анализа для исследования сплава как до, так и после гидрирования. Экспериментально установлено, что максимальная водородсорбционная ёмкость сплава составляет H/M около 0,6. Анализ ПЭМ выявил формирование насыщенного водородом слоя толщиной 35 нанометров на поверхности частицы металлического стекла. Образующийся слой обратимо взаимодействует с водородом, а выявленная толщина слоя позволяет относительно точно оценить водородсорбционную емкость исследуемого материала. Нужно отметить, что результаты проведённых в настоящей работе исследований отличаются от ранее полученных результатов, представленных в литературе. В своем исследовании Eliaz и др. получили значение $H/M = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ при исследовании аморфного сплава того же состава [2]. Таким образом, в нашей работе показано, что сама аморфная структура способна поглощать водород в достаточно большом количестве, но этот процесс только поверхностный, а объемный аморфный сплав не может реализовать эту способность.

В перспективе при продолжении работ планируется создание и всестороннее исследование композиционной мембраны на основе полимерной матрицы с наполнителем из сплава на основе металлического стекла.

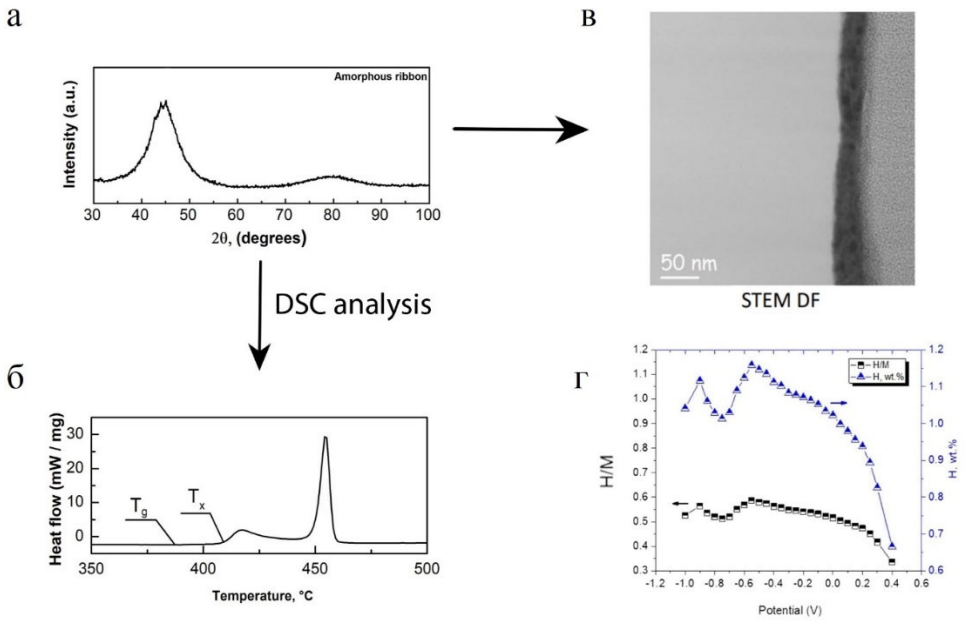


Рисунок 1. Дифрактограмма аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ (а); данные дифференциальной сканирующей калориметрии (б); абсорбирующий слой на поверхности аморфной ленты толщиной 35 нанометров, выявленный с помощью ПЭМ (в);зависимость количества поглощенного водорода от потенциала при электрохимическом насыщении (г)

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС», проект № К2-2020-020, а также Российский Научный Фонд (проект № 19-13-00207).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geiller T., Kim M.-H., Kim Yu-Ch., Suh Jin-Yoo, and Fleury E.* Hydrogen permeation properties of in-situ Ti-based bulk metallic glass matrix composite membranes. // Nanotech. Mat. and Dev. Conf. (NMDC), 2011. DOI: 10.1109/NMDC.2011.6155410

2. *Eliaz N., Eliezer D.* An Overview of Hydrogen Interaction with Amorphous Alloys // Adv. Perf. Mat.1999. V. 6.P.5 DOI: 10.1023/A:1008748627295

****

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЕ СВЕРХУПРУГИХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti-Zr-Nb ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ В МОДЕЛЬНОМ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

Коробкова А.А., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Пустов Ю.А., Прокошкин С.Д.
Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Москва, Россия
korobkova.aa@misis.ru

Титан и его сплавы широко используют для изготовления медицинских имплантатов ввиду сочетания высоких механических свойств, сравнительно малой плотности, хорошей био- и гемосовместимости, высокой коррозионной стойкости. Особенно перспективными для данного применения являются сплавы с эффектом сверхупругости, так как они обладают повышенной биомеханической совместимостью с костной тканью. Один из таких сплавов – никелид титана Ti-Ni (нитинол), из которого изготавливают стенты сосудов, ортодонтические дуги и др., однако он наполовину состоит из канцерогенного никеля. В настоящее время проводят активные разработки в области безникелевых сверхупругих сплавов, в частности, сплавов на основе системы Ti-Zr, в состав которых входят только биосовместимые компоненты. Варьируя содержание компонентов сплавов и режимы обработки, можно достигать высокого комплекса функциональных свойств: сверхупругое

поведение при комнатной температуре за счет протекания обратимого мартенситного превращения β (ОЦК) ↔ α" (ромбич.), низкий модуль упругости и высокий кристаллографический ресурс обратимой деформации.

Основную часть своего жизненного цикла имплантат находится в организме человека в контакте с весьма агрессивными средами, например, кровью или слюной, поэтому важной задачей является исследование электрохимических характеристик материала имплантата в модельных физиологических средах под действием циклических нагрузок. Показано, что сплавы обладают способностью к самопассивации в слабо-окислительных растворах, а также способностью к быстрому восстановлению пассивной пленки на поверхности, подверженной механическим воздействиям.

В качестве материалов были получены сплавы Ti-18Zr-15Nb, Ti-18Zr-14Nb, Ti-18Zr-13Nb-1Ta, Ti-22Nb-6Zr методом вакуумно-дугового переплава. Термомеханическая обработка (ТМО) образцов включала холодную прокатку и последеформационный отжиг. Образцы подвергали отжигу при 600 °С в течение 30 минут в защитной атмосфере аргона с последующей закалкой в воду в специальной печи для быстрого закаливания. Для механоциклических испытаний в среде была сконструирована установка, позволяющая создать деформацию для образца, находящегося непосредственно в рабочем растворе, в интервале значений, характерных для наблюдаемых в реальных условиях. Для испытаний использовали пластины размером длиной 120 мм, шириной 3 мм и толщиной 0,5 мм, по 5 образцов каждого сплава. Частота циклов составила 0,9 Гц и деформация 1,5 % была использована в каждом цикле до разрушения. Измерения проводились в растворе Хэнкса, имитирующий неорганический компонент костной ткани и содержащий (концентрации, г/л): 8 NaCl, 0,4 KCl, 0,12 Na2HPO4 · 12H2O, 0,06 KH2PO4, 0,2 MgSO4 · 7H2O, 0,35 NaHCO3, 0,14 CaCl2, H2O (до 1 л раствора); pH = 7,4.

Показано, что средняя функциональная долговечность сплавов, определяемая как количество циклов нагрузка-разгрузка до разрушения (N_{max}) для сплава Ti-18Zr-15Nb составило 4225±677, что значительно больше, чем для остальных сплавов (для Ti-18Zr-13Nb-1Ta N_{max}=1086±559, для Ti-18Zr-14Nb N_{max}=1054±328, для Ti-22Nb-6Zr N_{max}=1354±339, для Ti N_{max}=898±318). Повышенная функциональная усталостная долговечность сплава Ti-18Zr-15Nb связана с его более совершенным сверхупругим поведением. По результатам испытаний на функциональную усталостную долговечность в растворе Хэнкса сплавы на основе Ti-Zr-Nb выдерживают до четырёх раз большее количество циклов до разрушения по сравнению с медицинским титаном, что наряду с более низким модулем Юнга свидетельствует об их более высокой биомеханической совместимости.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

****

РОСТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ПАРОВОГО ФИЗИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

Кулишов А.А.[1*], Постников В.А.[1], Сорокина Н.И. [1], Скоротецкий М.С. [2], Борщев О.В.[2]

[1]ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

[2]Институт синтетических полимерных материалов РАН, Москва

**adakyla1255@gmail.com*

THE GROWTH OF ORGANIC SEMICONDUCTOR CRYSTALS IN THE CONDITIONS OF PHYSICAL VAPOR TRANSPORT

KulishovA.A.[1], Postnikov V.A. [1], Sorokina N.I. [1], Skorotetcky M.S. [2], Borshchev O.B. [2]

[1]Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS

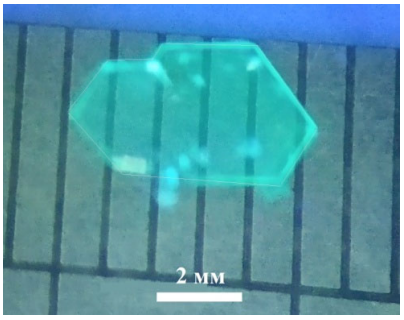
[2]Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS

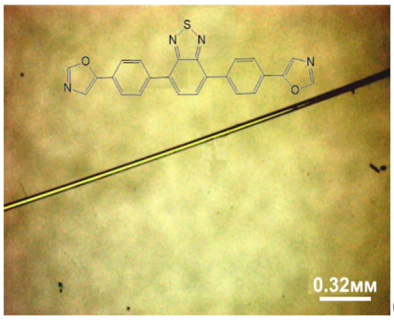
The results of studies of the growth of crystals of linear pi-conjugated oligomers from families of oligophenyls, oligoacenes, and new noncentrosymmetric molecules with a central benzothiadiazole fragment conjugated to phenylene and oxazole groups method of physical vapor transport.

Полупроводниковые линейные пи-сопряженные олигомеры представляют большой интерес для органической электроники и фотоники как материалы, на основе которых возможно сформировать методами роста из растворов или из пара кристаллические структуры с низким содержанием дефектов.

Наиболее существенной трудностью для выращивания из растворов линейных молекул с числом сопряженных звеньев $n \geq 4$ является их низкая растворимость. Рост органических полупроводниковых монокристаллов методом парового физического транспорта (ПФТ) ещё сравнительно мало изучен, однако представляет интерес с точки зрения получения качественных образцов с низким содержанием примесей с одной стороны и высокой эффективности относительно экономии вещества с другой. В данной работе представлены результаты исследований роста кристаллов линейных пи-сопряженных олигомеров из семейств олигофенилов, олигоаценов и новых нецентросимметричных молекул с центральным бензотиадиазольным фрагментом (БТД), сопряженным с группами фенилена и оксазола (рис.1б) в условиях ПФТ.

Синтез и наработка олигофенилов и олигомеров с центральным БТД фрагментом осуществлялась в ИСПМ РАН. Рост кристаллов был осуществлен на экспериментальных установках по росту в условиях ПФТ в лаборатории процессов кристаллизации Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. В качестве модельного вещества для исследования оптимальных условий роста в условии градиента температур и двух зонного температурного поля использовали антрацен (рис.1а). Кристаллическая структура выращенных монокристаллических образцов исследована с помощью монокристального дифрактометра Xcalibur S, а также на порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Методами оптической и сканирующей лазерной конфокальной микроскопии исследована морфология кристаллов. Обсуждается влияние молекулярной и кристаллической структуры линейных молекул на анизотропию роста кристаллов.



(а)


(б)

Рис.1.Кристаллы антрацена (а) и нового оксазол-фениленового олигомера с центральным бензотиадиазольным фрагментом (б).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-32-90145 в части исследований олигоаценов и олигофенилов и при поддержке гранта РФФИ № 18-33-20050 в части исследований олигомеров с центральным бензотиадиазольным фрагментом с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

****

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ, ДОПИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ, ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА KF-KCl-KI-K_2SiF_6-AlF_3

Лаптев М.В.*, Худорожкова А.О., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А., Жук С.И., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
m.laptev@ihte.uran.ru

PRODUCTION OF THIN SILICON FILMS DOPED BY ALUMINUM VIA ELECTROLYSIS OF KF-KCl-KI-K_2SiF_6-AlF_3 MELT

Laptev M.V., Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Zhuk S.I., Zaikov Yu. P.

The KF-KCl (2:1) -KI (75 mol.%) - K_2SiF_6 (0.15 mol.%) - AlF_3 electrolytes with different aluminum fluoride contents (c_{Al} 0.015, 0.03, or 0.15 mol.%) were used for studies. Electrochemical studies using cyclic voltammetry and chronoamperometry methods were applied.

Based on these data, it can be concluded that reduction of Si^{4+} and Al^{3+} is one-stage and the potential corresponding to the onset of aluminum electroreduction, is smaller in absolute value than the corresponding silicon potential. It was established that dense, continuous silicon films doped with aluminum can be obtained at a cathodic current density of 0.02–0.1 A·cm^{-2} for $t \geq 30$ s. from a melt containing 0.015 mol% AlF_3.

