

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Российский фонд фундаментальных исследований

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ  
В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

СБОРНИК ТРУДОВ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ  
МОЛОДЕЖИ

9 – 11 ноября 2015 г

Томск 2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ  
В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

СБОРНИК ТРУДОВ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ  
МОЛОДЕЖИ

9 – 11 ноября 2015 г

Томск 2015

УДК 620.22(063)  
ББК 30.3л.0  
М34

**М34 МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 284 с.

В сборнике представлены доклады Международной конференции с элементами научной школы для молодежи Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении. Обсуждаются результаты исследований молодых ученых в области современного материаловедения.

Предлагаемые работы разделены по секциям, представляющим основные направления современного материаловедения: проблемы прочности современных конструкционных материалов, поверхностное упрочнение и защитные покрытия, перспективные материалы и технологии.

Новые подходы и новые идеи, прозвучавшие в представленных докладах школы-семинара могут найти свое практическое приложение в повышении надежности работы деталей машин и оборудования в химической, атомной, энергетической и других отраслях промышленности.

Материалы сборника трудов представляют интерес для студентов и молодых ученых, занимающихся проблемами материаловедения.

УДК 620.22(063)  
ББК 30.3л.0

**Редакционная коллегия предупреждает, что за содержание представленной информации ответственность несут авторы докладов.**

*Организация и проведение Международной конференции с элементами научной школы для молодежи Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении, издание сборника трудов осуществлены при финансовой поддержке «Российского фонда фундаментальных исследований», грант № 15-33-10466.*

**ISBN 978-54387-0596-3**

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В НАСЫЩЕННОМ ВОДОРОДОМ ЦИРКОНИИ Бордулев Ю. С., Ли К., Лаптев Р. С., Кудияров В. Н .....	11
МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА И БЕТОНА Данке И.Д., Кудяков К.Л.....	15
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ Cu-Al ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ abc – ПРЕССОВАНИЯ Осипов Д. А., Дударев Е. Ф.....	17
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В СЛОИСТОМ КОМПОЗИТЕ МЕТАЛЛ / КЛЕЙ / УГЛЕВОЛОКНО Устинов А.М., Копаница Д. Г., Кошко Б.О., Клопотов А.А.....	21
МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Лебедев С.М., Гефле О.С., Амитов Е.Т.....	24
НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ Боженкова Г.С., Самочернова А.П., Аширов Р.В., Ляпков А.А.....	28
РАЗРУШЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ Cu ПРИ СВЕРХБЫСТРОМ НАГРЕВЕ Чепкасов И.В.....	32
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНО И МИКРОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ-ПТФЭ Нгуен Суан Тьук, Панин С.В., Корниенко Л.А.....	36
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА НА ЕГО УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ Грошева М.Ю., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф.....	40
ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ КОМБИНИРОВАННОЙ С ОБРАТИМЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ВОДОРОДОМ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ 01X17H13M3 Козлова Т.А., Мельников Е.В., Астафурова Е.Г., Москвина В.А.....	44
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАТИВНЫХ И ПРОЧНЫХ СВОЙСТВ ФРАГМЕНТОВ МНОГОСТЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОБОЛОЧЕК	

Таирова Л.П., Фан Т.Ш. ....	48
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 12Х1МФ Власов И.В., Мухорьянов Р.Б.....	57
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРУЖЕНИЯ НА НЕУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В ДВОЙНОМ СПЛАВЕ $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (АТ. %) Пятова Т.Н., Жапова Д.Ю., Гришков В.Н. ....	61
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 09Г2С Смирнова А.С., Почивалов Ю.И., Панин В.Е. ....	64
ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА FE-NI-CO-AL-NB Панченко М.Ю., Куц О.А. ....	68
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ X18AG23Ф3 Москвина В.А., Астафурова Е.Г., Майер Г.Г., Мельников Е.В., Кошовкина В.С.....	71
ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ НАГРУЖЕНИЯ Пшеничный А.Д., Савченко Н.Л., Саблина Т.Ю., Севостьянова И.Н., Кульков С.Н. ....	75
ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ КРУПНОГАБАРИТНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК Ноняк Д.В., Бердыченко А.А., Первухина О.Л. ....	79
МИКРОМЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИИ СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT6 ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ Сурикова Н.С., Манжина Э.В.....	83
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗНОСА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИМЕЮЩИХ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ Cu, BN Войцик В.Ф., Кондратюк А.А., Вицке Р.Э.....	91
МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПО ВОДОРОДУ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ Прямушко Т.С., Пушилина Н.С., Кудияров В.Н., Лаптев Р.С. ....	96
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИНИЦИИРУЕМОСТЬ СВС-ПРОЦЕССА В ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ «КАРБИД ТИТАНА-ТИТАН» Криницын М.Г.....	100