Электроосаждение из расплавленных солей является перспективным методом получения тонких кремниевых пленок. Подходящими электролитами являются кремнийсодержащие расплавы на основе галогенидов щелочных металлов, в том числе расплавленная смесь KF-KCl-KI-K_2SiF_6.

Перспективным подходом к получению кремниевых материалов для солнечной энергетики является осаждение тонких пленок кремния одновременно с небольшими количествами допирующего материала (элементами 3 и 5 группы), что позволяет получить кремний n- и p-типа, слои кремния с разным значением электропроводности. Для изучения процесса совместного электровосстановления можно использовать алюминий, поскольку он хорошо взаимодействует с кремнием и имеет близкие с ним потенциалы электроосаждения из расплавов солей.

Для исследований использовались электролиты KF-KCl (2/1)-KI (75 mol.%)-K_2SiF_6 (0.15 mol.%)-AlF_3 с различным содержанием фторида алюминия (c_{Al} 0.015, 0.03 или 0.15 mol. %). Эксперименты проводились в закрытой трехэлектродной ячейке из кварца в атмосфере высокочистого аргона.

Сравнение циклических вольтамперограмм (ЦВА) в расплавах с разной концентрацией ионов алюминия при прочих равных условиях показывает, что E_p сдвигаются в анодном направлении при увеличении c_{Al} (рис. 1a, c). На основании этих данных можно заключить, что восстановление Si^{4+} and Al^{3+} является одностадийным и потенциал, отвечающий началу электровосстановления алюминия, несколько меньше по абсолютной величине, чем соответствующий потенциал кремния. Во всех случаях катодные пики смещались в катодном направлении при увеличении скорости развертки, что указывает на квазиобратимость или необратимость процесса. Рисунок 1c демонстрирует, что при $\nu > 0.9$ V·s^{-1} механизм электровосстановления можно охарактеризовать как необратимый.

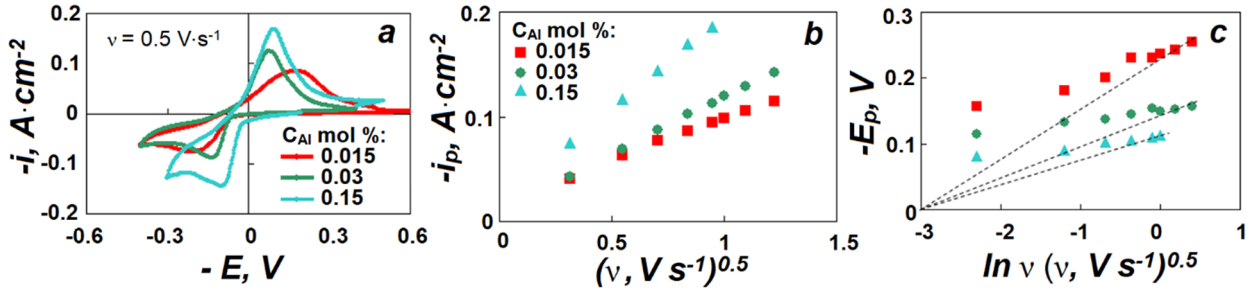


Рисунок 1 - Сравнение ЦВА (a), зависимостей пика катодной плотности тока от корня квадратного скорости развертки (b) и зависимостей потенциала катодного пика от логарифма скорости развертки (c) в расплавах KF-KCl (2:1) – 75 mol% KI –0.15 mol% K_2SiF_6–AlF_3 с различной концентрацией Al.

Сравнение безразмерных экспериментальных и теоретических (модель Шарифкера – Хиллза) хроноамперометрических зависимостей показало, что при электроосаждении из расплава с c_{Al} = 0.15 mol.% на стеклоуглероде происходит мгновенное зародышеобразование с диффузионно-контролируемым ростом. При электроосаждении из расплава, содержащего 0.03 mol.% Al, зародыши появляются постепенно.

Общий вид образцов, полученных на стеклоуглеродном электроде в потенциостатических условиях, представлен на рис. 2.

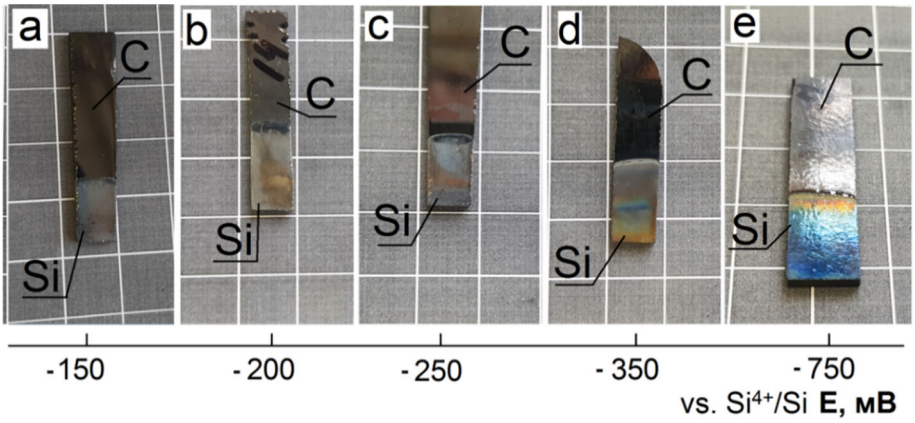


Рисунок 2 – Общий вид образцов, полученных при электроосаждении из расплава KF-KCl (2:1) – 75 mol.% KI –0.15 mol.% K_2SiF_6– 0.03 mol.% AlF при различных потенциалах в течение 60 с.

Морфологию и элементный состав полученных пленок исследовали методом SEM-EDS. Морфология осадка, полученного из расплава KF-KCl (2:1) – 75 mol% KI – 0.15 mol% K_2SiF_6– 0.03 mol% AlF при катодном потенциале 0.45 В в течение 60 с, и карты распределения Si and Al приведены на рис. 3. Можно отметить, что распределение алюминия довольно равномерное. Микрошероховатость осадка возрастала с увеличением потенциала осаждения.

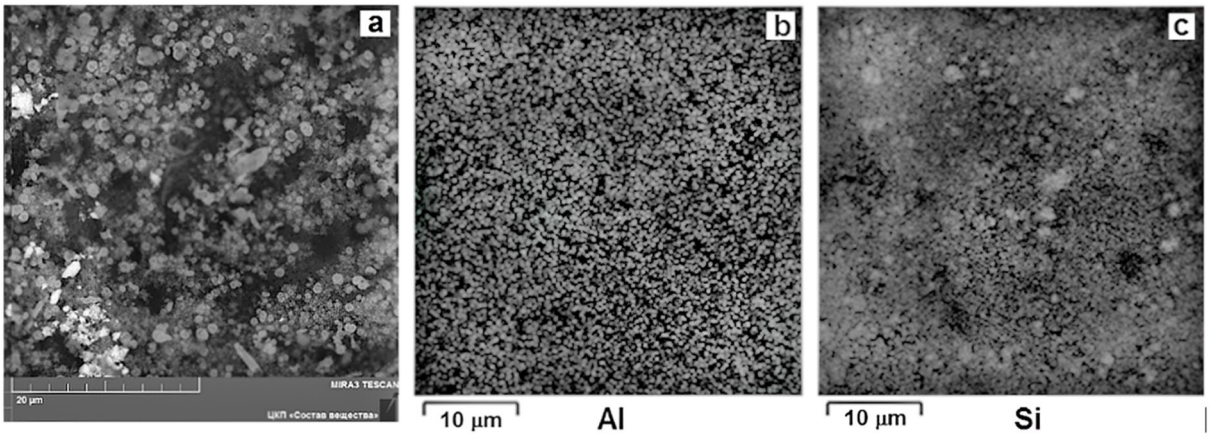


Рисунок 3 - SEM изображение осадка (a) и карты распределения Al (b) and Si (c) при их соосаждении из расплава KF-KCl (2:1) – 75 mol.% KI –0.15 mol.% K_2SiF_6– 0.03 mol.% AlF_3 в потенциостатических условиях (E = 0.45 В, t = 60 с).

Установлено, что плотные, сплошные пленки кремния, допированные алюминием, могут быть получены в гальваностатических условиях при катодной плотности тока от 0.02 до 0.1 А·cm^{-2} в течение $t \geq 30$ с из расплава, содержащего 0.015 mol.% AlF_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект № 16-13-00061).

****

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ЖАРОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ В ДВИГАТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ

Митрофанов А.Л.

Акционерное общество «Композит», Королёв, Московская область, Россия

info@kompozit-mv.ru

PRODUCTION TECHNOLOGY OPTIMIZATION OF ELECTRIC MELTING OF CALCIUM OXIDE STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE POWDER FOR APPLYING IN HEAT RESISTANT COATING OF PROPULSION ENGINES. MITROFANOV.

The technology used in Ukraine for producing zirconium dioxide powder was analyzed for its optimization in small-scale production. AO Kompozit had reduced the number of operations spent on the process of obtaining powder and creating a safer production. Managed to get rid of costly hydro- and pneumatic-classifications due to sieving on fractions and cleaning on a magnetic separator. Also was excluded grinding in cylindrical mills by metal balls, which allowed to get rid dissolution the smallest iron scrap in hydrochloric acid. As a result, the volumes of operations in Kompozit small production technology are 42 compared to 114 in Ukraine. The same used times are 38 versus 123 hours.

Высокая тепловая и эрозионная нагрузка в окислительной среде на двигатели второй ступени ракетоносителей требует применения специальных покрытий. На сегодняшний день для этих целей разработаны защитные покрытия на основе стабилизированного диоксида циркония. Данные покрытия наносят методом плазменного напыления.

Более 30 лет применяются порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом кальция, полученные путем высокочастотного переплава бадделеитовой руды, с последующим дроблением и размолом на фракции 40-100 мкм и 40-20 мкм.

Первоначально промышленная технология была разработана Украинским научно-исследовательским институтом огнеупоров им А.С. Бережного в 1988 году. В настоящей работе был детально проанализирован и проведен сравнительный анализ технологий, применяемых на Украине и АО Композит.

АО Композит для высокочастотного переплава исходного сырья использует установку Кристалл 401, которая обеспечивает сплавление диоксида циркония и оксида кальция при температуре выше 2700 ºС, с последующим дроблением и размолом на специализированном оборудовании.

В работе проведен обзор оборудования, используемого в отечественной и украинской технологиях, его эффективности; для более детального анализа идеологии, положенной в основу двух технологий, были составлены технологические схемы процессов для точного подсчета количества операций, затраченного времени и выхода готовой продукции.

Показано, что оптимизированная технология, применяемая на АО Композит, является более эффективной при опытно-промышленном производстве и экономически выгоднее промышленной, за счёт меньшего количеств операций, простоты применяемого оборудования для переработки слитка, что даёт меньшие затраты по времени. Оригинальная методика дробления на прессе позволяет получать порошки лучшего качества, за счет меньшего соприкосновения материала с мелющими частями. Фазовый анализ порошков, полученных по отечественной и украинской технологии, показал большее соотношение кубической фазы в нашей смеси.

****

АКТИВНАЯ ПАЙКА ВАКУУМНО-ПЛОТНЫХ МЕТАЛЛОСТЕКЛЯННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОБОЛОЧЕК ЭЛЕКТРОВАКУУМНЫХ ПРИБОРОВ

Хапов А.С., Чеканов С.В., Военнов А.В., Пеклич А.С.

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

vniia4@vniia.ru

ACTIVE BRAZING OF VACUUM-TIGHT METAL-GLASS JOINTS FOR THE SHELLS OF ELECTRIC VACUUM DEVICES

The objective of the study is to evaluate the possibility of using brazing in the creation of brazed joint of molybdenum and molybdenum glass, to identify the main parameters affecting the strength of this permanent joint.

It is shown that the main factors influencing the strength of the metal-glass compound are:

- inconsistency of linear coefficients of thermal expansion;
- presence of brazing fillet;
- plasticity of solder;

As a result of this work, a sealed metal-glass joint was obtained using active solder STEMET1202 based on titanium.

Создание неразъемных соединений из разнородных материалов является сложной технической задачей. Основная трудность при изготовлении конструкций, состоящих из различных материалов, связана с отличием их физических свойств при изменении температуры [1].

В данной работе с помощью программного комплекса ANSYS методом конечных элементов произведена оценка напряженного деформированного состояния при пайке молибденового стекла с молибденом с помощью припоев на основе меди, серебра и титана. Проведен 2D анализ, моделирующий процесс пайки металлостеклянного соединения при температуре 860 °С. Модели материалов задавались билинейной кривой, оценка прочности стекла производилась на основе первой теории прочности [2-4]. Так же в ходе работы получены образцы металлостеклянных соединений. Контроль герметичности осуществлялся с помощью гелиевого течеискателя.

Данная работа является актуальной в связи с широкими областями применения стекла и его соединений с металлами в микросхемах, транзисторах, электровакуумных приборах и др.

Целью исследования является оценка возможности применения пайки при создании паяного торцевого соединения молибдена и молибденового стекла, выявление основных параметров, влияющих на прочность данного неразъемного соединения.

Показано, что основными факторами, оказывающими влияние на прочность металлостеклянного соединения, являются: несогласованность коэффициентов линейного термического расширения, наличие галтели, пластичность припоя.

В результате работы получено герметичное металлостеклянное торцевое соединение с помощью активного припоя на основе титана STEMET1202.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Любимов М.Л.* Спаи металла со стеклом. // 2 изд. М.: Энергия. 1968. 280с.

2. *Чиркин В.С.* Теплофизические свойства материалов ядерной техники. // М.: Атомиздат, 1968. 484с.

3. Благородные металлы. Справ. изд./Под ред. *Савицкого Е.М.* // М.: Металлургия. 1984. 592с.

4. *Агеев Н.В.* Титан и его сплавы. Металлохимия и новые сплавы. // Сборник статей. Вып. VII. М.: Академия наук СССР. 1962. 305с.

****

Zr, Hf- СОДЕРЖАЩИЕ МАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ - ПРЕКУРСОРЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Похоренко А.С.[1], Щербакова Г.И.[1], Титов Д.Д.[2], Варфоломеев М.С.[1,3], Ашмарин А.А.[2], Стороженко П. А.[1]

[1]Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия,

[2]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия

[3]Московский авиационный институт, Москва, Россия

anastasiyapohorenko@yandex.ru

Zr, Hf - CONTAINING MAGNESIUMOXSANALUMOXANE - PRECURSORS MODIFIED ALUMOMAGNESIUM SPINEL

Бинарная керамика на основе алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ широко применяется для создания оптически прозрачных, термостойких, каталитически активных, электро-технических, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий, при этом, чем выше чистота используемых сырьевых материалов, тем более уникальными свойствами обладают получаемые на их основе керамокомпозиты [1,2].

Получение высокочистой алюмо-магниевой шпинели с высокой реакционной способностью методом механического обжига смесей оксидов и/или солей имеет ряд недостатков: высокие температуры синтеза, большое количество операций (измельчение, смешивание, последовательный обжиг), что загрязняет получаемый материал [3].

Алюмомагниевую шпинель $MgAl_2O_4$ получают и по золь-гель технологии [4,5], однако в настоящее время наиболее перспективны предкерамические элементоорганические поли(олиго)меры, которые позволяют получать высокочистую керамику, применяя иную «полимерную» технологию. Металлоорганический синтез дает возможность получать высокочистые оксиды элементов заданного состава и создавать из них материалы при значительно более низких температурах, чем при использовании технических оксидов, что обеспечивает совершенную наноструктуру керамокомпозита и, следовательно, должно повысить его физико-механические и эксплуатационные свойства [6].

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» синтезирован целый ряд керамообразующих органоэлементоксаналюмоксанов [6], в частности, предкерамические органомагнийоксаналюмоксаны с мольным отношением Al:Mg=2, которые являются предшественниками алюмомагниевой шпинели [6-8].

На основе органомагнийоксаналюмоксанов с Al:Mg=2 нами были синтезированы Zr, Hf-содержащие органомагнийоксаналюмоксаны, процесс термотрансформации которых в атмосфере воздуха при температуре 1500 ºС можно представить схемой:

$$[Mg(OR^{**})O]_k\cdot[Al(OR)_p(OR^{*})_g(OR^{**})_x(OH)_zO_y]_m\cdot[(R^{**}O)_3MeO]_n \xrightarrow[\text{при } m=2k]{20\text{-}900^{o}C} \underset{\textit{аморфный}}{k(MgO\cdot Al_2O_3)\cdot nMeO_2} \xrightarrow{900\text{-}1500^{o}C} \underset{\textit{шпинель}}{k(MgAl_2O_4)\cdot nMeO_2}$$

где m=2k,

R – C_2H_5; i-C_4H_9; R* – $C(CH_3)$=$CHC(O)OC_2H_5$; R** – $C(CH_3)$=$CHC(O)CH_3$; Me – Zr, Hf

Образцы керамики, полученной при 1500 ºС, были исследованы методами сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Морфология поверхности и рентгеновский элементный микроанализ образцов алюмомагниевой шпинели, модифицированной цирконием и гафнием, представлены на рисунках 1 и 2.

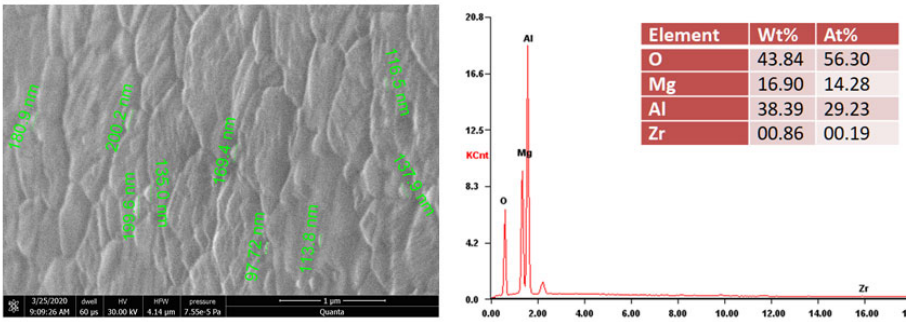


Рисунок 1 – Морфология поверхности и элементный микроанализ керамики $MgAl_2O_4$ (ZrO_2)

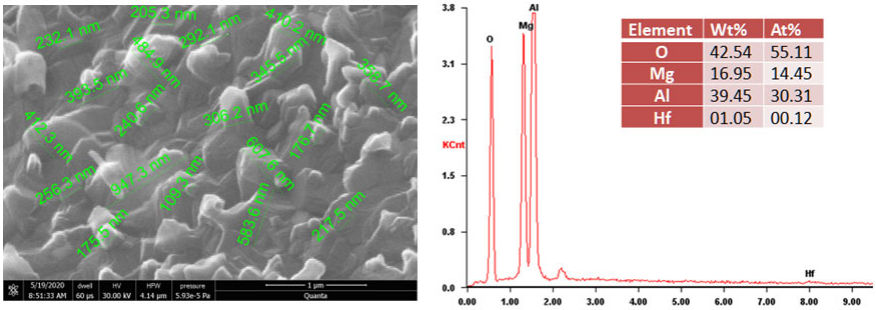
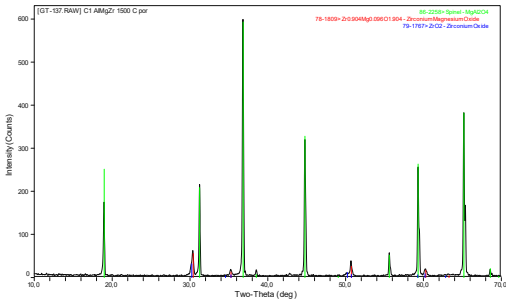


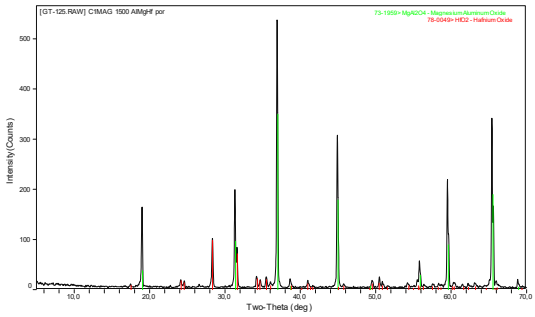
Рисунок 2 – Морфология поверхности и элементный микроанализ керамики $MgAl_2O_4$ (HfO_2)

Важно отметить, что полученная керамика (рис. 1, 2) состоит из наноструктурных элементов. Размер кристаллитов в образце алюмо-магниевой шпинели, модифицированной Zr, варьируется в диапазоне 98–200 нм, а в образце с Hf от 100 до 900 нм.

Дифрактометрически показано (рис. 3), что после пиролиза Zr, Hf- содержащих органомагнийоксаналюмоксанов при 1500ºС образуется керамика, фазовый состав которой соответствует алюмомагниевой шпинели, модифицированной оксидом тугоплавкого металла (Zr, Hf).



а – $MgAl_2O_4$ - 98%, $Zr_{0.9}Mg_{0.096}O_{1.904}$ - 1%, ZrO_2 -1%



б – $MgAl_2O_4$ - 96%, HfO_2 - 4%

Рисунок 3 - Дифрактограммы образцов керамики, полученных на основе Zr, Hf- содержащих органомагнийоксаналюмоксанов при 1500 ºС: а – Zr; б – Hf

Методом БЭТ была проанализирована удельная поверхность аморфного порошка, полученного в результате пиролиза при 700 ºС Hf-содержащего органомагнийоксаналюмоксана (табл. 1).

Таблица 1. БЭТ анализ удельной поверхности керамического порошка

	$MgAl_2O_4$	$MgAl_2O_4$ (HfO_2)
Площадь поверхности, $м^2/г$	9,8	49,1

Таким образом, было показано, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка. Известно, что для получения прозрачной керамики предпочтительнее порошок высокой чистоты, наноразмерный и с большей площадью поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-39.2019.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khasanov O. et al.* // J. Phys. Status. Solidi (c), 2013. 6. P. 918-920.
2. *Rothman A. et al.* // Int. J. Appl. Ceram.Technol, 2012, 1, P. 146-153.
3. *Pacurariu C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc, 2007, 2-3, P. 707-710.
4. *Naskar MK., Chatterjee M.* // J. Am. Ceram. Soc, 2005, 1, P. 38-44.
5. *Haijun Z., Xiaolin J., Zhanjie L., Zhenzhen L.* // J. Mater. Lett. 2004. 10. P. 1625-1628.
6. *Абакумов Г.А. и др.* // Ж. Успехи химии. 2018. № 5. С. 430-439.
7. *Shcherbakova I. et al.* // Polyhedron. 2017.V. 135. P. 144–152.
8. *Щербакова Г.И. и др.* // Ж. Неорг. Материалы. 2017. № 11. С. 1233–1241.

****

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО PD-AG КАТАЛИЗАТОРА ТИПА «НАНОЗВЕЗДЫ» В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

Пушанкина П.Д. [1], Луценко И.С. [1], Глазкова Ю.С.[1], Мальков Т.И.[1], Барышев М.Г.[1], Петриев И.С.[1]

[1]Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

polina_pushankina@mail.ru

ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NANOSTRUCTURED NANOSTARS-TYPE BIMETALLIC PD-AG CATALYST IN METHANOL OXIDATION REACTION

The synthesis of highly active nanostructured bimetallic Pd-Ag catalysts method has been developed. The resulting catalysts are pentagonally branched Pd-Ag crystallites. Crystals with fivefold symmetry were obtained by electrochemical deposition at a reduced current density in comparison with the classical palladium black method. A significant increase in the current density in the methanol oxidation reaction when using a nanostar-type modified catalyst shows an increase in true catalytic activity. The catalysts obtained on the electrodes surface demonstrate long-term stability in catalytic processes.

Наночастицы благородных металлов широко используются в качестве катализаторов в реакциях каталитического восстановления кислорода, топливных элементах и других гетерогенных каталитических процессах. Металлы платиновой группы считаются универсальными катализаторами в различных реакциях. Палладий является достаточно устойчивым к каталитическим ядам, таким как моноокисид углерода (CO), что делает его перспективным материалом для использования в кислородно-водородных и спиртовых топливных элементах.

В ходе исследования были разработаны две методики синтеза биметаллических наноструктурированных катализаторов на поверхности палладийсодержащих пленок типа «наночастицы» и «нанозвёзды» (рис. 1). Частицы, полученные первым методом, имели сферическую форму. Нанокристаллиты, синтезированные вторым методом – пентагонально структурированную звездообразную форму. Катализаторы типа «нанозвёзды» с нетипичной для классической кристаллографии структурой имели сложный механизм роста. Атомы серебра, попадая на подложку определенным образом, формируют в совокупности с атомами палладия геометрически правильные бипирамиды. Далее посредством многократного двойникования полученных частиц образуются ограненные палладиевые зародыши – декаэдры, обладающие единственной осью пятого порядка. Такого рода симметрия считается запрещенной в классической кристаллографии, однако, допустима для ультрадисперсных сред с размером металлических частиц в области от 1 до 100 нм [1]. Вследствие чего такая симметрия может наблюдаться у квазикристаллов с непериодическим расположением атомов. Каждая из пяти двойниковых границ вдоль сторон декаэдра образует ветвь, формируемую вследствие бокового роста. Сформированный нанокристаллит имеет вид правильной пятиконечной звезды с симметричными ветвями.