## **СЕКЦИЯ 2. ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ СТАЛЬНОЙ ПРЕГРАДЫ Петров Е.В., Ноняк Д.В. ....	107
СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО – ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ Курган К.А., Клименов В.А., Чумаевский А.В., Клопотов А.А. ....	111
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – ТИТАН» Криницын М.Г. ....	115
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ СИЛУМИНА ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ Рыгина М.Е., Крысина О.В., Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф. ....	120
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННОГО МЕТОДА Рыгина М.Е., Крысина О.В., Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф. ....	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э110 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ Бабихина М.Н. ....	128
КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ КРАСКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СОЙСТВАМИ Лебедева Е. Ю., Казьмина О.В. ....	131
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ Головко М.С., Кужугет Ч.А. ....	135
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТА2О5 МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ Зайцева Е.И., Ипатова Е. ....	138
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА ВАЛИКА, НАПЛАВЛЯЕМОГО СТАЛЬЮ 25Х5ФМС Титов Д.А., Кибко Н.В. ....	140
КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ Константинова Т.А., Мамаев А.И., Чубенко А.К., Мамаева В.А. ....	142

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСВОРИМОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ Бойцова Е.Л., Леонова Л.А.....	145
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВВЕДЕННЫХ В СОСТАВЫ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Карандашев А.А., Гальченко Н.К.....	149
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ Папченко А.В., Ваулина О.Ю.....	153
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ Каранский В.В, Саврук Е.В., Смирнов С.В.....	156
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ЧАСТИЦЫ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ АТОМОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОДЛОЖКИ Улыбина Ю.А., Зенин Б.С., Храпковская Ю.А.....	160
ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКРЫТИЕ ИЗ ХРОМОВАНИДИЕВОГО ЧУГУНА Толстокулаков А.М., Дампилон Б.В.....	164
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Енчинова А.Е., Зенин Б.С.....	168

### **СЕКЦИЯ 3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ**

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO-V}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Пашков Д.А., Погребенков В.М.....	175
ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ Белюсова Н.С., Кузьмин Р.И., Фелюфьянова А.В., Замятина А.М.....	179
ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ПРИ СПЕКАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ Веселов С.В., Черкасова Н. Ю., Перепелкин М.Ю., Лазарев А.О.....	183
НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ПУТЁМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ОТЖИГА	

Бузимов А.Ю., Кульков С.Н, Eckl W.....	186
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА АМГ6-В4С-W МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
Пайгин В.Д., Хасанов А.О., Петюкевич М.С., Двилис Э.С.....	190
СИНТЕЗ РОМБИЧЕСКОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{CaAl}_2\text{O}_4$	
Белянинова Т.В.....	194
СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	
Татарова Е.И.....	196
О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Si-C	
Никитин Д.С.....	198
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕНОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ КОНСОЛИДАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И НИТРИДОВ	
Матренин С.В., Овечкин Б.Б., Таюкин Р.В.....	201
РАСЧЕТ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ РЕАКТОРА ТИПА ВВЭР	
Чуйкина А.В., Чурсин С.С.....	207
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ	
Закусилов В.В.....	209
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОРОШКОВ NI И CO НА АКТИВАЦИЮ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ W И MO	
Манжина Д.В., Мячин Ю.В.....	214
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНСОЛИДИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА И НИТРИДА АЛЮМИНИЯ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ	
Алексенко В.О., Матренин С.В.....	219
ВЛИЯНИЕ $\text{MgO}$ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ	
Кретов Ю.Л., Буякова С.П., Кульков С.Н.....	223
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	
Куксина К. Н., Буякова С. П. ....	225
СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ	
Кузнецова Е.Е.....	228
ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НИТРИД-, КАРБИДКРЕМНИЕВОГО ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ) КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	
Рыгин А.В. ....	232