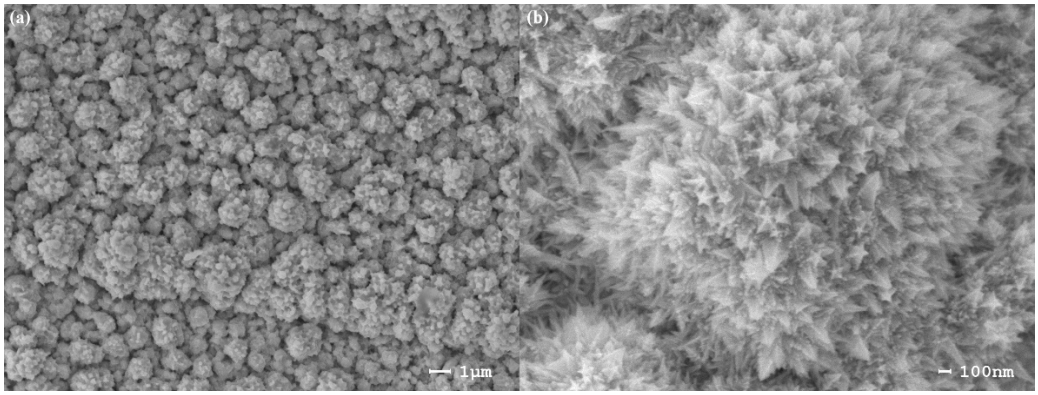


Рис.1. Микрофотографии катализаторов, полученных методами (a) классической палладиевой черни и (b) «нанозвёзды» на поверхности Pd-Ag мембран

Каталитическая активность синтезированных катализаторов оценивалась в реакции электрохимического окисления метанола в щелочной среде. Циклические вольтамперограммы, представленные на рисунке 2, снимались в рабочем диапазоне потенциалов от – 0.9 до 0.5 В. Пики плотности тока в прямом и обратном направлениях в анодной зоне указывают на блокировку каталитической поверхности при более высоком потенциале и её удаление при более низком потенциале во время обратного (катодного) сканирования. Первой причиной возникновения второго анодного пика является окисление адсорбированных ядовитых углеродистых частиц (Pd-$CO_{адс}$). Вторая причина – адсорбирование спирта после удаления ядовитых интермедиатов с поверхности с более низким потенциалом. Можно отметить анодный сдвиг прямого пикового потенциала для катализатора типа «нанозвёзды» относительно катализатора типа «наночастицы», который составил 0.065 В. Этот сдвиг, по-видимому, обусловлен структурными эффектами и приводит к усилению окисления ядовитых интермедиатов, таких как Pd-$CO_{адс}$, при более высоком пиковом потенциале и, следовательно, к увеличению каталитической активности электродов.

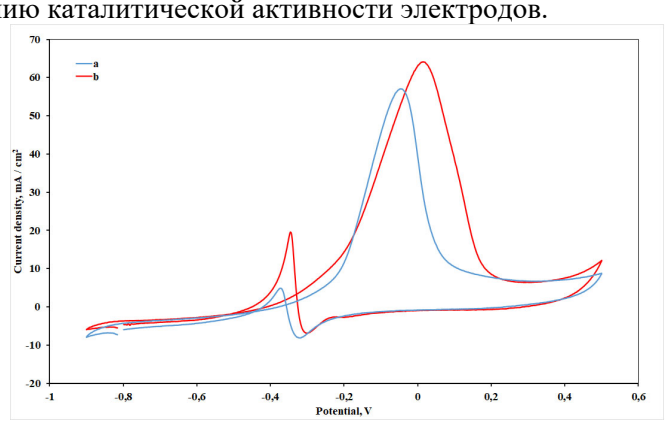


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы катализаторов типа (a) «наночастицы» и (b) «нанозвезды» для щелочного окисления метанола при комнатной температуре.

Циклические вольтамперограммы исследуемых электродов при снятии 100 последовательных циклов показали, что пиковые потенциалы и пиковые токи практически постоянны. Приблизительно 90% пиковой плотности тока сохраняется в 100-м цикле по сравнению с 30-м циклом, что указывает на высокую стабильность модифицированных электродов.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новой структурной организацией – «нанозвезды» – повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [3]. Соответствующее изменение плотности тока катализаторов с принципиально новой пентагональной структурой нанокристаллитов в реакции окисления метанола отражает увеличение истинной каталитической активности. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности катализаторов, нанесенных на поверхность, обусловлен не только экстенсивным путем – увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным – создания заданной структурной организации нанесенных на поверхность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-235001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taffs J., Royall C.P.* // Nat. Communications. 2016. V 7. 13225.
2. *Qin Y.-L., Zhang X.-B., Wang J. et. al.* // J. Mat. Chem. 2012. V. 22. P. 14861.

****

ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ (PrDy)(FeCo)B

Сидоров В.Л.[1,2], Коплак О.В.[1], Шашков И.В.[3], Дворецкая Е.В.[1], Моргунов Р.Б.[1]
[1]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
[2]МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
bobik_132@mail.ru

REMAGNETIZATION OF FERROMAGNETIC MICROWIRES (PrDy)(FeCo) B

Distribution of the transversal and longitudinal components of magnetization along (PrDy)(FeCo)B microwire were scanned by magneto-optical indicator film (MOIF) and magneto-optical Kerr effect (MOKE) complementary techniques. A longitudinal external field causes modulation of the transversal magnetization, corresponding to the formation of the cylindrical domains of ~ 100 μm width.

Новый тип двухфазных магнитных микропроводов на основе редкоземельных и переходных металлов (PrDy)(FeCo)B был получен методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [1-4]. Благодаря гладкой поверхности, микронному диаметру, низкому полю перемагничивания сочетающему магнитную бистабильность и большому градиенту магнитного поля, микропровода (PrDy)(FeCo)B могут служить прототипами магнитных пинцетов [5]. Стратегия разработки магнитного пинцета кроме подбора магнитного материала и оптимизации его формы для усиления магнитной силы, включает и развитие процесса прикрепления/отсоединения ферромагнитной наночастицы, которое возможно за счет локального перемагничивания единичного микропровода. Для исследования процессов локального перемагничивания микропроводов (PrDy)(FeCo)B использовали метод магнитооптических индикаторных пленок (MOIF) и магнитооптический Керр эффект (MOKE), позволяющие визуализировать доменную структуру под действием внешнего магнитного поля [5]. MOIF основан на эффекте Фарадея, который заключается в повороте плоскости поляризации линейно поляризованного света при его прохождении через оптически неактивное вещество (пленка), расположенное в магнитных полях рассеяния образца. В зависимости от угла поворота, изменяется интенсивность света на анализаторе, что порождает темные и светлые контрасты областей с разной направленностью вектора намагниченности. Противоположная намагниченность доменов оболочки представлена в виде черных и белых контрастов. Магнитооптические изображения микропроводов одинакового состава и длинны, но различных диаметров (70 μm и 170 μm) линии 1 - 2 и линии 3 - 4 соответственно, демонстрировали кардинально разную доменную структуру в продольном магнитном поле ± 150 Oe (рис. 1).

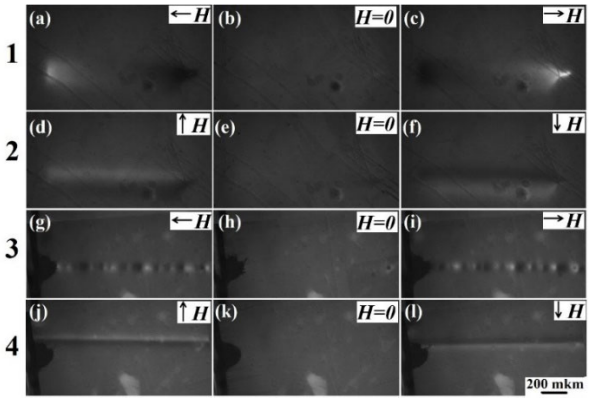


Рис.1. Изображения MOIF микропровода толщиной 70 μm (1, 2) и микропровода толщиной 170 μm (3, 4) в продольном (1, 3) и поперечном (2, 4) внешнем магнитном поле +150 Oe (a,d,g,j), 0 Oe (b,e,h,k), -150 Oe (c,f,i,l). Направления магнитного поля показаны стрелками.

Проанализированы процессы перемагничивания в микропроводах различного диаметра (30-200 μm). В «больших» микропроводах (диаметр, выше 160 μm) доменной структуры не наблюдалось, то есть намагничивание микропроводов соответствовало поведению одного домена. Многодоменная структура возникает в микропроводах толщиной 30-150 μm в магнитных полях 5-150 Oe. По мере увеличения толщины микропровода, периодичность доменной структуры меняется (рис. 2 a-c). Мы провели быстрое преобразование Фурье (БПФ) профиля MOIF, отсканированного вдоль оси микропровода. Частотная карта Фурье демонстрирует набор гармоник (рис. 2 d). Значения соответствуют сумме синусоидальных гармоник периодической намагниченности с пространственными периодами 125 μm^{-1}, 115 μm^{-1} и 100 μm^{-1}.

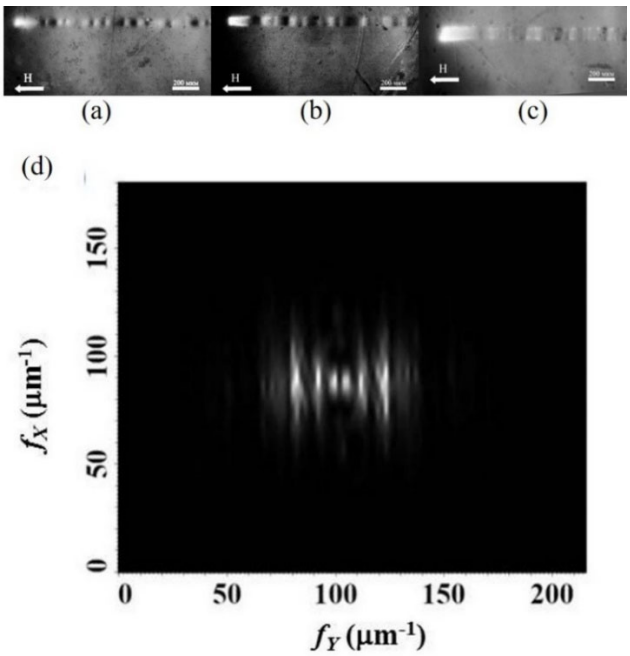


Рис. 2. Перемагничивание микропроводов толщиной 60 μm (a), 75 μm (b) и 100 μm (c) в продольном магнитном поле 350 Oe; FFT изображение сканирования MOIF сигнала вдоль оси микропровода (b).

Выявленные домены обладают компонентой намагниченности, перпендикулярной поверхности микропровода. Положение границ домена не зависит от приложенного магнитного поля, соответствующего круговым или радиальным типам доменов. Обсуждается вклад магнитокристаллической и магнитоупругой анизотропии в формированние доменной структуры. Оценен вклад полей размагничивания в общую намагниченность микропроводов. Определен размер концевых доменов в микропроводах различных диаметров и их влияние на образование многодоменной структуры в «тонких» микропроводах. Спонтанная магнитная модуляция в микропроводах (PrDy)(FeCo)B, возникающая из-за круговых поверхностных доменов, позволяет использовать их в качестве магнитных манипуляторов для перемещения биомолекул и клеток с магнитными метками внутри, поскольку период пространственного распределения магнитного поля рассеяния вдоль микропровода сопоставим с типичными размерами живых клеток ~ 1 μm. Приближение диаметра микропровода к толщине доменной стенки обеспечивает магнитную модуляцию, оптимизируя магнитостатическую энергию.

Работа поддержана грантом РФФИ «Стабильность» 20-32-70025

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2020.№ 62 (4). С. 562-566.
2. *Morgunov R.B. и др.* // JMMM. 2020. № 497. 166004.
3. *Коплак О.В. и др*. // ФТТ. 2019. № 61. С. 2090-2096.
4. *Коплак О.В. и др.* // ФТТ. 2020. № 62 (8). С. 1187-1191.
5. *Morgunov R. и др*. // Materials Letters. 2020. № 273. 127954.

****

ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ

Худорожкова А.О., Исаков А.В., Редькин А.А., Зайков Ю.П.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
XAO_LEHG@ihte.uran.ru

DENSITY OF MELTED SALT POTASSIUM HALOGENIDE SYSTEMS

Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P.

Density measurements were obtained by hydrostatic weighing method from KF-KCl-KI melts. It has been determined that addition of KI increases density not linear in isothermal conditions. It has been revealed that density linear decreases with temperature decline. Increasing of KI amount leads to density increase for all studied structures.

Перспективными средами для синтеза новых материалов являются расплавы на основе водорастворимых галогенидов щелочных металлов. В системах KF–KCl, KF–KCl–KI могут быть синтезированы кремниевые наноматериалы заданной структуры для использования в фотоэлектрических и литий-ионных химических источниках тока [1-4]. Расплавы на основе KF–KCl–KI позволяют проводить процессы получения Si при более низких температурах, чем KF–KCl расплавы [5]. Кроме этого, расплавы KF–KCl–KI за счет содержания KI и KCl будут менее агрессивны к конструкционным материалам.

Изменение состава солевой смеси позволяет менять характеристики электролита, что важно для управления процессом электрокристаллизации. В основу технологий получения кремниевых материалов из расплавов на основе KF–KCl–KI должны быть включены данные о физико-химических свойствах. Не смотря на преимущества KF– KCl–KI расплавов их свойства недостаточно исследованы. Зависимости изменения плотности обладают практической значимостью для разработки процессов, аппаратов и устройств.

Полученные данные могут быть использованы для объяснения взаимодействий в системе KF–KCl–KI и расчетов при разработке химических процессов с привлечением этих расплавов.

Измерение плотности расплавов солей проводили методом гидростатического взвешивания (метод Архимеда), который заключается в мониторинге изменения веса платинового груза сферической формы, погружаемого в расплав согласно методике, описанной в работе [6]. Схема измерительной ячейки представлена на рисунке 1.

Расчет плотности производили согласно уравнению:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (1)$$

где ρ – плотность расплава, (кг/м^3), m_1 – масса не погруженного груза, (г), m_2–масса погруженного груза, (кг), V – объем груза, (м^3).

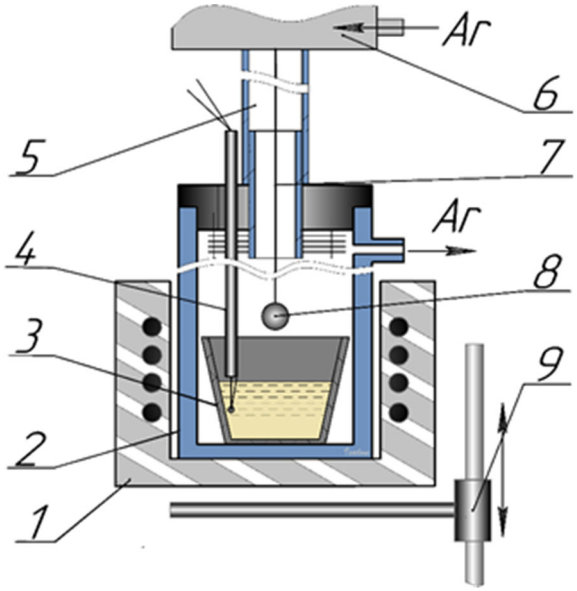


Рисунок. 1. Схема установки для измерения плотность методом гидростатического взвешивания: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7– подвес; 8 – тело; 9 – подъемник.

Изучение плотности проводили в расплавах KF–KCl–KI с разным мольным соотношение KF/KCl: (45KF-55KCl) (KF/KCl=0.8) и (66.7KF-33.3KCl) (KF/KCl=2). Плотность измерялась в интервале от 973 К до 1073 К, для всех составов. Температурные и концентрационные зависимости плотности регистрировали при разных концентрациях KI.

На рисунке 2 представлены изотермы плотности расплава (45 мол. % KF–55 мол. % KCl–KI) в зависимости от содержания KI. Показано, что плотность расплавов увеличивалась при увеличении концентрации KI и снижалась при увеличении температуры.

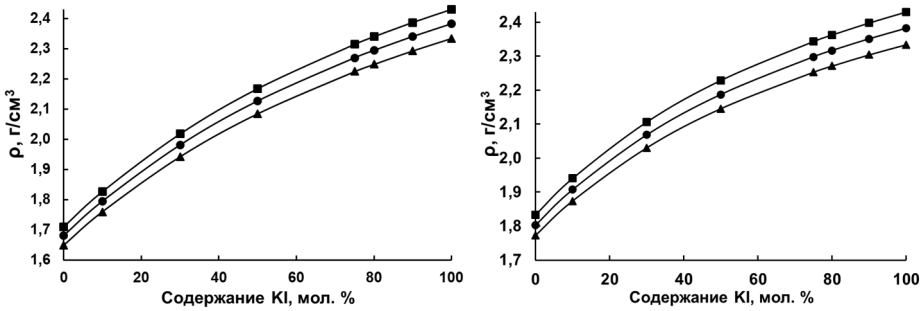


Рисунок 2. Зависимости плотности (45 мол. % KF- 55 мол. % KCl)– KI расплавов от содержания KI при, K: ■ - 973; ● – 1023; ▲ –1073.

Рисунок 3. Зависимости плотности (66.6 мол. % KF- 33.4 мол. % KCl) – KI расплавов от содержания KI при, K: ■ - 973; ● – 1023; ▲ –1073.

На рисунке 3 представлены изотермы плотности расплава (66.6 мол. % KF–33.4 мол. % KCl)–KI в зависимости от содержания KI. Показано, что повышение температуры приводит к снижению плотности расплавов (66.6 мол. % KF–33.4 мол. % KCl)–KI.

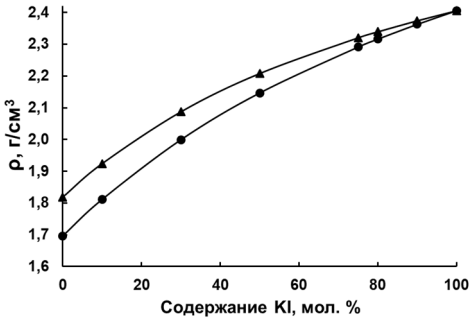


Рисунок 4. Влияние KI на плотность расплавленных солевых систем при 998 K: ▲- 66.6 мол. % KF – 33.4 мол. % KCl; ● -45 мол. % KF- 55 мол. % KCl.

Установлено, что добавка KI в изотермических условиях повышает плотность расплавов системы KF-KCl-KI не линейно. Кривые на рисунке 4 сходятся в одной точке соответствующей фазе KI.

Измерена плотность расплавов (66.6 мол. % KF – 33.4 мол. % KCl)-KI и (45 мол. % KF- 55 мол. % KCl)-KI в зависимости от добавок KI (0 – 100 мол.%).

Выявлено, что при увеличении температуры плотность снижается линейно, увеличение содержания KI ведет к увеличению плотности для всех исследуемых систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-33-90154

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu. P.* // Tstevn. Met. 2017. 11. P. 49–54.

2. *Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А.* // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–445. 6.

3. *Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J.* // Nature Communications. 2019. 10. №5772.

4. *Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T.* // J. Electrochem. Soc. 2016. 163. D95– D99.

5. *Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P.* // Russian Metallurgy. 2019. № 8. P.830–834.

6. *Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. 58. № 4. P. 932–937.

****

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛИТЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Al-Mg-Sc-Zr С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИЯ, СКАНДИЯ И ЦИРКОНИЯ

Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Бобров А.А., Копылов В.И., Пискунов А.В., Ревва Д.А.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, Россия
nokhrin@nifti.unn.ru

THERMAL STABILITY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CAST AND MICROCRYSTALLINE Al-Mg-Sc-Zr ALLOYS WITH VARIOUS CONTENT OF MAGNESIUM, SCANDIUM AND ZIRCONIUM

В качестве объекта исследования выступали сплавы Al-(2.5, 4, 6%)Mg-Sc-Zr с суммарным содержанием Sc+Zr = 0.32%. Содержание скандия варьировали от 0.10% до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяя концентрацию циркония в сплаве. Образцы размером 22×22×200 мм получали методом индукционного литья, с помощью литьевой машины INDUTHERM VTC-200 (материал изложницы – медь, материал тигля – оксид циркония, среда в плавильной камере - аргон). Микрокристаллическая (МК) структура формировалась методом РКУП с помощью гидравлического пресса Ficep HF400L при температуре 225 ^{o}C, число циклов РКУП – N=4.

В исходном состоянии литые сплавы характеризуются однородной крупнозернистой макроструктурой, в которой размер зерен и дендритов зависит от соотношения скандия и циркония. В сплавах с повышенным содержанием скандия или циркония формировалась однородная зеренная структура со средним размером зерен ~30-50 мкм. В структуре сплавов с промежуточным содержанием скандия и циркония формировалась неоднородная структура столбчатых кристаллов. В структуре сплавов присутствуют единичные субмикронные частицы $Al_3(Sc,Zr)$, образовавшиеся в процессе кристаллизации сплавов. После РКУП средний размер зерна в сплавах составляет ~0.5 мкм. Наибольшая объемная доля частиц присутствует в сплавах с промежуточной концентрацией скандия и циркония. Средний размер и объемная доля первичных частиц Al_3Zr после РКУП не изменяются.

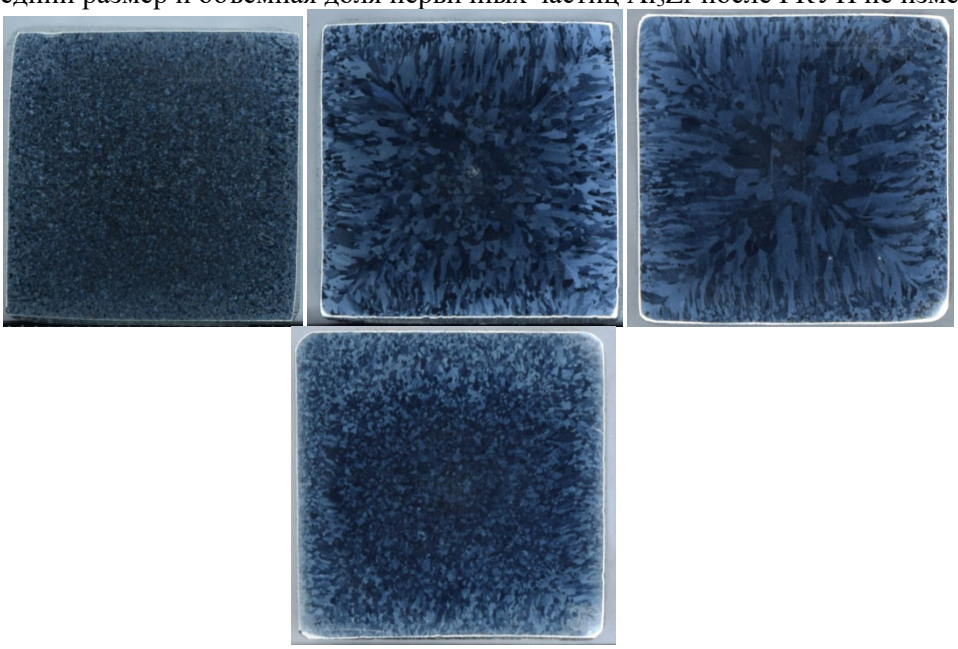


Рисунок 1 – Макроструктура литых сплавов Al-2.5Mg с содержанием 0.1Sc+0.22Zr (а), 0.12Sc+0.20Zr (б), 0.14Sc+0.18Zr (в) и 0.2Sc+0.12Zr (г)

Проведенные исследования показали, что процесс распада твердого раствора в литых сплавах имеет двухстадийный характер, обусловленный неравновесным распределением частиц Al_3Sc и Al_3Zr в структуре литых сплавов. Сначала, при более низких температурах отжига, выделяются частицы Al_3Sc, которые преимущественно располагаются на границах зерен / дендритов, а затем, при более высоких температурах отжига или больших временах старения наблюдается выделение частиц Al_3Sc в объеме кристаллической решетки. Показано, что в сплавах с повышенным содержанием скандия процесс выделения частиц Al_3Sc может протекать по механизму прерывистого распада.

Зависимость объемной доли частиц $Al_3(Sc,Zr)$ от времени отжига МК сплавов может быть описана с помощью уравнения Джонсона – Мела – Аврами – Колмогорова. Установлено, что энергия активации процесса выделения частиц близка к энергии активации диффузии по ядрам решеточных дислокаций и границам зерен, зависит от содержания скандия и циркония. Показано, что в области низких температур и/или малых времен отжига выделение частиц происходит преимущественно на границах зерен, а в области высоких температур и/или больших времен отжига – на ядрах решеточных дислокаций.

Авторы благодарят В.В. Захарова (АО «ВИЛС», г. Москва) за рекомендации к выбору составов и режимов литья алюминиевых сплавов. Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №18-13-00306).

****

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАЛОГАБАРИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРОВОДОВ

Шадрина Я.С., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Бобров А.А., Пискунов А.В., Берендеев Н.Н., Копылов В.И.

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

nokhrin@nifti.unn.ru

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SMALL-SIZED COMPOSITE ALUMINUM WIRES

Исследовалась структура малогабаритных алюминиевых композитных проводов диаметром 0.2-0.5 мм «металлическая оболочка – алюминиевая жила», полученных путем совместной прокатки в ручьях при комнатной температуре. В качестве базовых материалов выступали микролегированные безмагниевые алюминиевые сплавы с различным содержанием скандия, циркония, гафния и иттербия. Образцы размером 22×22×200 мм получали методом индукционного литья, с помощью литьевой машины INDUTHERM VTC-200. В качестве материала оболочки выступала высокочистая медь. Для проведения сравнительных исследований использовался промышленно выпускаемый компанией «FSP one» (Франция) малогабаритный алюминиевый композитный провод (диаметром 0.126-0.129 мм) имеющий медное покрытие (оболочку) и серебренный подслой. Полученные образцы проводов подвергали отжигам для изучения термической стабильности структуры и механических свойств проводов, а также интенсивности диффузии меди в поверхность алюминиевого провода.