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ Бочкарев В.В., Смирнова Н.А.....	236
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ЕГО ОСНОВЕ Ботвина Т.М., Селюнина Л.А. ....	239
НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ Лебедев С.М., Гефле О.С., Амитов Е.Т.....	244
О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ Гуков М.И., Шаненков И.И., Циммерман А.И. ....	248
NICKEL CONTAINING NANOPOWDERS AS HIGHLY DISPERSED PIGMENTS FOR CERAMIC DYES Cherepanova A.I. ....	251
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО АДсорбЕНТА В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ Мосолков А.Ю., Толмачёва Т.П., Мартемьянов Д.В., Денисенко Е.А.....	254
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННОГО АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ FE-TI Хисамутдинов Р.Ш., Мячин Ю.В. ....	259
ВЛИЯНИЕ MgO НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO Буякова С.П., Гербер А.А.....	263
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНАЛОГА ИМПОРТНОЙ ДЕТАЛИ Сосновская А.А., Даренская Е.А.....	268
ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ CU-O Циммерман А.И., Шаненкова Ю.Л., Гуков М.И. ....	272
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО РАСПЫЛЕНИЯ Хрусталева К.А.....	276
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДОВ НА ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ Малаева Е.А., Целовальникова А.Е.....	280

## **Секция 1**

# **Проблемы прочности современных конструкционных материалов**



## ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В НАСЫЩЕННОМ ВОДОРОДОМ ЦИРКОНИИ

Ю. С. БОРДУЛЕВ<sup>1</sup>, К. ЛИ<sup>1</sup>, Р. С. ЛАПТЕВ<sup>1</sup>, В. Н. КУДИЯРОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

E-mail: libeichen@hotmail.com.tw

## POSITRON SPECTROSCOPY OF DEFECT STRUCTURE IN HYDROGEN-SATURATED ZIRCONIUM

YU. S. BORDULEV<sup>1</sup>, K. LI<sup>1</sup>, R. S. LAPTEV<sup>1</sup>, V. N. KUDIAROV<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: libeichen@hotmail.com.tw

**Abstract.** Zirconium alloys, such as Zr-1Nb are widely used as cladding materials for nuclear fuel elements of light water reactors. Hydrogen embrittlement problem causes degradation of these parts of nuclear reactors. It is known, that hydrogen uptake causes changes in microstructure and defect structure of metals. The aim of this work is study of Zr-1Nb alloys' defect structure after hydrogen saturation up to the concentration of 600 ppm. Saturation of hydrogen was carried out from the gas phase under high temperature and pressure. This study reveals the increase of average positron lifetime with the increase of hydrogen concentration. Value of the average positron lifetime achieves plateau when the concentration of hydrogen is about 300 ppm. Also the following effects were detected in the material after hydrogen uptake up to different concentrations: crystal lattice expansion, dislocations and vacancy-like defects formation, as well as the defect-hydrogen complexes formation.

**Введение.** Водородное охрупчивание и коррозия являются актуальными вопросами для ученых-материаловедов и инженеров в различных областях промышленности, таких как производство самолетов, нефте- и газопроводов, производство элементов ядерных реакторов. В настоящее время сплав циркония Э110 широко используется в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерных реакторов. Эти элементы подвергаются поглощению водорода в коррозионной среде (горячий пар и радиация) в процессе эксплуатации. Проникновение водорода инициирует деградацию механических свойств данных элементов ввиду охрупчивания и развития дефектов в решетке [1]. Проникая в металл, водород активно реагирует с существующими дефектами [2-4]. Некоторые работы [5-10] показывают, что водород также вызывает образование новых «водород-индуцированных» дефектов. Эта работа посвящена исследованию ранних этапов влияния водорода на дефектную структуру в сплаве Zr-1Nb.

Методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) [11, 12] были применены в данной работе, чтобы получить информацию о дефектной структуре материала. В настоящее время, методы ЭПА являются одними из самых чувствительных инструментов для исследования дефектов. Высокая чувствительность методов (около  $10^{-7}$  вакансий/атом) [11] основана на особом поведении позитронов в материале. Даже небольшое изменение в плотности электронов, вызванное появлением дефектов в материале, создает потенциал для захвата позитронов из-за отсутствия отталкивающего положительного ядра. Величина данного притягивающего потенциала зависит от размера дефекта.

**Подготовка образцов.** В данной работе были исследованы образцы сплава Э110 с линейными размерами  $20 \times 20 \times 0,5$ . Данные образцы были механически отшлифованы и отожжены в вакууме при температуре 580 °С в течение 3 часов. Затем

образцы были насыщены водородом из газовой фазы при высоком давлении и температуре в соответствии с методом Сиверта [13] на автоматизированном комплексе «Gas Reaction Controller» [14] (Advanced Materials Corporation). Образцы помещались в камеру, которая затем была вакуумирована до давления  $10^{-6}$  атм. После этого температуру в камере повышали до значения 500 °С со скоростью нагрева 6 °С/сек. Медленная скорость нагрева требуется для полного удаления десорбирующихся газов. После нагрева камера быстро была заполнена водородом до давления 2 атм. Время удержания образцов в атмосфере водорода варьировалось, чтобы получить различные концентрации водорода. Концентрации водорода определялись волюметрическим (в процессе гидрирования) и гравиметрическими методами. Когда концентрация водорода в образце достигала определенного значения, система автоматически удаляла водород из камеры, затем медленно снижала температуру образца (1,5 °С/мин) до комнатной температуры в вакууме. Значения концентраций водорода, полученные в этом эксперименте, лежали в диапазоне от 10 до 610 ppm. Как видно из литературы [15-17], максимальное значение концентрации водорода в топливных элементах после эксплуатации в реакторе не превышает значения 600 ppm.

**Методы.** Спектры времени жизни (СВЖ) позитронов в образцах были набраны с помощью спектрометра, подробно описанного в [10]. Временное разрешение спектрометра составляло 240 пс. Три спектра ( $5 \cdot 10^6$  событий) были набраны для каждого образца. Спектры были математически обработаны сложной функцией, представляющей из себя сумму из 2 гауссиан и нескольких экспоненциальных компонент, в соответствии с мультиэкспоненциальной моделью в программном обеспечении LT10 [18]. После вычитания фона и вклада источника, спектр описывался двумя экспоненциальными компонентами. Каждая компонента характеризуется временем жизни позитронов ( $\tau$ ) и значением интенсивности (I). Геометрия образцов, реализованная в данном эксперименте, представляла собой так называемую «сэндвич-геометрию», при чем спектры получены от исследуемого образца в паре с исходным (отожженным) образцом без водорода.

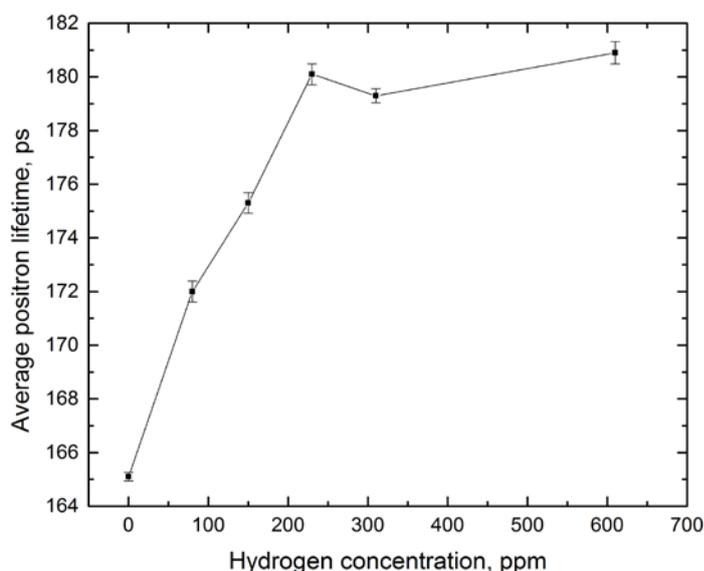


Рисунок 1 - Зависимость среднего времени жизни позитронов от концентрации водорода

в бездефектном Zr [19]. Как видно из Рисунка 1, среднее время жизни позитронов увеличи-

Изоотоп  $^{44}\text{Tl}$  с активностью 24,5 мКи (0,91 МБк) и максимальной энергией 1,467 МэВ использовался в качестве источника позитронов в этом исследовании.