Проводились исследования микроструктуры, исследования электропроводности, измерения микротвердости и испытания на разрыв.

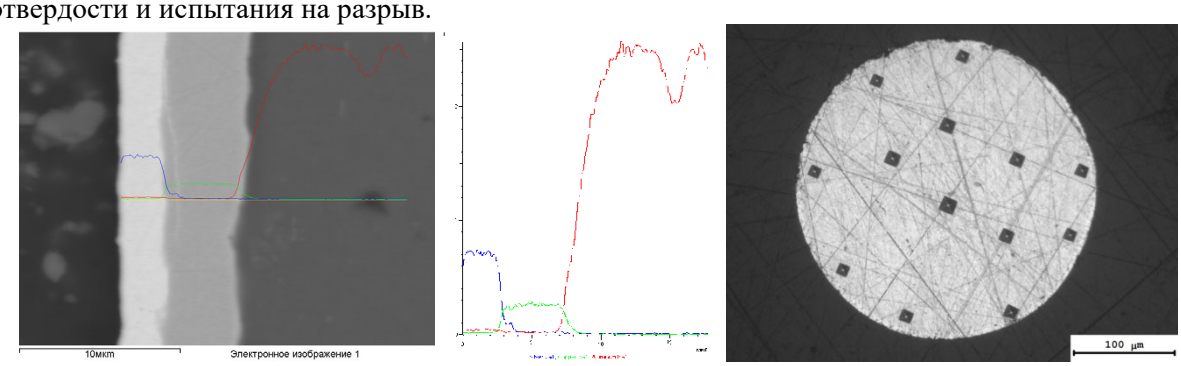


Рисунок 1 – Результаты исследований микроструктуры и энергодисперсионный микроанализ поверхностных слоев композитного провода фирмы «FSP one» (Франция)

Методом конечных элементов в пакете ANSYS WORKBENCH 16.2 выполнено компьютерное моделирование процесса вытяжки композитного алюминиевого провода (би- и триметаллической проволоки) при различных температурах и скоростях деформации. Показано, что при волочении композитного провода системы «алюминий-серебро-медь» максимальные напряжения возникают в поверхностной зоне алюминиевой проволоки. Отмечено, что повышение температуры волочения от комнатной до 200 °С позволяет обеспечить снижение более чем на 15% уровня максимальных интенсивностей напряжений. При волочении композита системы «алюминий – серебро – медь» на межфазной границе «серебро – медь» интенсивности напряжений изменяются существенно более плавно (разница в уровнях напряжений 70-130%), чем в случае волочения композита системы

«алюминий – никель – медь». Установлено, что с деформационной точки зрения, выбор серебра и меди в качестве материалов буферного слоя и/или защитного покрытия для алюминия является более оправданным при изготовлении композитного провода методом совместного волочения.

Проведены исследования структуры и свойств новых проводниковых алюминиевых сплавов, в том числе исследования термической стабильности. Установлено, что процесс старения новых сплавов имеет двухстадийный характер, обусловленный раздельным выделением частиц Al_3Sc при низких температурах и частиц Al_3Zr / Al_3(Zr,РЗЭ,ПМ) при более высоких температурах отжига. Показано, что длительный отжиг при температурах 180-220 ^oC приводит к диффузии меди (серебра) в поверхность алюминиевой проволоки, которая наиболее ускоренно протекает в случае МК сплавов. Исследовано влияние температуры и времени отжига на электропроводность и механические свойства композитных проводов.

Авторы благодарят В.В. Захарова (АО «ВИЛС», г. Москва) за рекомендации к выбору составов и режимов литья алюминиевых сплавов. Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №20-19-00672).

****

КОМПАКТНАЯ МОДЕЛЬ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ МЕМРИСТВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА

Швецов Б.С.[1,2], Емельянов А.В., Миннеханов А.А., Мартышов М.Н.

[1]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

b.shvetsov15@physics.msu.ru

COMPACT MODEL OF RESISTIVE SWITCHING OF MEMORIAL STRUCTURES BASED ON POLY-P-XYLYLENE

Shvetsov B.S., Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A., Martyshov M.N.

Интерес к органическим материалам для приложений в электронике резко вырос в конце XX века в связи с демонстрацией возможности создания на их основе базовых элементов, таких как органические транзисторы, светодиоды, солнечные элементы и др. Преимущества таких материалов связаны с их низкой стоимостью и широким спектром методов изготовления элементов, не требующих специальных условий (высокого вакуума, особо чистых помещений и т.д.) и позволяющих получать функциональные структуры различной архитектуры, в том числе трехмерные и гибкие. Наряду с традиционными элементами электроники была продемонстрирована также возможность создания на основе органических материалов структур, обладающих резистивным переключением (РП) и возможностью хранения возникающих резистивных состояний, которые впоследствии стали называть мемристорами [1]. При этом органические материалы обладают рядом несомненных преимуществ: дешевизна и простота изготовления, возможность исполнения на гибких подложках, биосовместимость и возможность трехмерного конструирования материала. Одними из наиболее перспективных структур данного типа являются мемристоры на основе полимерных слоев поли-пара-ксилилена (также парилен, или PPX) [2]. Такие мемристивные устройства обладают достаточно хорошими характеристиками: отношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях (R_{on}/R_{off}) может достигать 10^3; количество стабильных (держащихся не менее 5 минут) резистивных состояний для некоторых образцов может достигать 16, при этом для нескольких резистивных состояний время хранения (t_r) достигало 5 часов; количество циклов переключения (N_e) достигало 10^3 [3].

Наблюдаемые эффекты РП можно объяснить образованием/разрушением (в зависимости от знака напряжения) проводящих металлических мостиков (филаментов) в слое PPX. Изначально мемристор находится в высокоомном состоянии. Предполагается, что катионы металла верхнего электрода под действием положительного напряжения мигрируют в слой PPX к нижнему электроду, где восстанавливаются и образуют проводящий мостик, замыкающий верхний и нижний электроды. Таким образом, при определенной величине приложенного положительного напряжения сопротивление мемристора уменьшается, и структура переходит в низкоомное состояние. При приложении отрицательного напряжения наиболее тонкий конец мостика вблизи верхнего электрода разрушается, часть ионов металла возвращается обратно, и структура переключается в высокоомное состояние [4]. Процесс РП можно описать в рамках физической модели, основанной на решении уравнений теплопроводности, дрейфа и диффузии катионов металла в диэлектрической матрице [5]. Несмотря на

то, что такая модель позволяет достаточно точно описать экспериментальные результаты, на ее реализацию требуется много вычислительных ресурсов для решения дифференциальных уравнений в частных производных. Поэтому применение такого подхода для моделирования нейронных сетей на основе мемристоров невозможно. В то же время такое моделирование необходимо для оценки преимуществ использования мемристоров в качестве синаптических связей в аппаратных нейронных сетях. В связи с этим возникает необходимость разработки математической (компактной) модели работы мемристоров.

К настоящему моменту создано уже большое количество разных моделей, но все они описывают РП в неорганических мемристорах, основанное на перемещении вакансий кислорода. Для органических мемристоров, основанных на PPX, компактной модели не существует. Поэтому цель данной работы была создать такую компактную модель для мемристоров, РП которых основано на образовании/разрушении металлических филаментов из катионов металла.

Компактная модель включает в себя несколько дифференциальных уравнений, зависящих от многих параметров:

$$\frac{dVtc}{dt} = \upsilon 0 \exp(-\frac{Ea-\alpha Ze\xi}{kT});$$
$$\frac{dVtc}{dt} = -\upsilon 0 \exp(-\frac{Er-\alpha Ze\xi}{kT}),$$

где Vtc – объём филамента, E – энергия активации, Z – заряд катионов, ξ – электрическое поле, α – коэффициент усиления, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – локальная температура. Используя различные значения этих параметров, можно решить уравнения таким образом, чтобы график вольтамперной характеристики был идентичен такому же графику, полученному экспериментальным путем (рис.1).

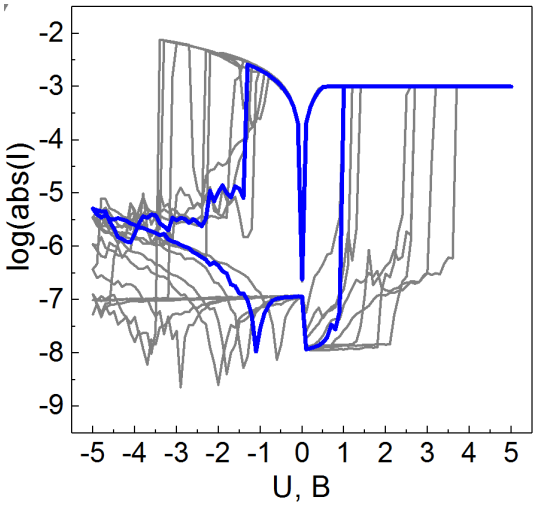


Рисунок 1. Типичная вольтамперная характеристика образца Cu/PPX/ITO, полученная экспериментальным путём, с которой сравниваются результаты моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-79-10253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. et al.* The missing memristor found. // Nature. 2008. 453. 80-83.

2. *Li Y., Wang Z., Midya R., Xia Q. et al.* Review of Memristor Devices in Neuromorphic Computing: Materials Sciences and Device Challenges. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018, 51, 503002.

3. *Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A., et al.* Parylene Based Memristive Devices with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Applications. // Scientific reports. 2019. 9. 10800.

4. *Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M. et al.* On the resistive switching mechanism of parylene-based memristive devices. // Organic Electronics. 2019. 74. 89–95.

5. *Wang W., Wang M., Ambrosi E. et al.* Surface diffusion-limited lifetime of silver and copper nanofilaments in resistive switching devices. // Nature Communications. 2019. 10(1).

****

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Akasov R. A., 89
Ashmarin A.A., 315, 316
Avramenko N. V., 208

B

Bakulina A.S., 46
Belus S.K., 155
Bukreeva T. V., 89

C

Cegan T., 46
Chernyavskii A.S., 315, 316
Chumakov N. K., 16
Cwik J., 17
Ćwik J., 44

D

Davydov A. B., 16
Deev V.B., 149
Dilmieva E.T., 17
Dormidontov N.A., 46
Dosovitsky A.E., 155
Dosovitsky G.A., 155

G

González-Alfaro Y., 94

J

Jurica J., 46

K

Kazakova V.N., 316
Khovaylo V.V., 17
Kochanov G.P., 315, 316
Kolchugina N., 44
Kolchugina N.B., 46
Koledov V.V., 17
Komissarenko D.A., 155
Korobov M. V., 208
Korzhik M.V., 155
Koshkid'ko Y., 44
Koshkid'ko Yu.S., 17
Kovalev I.A., 315, 316
Kozlov D.E., 155

L

Lasek S., 46

M

Maiboroda I. O., 16
Markvicheva E. A., 89
Mikheev I. V., 208
Morgun L. A., 16

N

Nenkov K., 44

O

Ogarkov A.I., 315, 316
Orlov V. A., 19
Orlova I. N., 19

P

Parfenova A. M., 208
Patrin G. S., 19
Petre Badica, 326
Ponomarev V.A., 328
Prokofev P.A., 46
Prusov E.S., 149

R

Rebrikova A. T., 208
Ri E.Kh., 149

S

Sampath V., 17
Senyavin V. M., 208
Shabanov S. Yu., 16
Shavrov V.G., 17
Sheveyko A.N., 328
Shevtsov S.V., 315, 316
Shokodko A.V., 315, 316
Shokodko E.A., 315, 316
Shornikov D.P., 315, 316
Shtansky D.V., 328
Skotnicova K., 46
Smirnov D., 16
Sokolov P.S., 155
Solntsev K.A., 315, 316
Strelnikova S.S., 315, 316

T

Tenishev A.V., 315, 316
Trushina D. B., 89

U

Usoltseva L. O., 208

V

Valeyev V. G, 16
Volkov D. S., 208
Vorkachev K.G., 316

А

Абашев Д.М., 38, 39
Абдрахманов Д.Р., 71
Адылов В.В., 334
Аксенов Д.А., 318
Акулиничев С.В., 207
Александров А. П., 50
Александрова Д.С., 105, 166
Александрова С.С., 157
Алексашкин С. Н., 92
Алексеев Н.В., 337
Алпатов А.А., 275
Алтыншина Г.Р., 126
Алымов М.И., 35, 38, 39
Аминов А.Б., 128
Андреев А. М., Дербенев М. А., 50
Андреев А.В., 29
Андреев В.А., 78, 256, 277, 354
Андреев В.Н., 53
Андреев П.В., 234, 235, 237, 265
Андреева Н.А., 272
Анзина Л.В., 25
Аникин А. В., 194
Анисимов А. Ю., 54
Анисимова Н.Ю., 259
Аносова Л.А., 128
Антанович А.А., 127, 207
Антипин А.М., 257
Антипов В.И., 136, 138, 139, 140
Антоненко А.О., 335
Антонов А.С., 117
Антонова Е.С., 309
Антонюк М.Н., 93
Антропов Е.И., 42
Анфилов Н.В., 233
Аписаров А.П., 57, 318
Артамонов А.С., 57
Артюхов Д.И., 55
Архарова Н.А., 245, 290
Архипов С.П., 318
Асташов А.Г., 337
Афанасьев М.С., 117
Афонин А.В., 338
Ашмарин А.А., 363

Б

Баженова О. П., 119
Базалеева К.О., 209, 311
Баикин А.С., 70
Байняшев А.М., 55
Бакланов И.О., 338
Баранов Е.Е., 136, 138, 139, 140
Баринов С.М., 215, 217
Барышев М.Г., 301, 365
Баскакова С.С., 240
Басков Ф.А., 340
Батыгов С.Х., 278
Башлаков А.У., 293
Беленький Д. И., 211
Белов М.Ю., 326
Белоглазов А.П., 163
Белоусов О.К., 299
Беляев И. М., 170
Беляков А.Н., 258
Бердоносова Е.А., 288, 356
Бережко П.Г., 233
Берендеев Н.Н., 296, 372

Благовещенский Ю.В., 235, 237, 321
Блесман А.И., 159, 164
Блохина Л.И., 166
Блохина М.Х., 91
Бобров А.А., 371, 372
Богачев В. А., 119
Богачев Е. А., 171
Богдановская М.В., 105, 166
Болдин М.С., 234, 235, 237, 330

Бондарев А.В., 285
Бондарева С.А., 78, 277
Боровицкая И. В., 223
Боровицкая И.В., 295
Бородако К.А., 308, 314
Бородина Т.Н., 94
Борщев О.В., 358
Бочвар Н.Р., 259
Боян В.И., 42
Братушев Д.Ю., 23
Бреховских М.Н., 278
Бровман Т.В., 212
Бузник В.М., 109
Букреева Т.В., 94
Букунов К.А., 107
Бурова А.С., 94
Бурханов Г.С., 22, 28, 34, 284, 293
Бутвина Л. Н., 18
Быков П.А., 134

В

Валеев Р.А., 32
Валиахметов О.Р., 71
Варфоломеев М.С., 363
Васенев В. В., 161
Василевский П.Н., 80
Василенко Д.Ю., 23
Васильева Н. А., 238, 271
Васильева Н.А., 257
Васюков В.М., 270
Вахрушев А.В., 42
Ващенкова Е.С., 281
Веденеев А.С., 73
Векуа Т. С., 221
Веньгина Д.А., 342
Вербецкий В.Н., 29, 333
Вересов С.А., 118
Веселова С.В., 333
Викулова М.А., 55
Виноградов Л.В., 136, 138, 139, 140
Виноградова Г.И., 25
Висячкин А.М., 128
Внуков В.И., 148
Военнов А.В., 279, 312, 362
Волков Н. Н., 194
Волков П.А., 281, 348
Волкова Л. И., 194
Волошин А. Э., 238
Волошин А.Э., 240, 257, 271
Волчёнкова В.А., 272
Воробьёв А.А., 68, 91
Воробьева Е.А., 107
Воронкова Е.В., 128
Воротыло С.А., 285
Востоков М.М., 265
Выморков Н.В., 95
Вьюгин Н.А., 344
Вялов А.И., 90

Г

Галеев Р.М., 71
Галлямова Р.Ф., 96
Ганин М.А., 22
Гафуров М.Р., 215, 217
Гвоздев А.Е., 231

Герасименко А.Ю., 80, 129, 154
Гифер П.К., 275
Глазкова Ю.С., 301, 365
Глезер А.М., 267
Глушко В.Н., 166
Глушкова В.В., 278
Глущенко Г.А., 246, 248
Гнесин Б.А., 148
Гнесин И.Б., 148
Говорков М.Ю., 23
Говоров А. А., 115
Головня О.А., 23
Голубева Н.А., 177, 309
Горбунов С.В., 218
Горбунова И. Ю., 113, 114
Горбунова И.Ю., 112
Гордиенко Е.В., 229, 281, 348, 355
Горлов А.В., 169
Горшков В.А., 131
Горшков Н.В., 55
Грама В.С., 303, 305
Гранаткина Ю. В., 221
Грасс В. Э., 170
Грасс В.Э., 170
Гребенев В. В., 238
Гребенев В.В., 67
Гребенёв В.В., 332
Григорович К.В., 148
Григорьев Ю.В., 271
Григорьева Т. А., 97
Гришенкова О.В., 62, 359
Громов В.Е., 195
Гуменникова Е.А., 87
Гундеров Д.В., 214
Гусаров С.В., 252

Д

Давыденкова Е.М., 118
Давыдкин В. Н., 99
Давыдова Г.А., 215, 217
Давыдович Д.Ю., 159
Дай Юй, 103
Данилин К.Д., 87
Данилович Д.П., 189
Дворецкая Е. В., 30
Дворецкая Е.В., 32, 346, 367
Дворецкий А.Э., 11
Дементьев В.А., 28, 34, 284, 293
Дементьева О.В., 331
Демин В. А., 73
Демин В.А., 351
Денисов В. Н., 182
Денисов Д. В., 167, 182
Держиев В.И., 207
Дидин Г.А., 305
Добаткин С.В., 258, 259
Добровольский В.И., 342
Докутович В.Н., 344
Дормидонтов А.Г., 254
Дормидонтов Н.А., 34, 254, 284
Дорофеев А.А., 337
Досовицкий А.Е., 355
Досовицкий Г.А., 229, 274, 281, 348, 355
Дубинин М.А., 209
Дубинский С.М., 353, 357
Дубов В.В., 348

Дудник А.И., 246, 248
Дудочкина Е. А., 64
Дьяконов В. А., 202
Дьяконов В.А., 61
Дядечко А.А., 314

Е

Егоров А.С., 105, 166
Егоров М. В., 64
Емельянов А. В., 73
Емельянов А.В., 324, 351, 373
Еремин А.Г., 163
Ермишкин В.А., 284
Ермолаев А.Ю., 145
Ершов П.М., 118
Ершова Н.И., 309
Ефимов А. С., 115

Ж

Жарова А.А., 229, 274
Железный М.В., 333
Желтякова И.С., 148
Жеребцов Д.Д., 157
Жигалов Д.В., 68, 91
Жилова О.В., 325, 334
Жук С.И., 359
Жукова А.А., 252
Жукова Ю.С., 353, 357

З

Забавин Е.В., 233
Забродина О.Ю., 268
Заводов С.А., 191
Задорожный В.Ю., 288, 356
Задорожный М.Ю., 288, 356
Зайков Ю.П., 57, 62, 219, 318, 359, 369
Зайнуллин О.Б., 67, 332, 350
Зайцев В.С., 177
Зайцев М.В., 71
Зайцева А.В., 331
Зайченко О. В., 141
Залдастанишвили М. И., 221
Занаева Э.Н., 333
Зеленский В.А., 35, 38, 39

Зибров И.П., 207
Зуев А.А., 145

И

Иванков А. А., 92
Иванов В.О., 303, 305
Иванов В.С., 166
Иванов Д.В., 117
Иванов Д.Г., 233
Иванов Е.В., 166
Иванов Н. А., 133
Иванова Л. Д., 221
Ивановская Н.А., 290
Ивашкина В.Н., 105
Ивков С.А., 326
Игнатьева М.В., 79
Икорников Д.М., 261
Ильясов А.И., 351
Ирошников А.И., 169
Исаев В.А., 359

Исаева Н.В., 235, 237, 321
Исаков А.В., 57, 62, 219, 318, 359, 369
Исмагулов А.М., 281, 348
Истомин П. В., 170
Истомин П.В., 170
Истомина Е. И., 170
Истомина Е.И., 120, 170

К

Кабанов И.В., 116
Кадиров П.О., 353
Казенас Е.К., 272
Калашников И.Е., 134
Калашников Ю.П., 337
Каледин А.В., 184
Калошкин С.Д., 288, 356
Каманцев А. П., 18
Камилов Т.С., 286
Каминская Т.П., 218
Канунов А.Е., 268
Каплан М.А., 70
Капланский Ю.Ю., 340
Каратеев И.А., 267
Каргин Ю.Ф., 87, 120
Карелин Р.Д., 256, 277, 284, 354
Карелин Ф.Р., 284
Каримов Д.Н., 245, 290
Карпенков А.Ю., 29
Карпенков Д.Ю., 333
Карпов М.И., 12, 148
Карпюк П.В., 281, 348, 355
Карцева М.Е., 331
Касьяненко В.А., 164
Катин И.В., 134
Кашафдинов И.Ф., 268
Каширин М.А., 325, 334
Каширцев В. В., 64, 152
Кварацхелия А.Р., 356
Кельциева О.А., 283
Киан М.Ф., 66
Ким А.А., 128
Ким К.А., 120
Кинев Е., 62
Кириллов А. В., 171
Кириллова В.М., 28, 34, 284, 293
Кирюханцев-Корнеев Ф.В., 43, 106, 285, 310
Киселев Д.А., 122
Киселевский М.В., 259
Клечковская В.В., 286
Клименко С.А., 175
Клямкин С.Н., 288, 356
Кляцкин А. С., 182
Князев К. А., 172
Кобелева Л.И., 134
Кобзев В.А., 107
Ковалёв С. И., 238
Кованов А.Е., 169
Козлова А.П., 285
Козлова Н.С., 285
Колдаева М.В., 271
Коледов В. В, 18
Колесников С.А., 127
Колмаков А. О., 30
Колмаков А.Г., 70, 134, 136, 138, 139, 140, 175, 231

Колмакова А.А., 70
Колокольцев В. Н., 223
Коломийцев И. А., 151
Колосов А.Ю., 118
Колосов В. Н., 225, 227
Кольчугина Н.Б., 218, 254
Колянова А.С., 264, 322
Комаров В.С., 354
Комарчева Н. И., 161
Комендо И.Ю., 229, 274
Комиссар О.Н., 174
Комиссаренко Д.А., 72
Коморников В.А., 67, 332, 350
Кононов М.А., 293
Конушкин С.В., 70
Кончакова И.А., 231
Копейкина М.Ю., 175
Коплак О. В., 30
Коплак О.В., 32, 346, 367
Копылов В.И., 371, 372
Коренков В.В., 270
Коржик М.В., 229, 274, 348, 355
Коржов В.П., 76
Корнейчук А.Н., 122
Коробкова А.А., 357
Королёв А.П., 68, 91
Королев Д.В., 32
Король А.А., 288
Коршунов К.В., 268
Костромина Н. В., 113
Кошелев А.В., 290
Кошель Е.С., 307
Кравчук К.С., 32
Краснов М.Н., 283
Краснов Н.В., 283
Кремзуков И.К., 233
Криворучко С. П., 221
Кубанова А.Н., 231
Кудрявцева В.Д., 175
Кузнецов А.А., 233
Кузнецов Е.А., 26
Кузнецов Р.В., 128
Кузнецова Д.Е., 348, 355
Кузуб И.Г., 303
Кулагин В. В., 69
Кулагина И.В., 122
Кулик Н.П., 292
Кулишов А.А., 358
Купцов К.А., 93
Курбаткина В.В., 285
Курганская А.А., 29
Курзина Е.Г., 175
Курзина Н.М., 175
Курявый В.Г., 109
Курятин А.А., 196
Кучин Е.В., 35

Л

Лабутин А. А., 133
Ладыко М.А., 163
Лазоренко Г.Ю., 35
Лазоряк Б.И., 215
Лайшева Н.В., 38, 39, 277
Ланцев Е.А., 234, 235, 237, 265, 330
Лаптев М.В., 62, 359
Лахин А. В., 141

Лаченков С.А., 28, 29, 34, 284, 293, 294
Лачинов А.Н., 66, 126
Левашов Е.А., 106, 261, 285, 340
Ленковец А. С., 83, 133
Лисаченко М.Г., 177
Лисовский А.В., 116
Логачев А. В., 179
Логачев А.В., 148
Логачев И. А., 180
Логачев И.А., 340
Логачева А.И., 148, 203, 338
Логачёва А.И., 116, 340
Логинов П.А., 106, 310
Ломтев Д.В., 141
Луценко И.С., 301, 365
Лученок А.Р., 143
Лушников С.А., 29
Лысенков А. С., 170
Лысенков А.С., 87, 120, 170, 189
Лясникова М. С., 238
Лясникова М.С., 257

М

Ма Вэйдун, 103
Магнитский И. В., 109, 188, 200
Магомедов Т. М., 211
Макагонов В.А., 325, 334
Макарова И.П., 67, 332
Максимова Д.С., 127
Макунин А.В., 107
Малехонова Н.В., 234, 235, 237
Малков И.Л., 233, 268
Мальков Т.И., 301, 365
Мальчев А. Г., 221