**Результаты и обсуждение.** Зависимость среднего времени жизни позитронов от концентраций водорода показаны на Рисунке 1.

Среднее время жизни позитронов в исходном образце Zr, полученное в данном исследовании, составило значение 165 пс, что хорошо согласуется с литературными данными для времени жизни позитронов в безде-

вается с увеличением концентрации и достигает плато, когда концентрация достигает значения 230 ppm. Это означает, что электронная плотность в материале уменьшается с увеличением концентрации водорода. Скорее всего, это указывает на увеличение свободного объема в материале путем индуцирования дефектов. Результаты 2-х компонентного разложения показаны на Рисунке 2. Короткоживу-

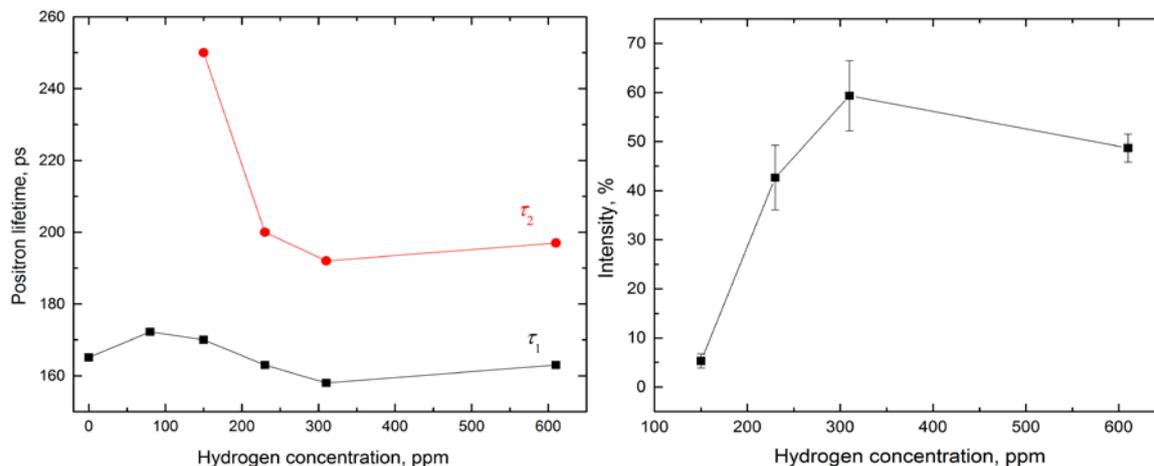


Рисунок 2 - Зависимости  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  (слева) и  $I_2$  (справа) от концентрации водорода

щая компонента  $\tau_1$  соответствует аннигиляции позитронов в кристаллической решетке, в то время как долгоживущая компонента  $\tau_2$  соответствует аннигиляции позитрона в дефекте. Вторая компонента не была найдена в исходном образце и в образце с концентрацией водорода 80 ppm. Это означает, что в данных образцах нет объемных дефектов. Тем не менее, для образца с концентрацией 80 ppm, значение  $\tau_1$  выше значения для бездефектного образца. Это свидетельствует об уменьшении плотности электронов в связи с расширением кристаллической решетки. Явление расширения кристаллической решетки металла из-за поглощения водорода описано в [20, 21]. Вторая компонента впервые появилась в образце с концентрацией 150 ppm. Данная компонента характеризуется значением времени жизни  $\tau_2 = 250$  пс и интенсивность  $I_2 \sim 5\%$ . Значение 250 пс соответствует время жизни позитрона в моновакансии циркония. [22]. Одновременно с появлением второй компоненты, значение  $\tau_1$  уменьшается, что является математическим следствием модели захвата позитрона дефектами. Дальнейшее увеличение концентрации водорода до 310 ppm приводит к уменьшению  $\tau_2$  до значения 192 пс. Это может быть свидетельством формирования комплексов типа «вакансия-водород». Как было показано в [23], один атом водорода, захваченный в вакансии, может уменьшить время жизни позитрона в этой вакансии на 8-25 пс в зависимости от положения атома водорода. Это означает, что при данной концентрации водорода, образуются комплексы типа «вакансия-водород» с более чем 2 атомами водорода. Интенсивность данных дефектов сильно возрастает с ростом концентрации до значения 310 ppm. Когда значение концентрации водорода достигает 610 ppm, значение  $\tau_2$  незначительно увеличивается, в то время как интенсивность  $I_2$  незначительно уменьшается. Принимая во внимание, что концентрация водорода увеличивается, можно предложить объяснение, что при этой концентрации водорода, комплексы «водород-вакансий» собираются в большие по размеру комплексы типа «вакансионные кластеры-водород» с меньшей концентрацией электронов.