Мамедова Г. А., 239
Мамонов А.В., 169
Маноменова В. Л., 238
Маноменова В.Л., 240, 257, 271
Мартыненко Н.С., 258, 259
Мартышов М. Н., 73
Мартышов М.Н., 373
Мартьянов А.К., 263
Марченков В.В., 335
Марчуков Е. Ю., 110
Марьин С.С., 203
Матвеев Д.Б., 305
Матковский Н.О., 145
Мацукатова А.Н., 324
Медведев Д. А., 167, 182
Медведева Е.В., 157
Межевая Л.Ю., 307
Менщикова Т.К., 25
Мечинский В.А., 229, 274
Милов Ю.В., 254
Миловзоров Г.С., 288, 356
Милосердов П.А., 131
Миляев А.И., 35, 38, 39
Миляев И.М., 35, 38, 39
Миляев М.А., 26
Минина Н.А., 284
Миннеханов А. А., 73
Миннеханов А.А., 324, 373
Мироненко В. Н., 161
Мирошниченко М. Н., 225, 227
Митрофанов А.Л., 361
Митрошенков А. В., 64

Михайлов Б.П., 295
Михайлов Д. Н., 119
Михайлов И.Г., 177
Михайлова А.Б., 22, 295
Михайловский К.В., 159, 184
Михеев Р.С., 134
Михлин А.Л., 274
Мишуков А. А., 110
Мовчун П.А., Гринев М.А., 185
Моисеева Л.В., 278
Мокрушин В.В., 233, 268
Монкина А. С., 161
Морарь Р.А., 42
Моргунов Р.Б., 32, 367
Морозов М.М., 258
Морозова Е.А., 154
Московский С.В., 195
Моторин Д.В., 95
Мурадымов М.З., 283
Мурашов А.А., 296
Мусин Ф.Ф., 96
Мухин А. Н., 110
Мухина Ю.Э., 136, 138, 139, 140
Мыслицкий О.Е., 25
Мясниченко В.С., 118

Н

Надуткин А. В., 170
Надуткин А.В., 170
Назарова Я. А., 64
Насакина Е.О., 70
Науменко О.В., 297
Наумов А.И., 122
Наумова Е.А., 256
Негров Д.А., 186
Недашковский К. И., 146
Недашковский К.И., 71, 128
Немерюк А.М., 72
Никируй К. Э., 73
Никируй К.Э., 351
Никитина М. А., 161
Николаев Е.В., 78
Николаев С. Н., 73
Никулин С.А., 79
Никулин В. Я., 223
Никулин В.Я., 295
Нихезина И. Ю., 221
Ничитайло А.Я., 128
Новиков В.И., 146
Новикова Д.А., 70
Новодворский О. А., 242
Нохрин А.В., 234, 235, 237, 296, 330, 371, 372

О

Овченкова И.А., 29
Овчинников В.И., 99
Олешко А. Ю., 83
Олихова Ю. В., 112, 113, 114
Ольховка С.В., 207
Онучин Д. А., 112, 114
Онучин Д. В., 113
Опарина И.Б., 75
Орехов А.С., 106, 245, 310
Орлов В. А., 20

Орлов В. М., 227
Орлова И. Н., 20
Осадченко С.В., 61
Осипова И.В., 246, 248
Осипова М.В., 95
Осипчик В.С., 105

П

Павлов А.Д., 109
Палий Н.А., 299
Панков С.Ю., 325, 334
Папкова М. В., 188
Паршина Л. С., 242, 250
Пацера Е.И., 285
Пеклич А.С., 362
Пелипенко Д.И., 326
Пенкина Т.Н., 272
Пепеляев Д. В., 119
Перевислов С.Н., 189
Перкас М.М., 256, 277, 354
Перов Д.В., 26
Петракова Н.В., 87
Петриев И.С., 301, 365
Печина Е.А., 267
Пискорский В.П., 32
Пискунов А.В., 371, 372
Подболотов К.Б., 252
Подольская Е.П., 283
Политова Г.А., 22
Половинкин П.Е., 233
Полонянкин Д.А., 164
Поляков С.А., 191
Попарецкий А. В., 115
Попов А.А., 330
Попов А.Г., 23, 95, 192, 204
Попова А.Д., 70
Постников А.Ю., 233
Постников В.А., 358
Постников Д.В., 164
Похоренко А.С., 87, 363
Прасолов Д. Ю, 194
Препелица А.А., 42
Пресняков М.Ю., 267
Прокопенко В. С., 20
Прокошкин С.Д., 353, 354, 357
Прокунин С.В., 342
Пронин Б. Ф., 202
Пронин Б.Ф., 61
Пронская М. А., 83
Просвирнин Д.В., 175, 258
Протопопов Е.В., 195
Прохоров Д.В., 76, 148
Прохорова Т. Ю., 225
Пруцков М.Е., 136, 138, 139
Пруцков М.Е., 140
Пустов Ю.А., 353, 357
Путинцев В.Ю., 186
Пушанкина П.Д., 301, 365

Р

Рааб А.Г., 259
Разина А. С., 151
Разина Г.М., 95
Разливалова С.С., 270
Ральченко В.Г., 263

Ребиков Е. М., 152
Ревва Д.А., 371
Редькин А.А., 369
Ретивов В.М., 281
Ринкевич А.Б., 26
Роберов И.Г., 303, 305
Рогачев С.О., 78, 79, 256
Родаев В.В., 270
Родин А. О., 54
Родионова С.К., 272, 284
Романов Д.А., 195
Романовская Е.В., 117
Ромашов А. С., 179
Ромашов А.С., 116
Рошан Н.Р., 218
Рощупкин В.В., 284
Руденко Р. Ю., 20
Руднева Е.Б., 238, 240, 257, 271
Рудницкий К. Ф., 99
Рудой В.М., 331
Русаков Д.Ю., 196
Русских Г.С., 159
Рыбальченко Г.В., 258, 259
Рыбальченко О.В., 258, 259
Рыжова О.Г., 309
Рыльков В. В., 73

Рыльков В.В., 351
Рысбаев А.С., 286
Рябкин Д.И., 154
Рябцев С.В., 326

С

Савва Ю.Б., 42
Савельев Д.И., 192
Савельев М.С., 80, 129
Савин В. В., 40
Савин С.С., 263
Савченко А.Г., 333
Садовская Н.Ю., 166
Салаватов Н.А., 331
Самиева Д.А., 307
Самойлов А.М., 326
Самохин А.В., 337
Санин В.В., 261
Санникова С. Н., 171
Сатаев А.А., 128
Сафиуллин Р.Л., 96
Сачкова Н.В., 131
Свиридов А.Г., 95
Сдобняков Н.Ю., 117, 118
Сдобырев В.В., 28, 34, 284, 293
Северюхина О.Ю., 42
Севостьянов М.А., 70
Севрюков О.Н., 308
Седов В.С., 263
Седых О. Ю., 92
Селезнева Е.В., 67
Селезнёва Е.В., 332
Семенов Д.С., 128
Семенова Е.М., 117
Сентюрина Ж. А., 199
Сентюрина Ж.А., 340
Сенчихин И.Н., 275
Сергеева Е. С., 82
Сергиенко А.Д., 283
Сергиенко К.В., 70

Серебряный В.Н., 264, 284, 322
Сидоренко А.С., 42
Сидорина Т.Н., 116
Сидоров В.Л., 367
Сизенёв В. С., 54
Силин П. В., 223
Силин П.В., 295
Симанов В.А., 233
Симачко А. И., 141, 200
Синайский М.А., 337
Сисяев А.В., 233
Ситников А. В., 73
Ситников А.В., 351
Ситников Н.Н., 267, 308, 314
Ситников П.А., 97
Скоротецкий М.С., 358
Скосырская Г. Д., 83
Сметанина К. Е., 234, 235, 237
Сметанина К.Е., 265
Смирнов Г.В., 143
Смирнова В.Б., 272
Соколов Д.Н., 118
Соколов П. С., 72
Солдатова И. В., 119
Соловьева Л.А., 309
Соловьёва Л.А., 177
Соломонов А.В., 233
Сорокин В.Н., 163
Сорокина Н.И., 257, 350, 358
Соснин В. В., 152
Соснин К.В., 195
Старцев В.А., 53, 59, 85
Степко А. А., 202
Степко А.А., 61
Стороженко П. А., 363
Стороженко П.А., 12
Стремоухов С.Ю., 351
Строганова Т.С., 148
Судак Н. М., 221
Сударчиков В.А., 157
Сударчикова М.А., 70
Судник Л.В., 143
Сундеев Р.В., 267
Суховерхов С.В., 109
Сытченко А.Д., 285, 310

Т

Табачкова Н.Ю., 259
Тарицына Н.А., 154
Тащилов С. В., 109, 141, 188
Теджетов В.А., 43
Теленков А.А., 128, 146
Терентьев А.В., 321
Терешина И.С., 29
Терешина-Хитрова Е.А., 29
Тимаков И.С., 67, 332, 350
Тимофеев А.Н., 11
Тимофеев И. А., 201
Тимофеев И.А., 53, 59, 85
Тимофеев П. А., 172, 201
Титов Д.Д., 87, 120, 363
Тихоненко О. Ю., 202
Ткалич В. С., 171
Ткачев Н.К., 292

Ткачук В.С., 143
Товтин В.И., 275
Токарева Н.В., 116
Токарь А.А., 258, 259
Токарь С. В., 119
Толстов Н.Е., 214
Торганчук В.И., 258
Торохов В.Г., 157
Трандина Н.А., 203
Трушина Д.Б., 94
Трушляков В.И., 159
Трушникова А. С., 64
Турапов И.Х., 286
Тытик Д.Л., 269
Тюрин А.И., 270
Тютькова Ю.Б., 217

У

Усейнов А.С., 32
Усманова Г.Ш., 43

Ф

Фадеева И.В., 215, 217, 272
Фаизов И.А., 318
Фаизова С.Н., 318
Федоров А.А., 229, 274
Федоров В.А., 25
Фёдорова Ю.О., 80
Федосеев Д.В., 191
Федотов А.Ю., 42
Федотов М.А., 275
Филоненко В.П., 207
Филяков А.Д., 195
Фолманис Г.Э., 275
Фомин А.С., 215, 217, 272
Фомин И.А., 128
Фомина А.А., 272
Форш П. А., 73
Фролова М. Г., 170
Фролова М.Г., 87, 120
Фурсова Н.К., 215

Х

Хабибуллина И.А., 314
Хазиев А.Р., 122
Хайдуков Е.В., 245, 290
Хапов А.С., 279, 312, 362
Харин Е.В., 43
Харитонова Е. В., 119
Хаткевич В.М., 79, 256
Хвостов С., 62
Хейфец М.Л., 175
Хлыбов Е.П., 28
Хмелевская И.Ю., 354
Хоменко Н.Ю., 131
Хомич А.А., 263
Хорт Н.А., 252
Хохлов В.А., 344
Храмов А.П., 219
Храмова О. Д., 242
Ху Сянлун, 103
Худина Е.В., 333
Худорожкова А.О., 359, 369

Ц

Царев М.В., 233, 268
Царева А.М., 70
Царева И.А., 233, 268
Цацуев С. М., 194
Цветкова Е.В, 311
Цветкова Е.В., 209
Цевкова В. А., 146
Цыганов А.Р., 55

Ч

Чарная Е.В., 335
Чеканов С.В., 279, 312, 362
Чердынцев В.В., 157
Черноглазов К. Ю., 73
Черногорова О.П., 267
Чернушин В.А., 196
Чернышев А.А., 57, 219, 318

Чесноков А.В., 53, 59, 85
Чеченин Н.Г., 107
Чжан В.Б., 29
Чигорина Е.А., 166
Чувильдеев В.Н., 234, 235, 237, 371, 372
Чугунов С.А., 122
Чуков Д.И., 157
Чуракова А.А., 214

Ш

Шавров В. Г., 18
Шадрина Я.С., 296, 371, 372
Шалимова А.В., 267
Шашков И.В., 367
Швецов Б.С., 373
Шевейко А.Н., 93
Шеляков А.В., 267, 308, 314
Шереметьев В.А., 353
Шефтель Е.Н., 43
Шитов А.В., 23
Шишканов Н.В., 169
Шишмакова Е.М., 331
Шкатов П.Н., 303, 305
Шмыгалев А.С., 57, 318
Штанский Д.В., 93, 285
Шуров Н.И., 292
Шухнин В. С., 115

Щ

Щербакова Г.И., 12, 68, 87, 91, 309, 363
Щетинин И.В., 259
Щипунов А.Н., 342

Ю

Юсупов В.С., 35, 38, 39, 78, 256, 258, 277, 284, 354
Юхвид В.И., 261

Я

Яговкина А. Н., 201
Яйляев С.С., 146
Яковенко В. Л., 179
Ярошенко В.В., 233
Ястребов С.В., 169, 204

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

Материалы опубликованы в авторской редакции.

9 785604 399651