**Заключение.** Дефектная структура сплавов Zr-1Nb после наводороживания до концентрации 610 ppm исследовалась с помощью метода спектрометрии по времени жизни позитронов.

В данной работе было показано, что водород, проникающий в материал до концентрации 80 ppm, расширяет кристаллическую решетку и не вызывает образования дефектов. Когда концентрация водорода достигает значения 150 ppm, начинается процесс формирования вакансий. Дальнейшее увеличение концентрации водорода приводит к захвату атомов водорода в вакансиях и формированию комплексов типа «вакансия-водород». Данные комплексы характеризуются несколькими атомами водорода, захваченными в вакансии. Когда концентрация водорода достигает значения 610 ppm, интенсивность дефектов уменьшается, данное изменение свидетельствует о коагуляции мелких комплексов «водород-дефект» в более крупные.

### **Список литературы**

1. A. Zielinski, S. Sobieszczyk. *International journal of hydrogen energy* 36 (2011). P.8961-8629.
2. M. B. Lewis. Deuterium-defect trapping in ion-irradiated zirconium. *J. Nucl. Mater.* 125 (1984). P.152-159.
3. Ю. С. Бордулев, Р. С. Лаптев, В. Н. Кудияров, А. М. Лидер. Investigation of Commercially Pure Titanium Structure during Accumulation and Release of Hydrogen by Means of Positron Lifetime and Electrical Resistivity Measurements. *Advanced Materials Research* 880 (2014). P.93-100.
4. А. М. Лидер, О. В. Кhusaeva, Y. S. Bordulev, R. S. Laptev, V. N. Kudiyarov. Investigation of Defects Accumulation in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption. *Advanced Materials Research* 1085 (2015). P.328-334.
5. Y. Fukai, N. Okuma. *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994). P.1640–1643.
6. Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura, K. Sakaki. *J. Alloys Compd.* 330 (2002). P.125-131.
7. J. Cizek, I. Prochazka, S. Danis, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *Journal of Alloys and Compounds.* 446-447 (2007) P.479-483.
8. J. Cizek, I. Prochazka, F. Becvar, R. Kuzel, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt. *Physical Review. B* 69 224106 (2004).
9. R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. S. Bordulev, V. N. Kudiyarov, G. V. Garanin, W. Wang, P. V. Kuznetsov. Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques. *Defect and Diffusion Forum* 365 (2015). P.232-236.
10. R. S. Laptev, Y. S. Bordulev, V. N. Kudiyarov, A. M. Lider, G. V. Garanin. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen. *Advanced Materials Research* 880 (2014). P.134-140.
11. R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, third ed., Berlin Heidelberg, New York 2003.
12. A. Dupasquier, A.P. Mills: *Proceedings International School of Physics Enrico Fermi, Course, CXXV.* 1995.
13. Y. Chen, X. Wan, F. Li et al., *Materials Science and Engineering: A.* 466 (2007) 156–159.
14. V.N. Kudiyarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider. *Advanced Materials Research* 740 (2013). P.690-693.

15. A. A. Shmakov. The absorption of hydrogen by fuel claddings of light water reactors. Scientific session of МЕРPhI 13 (1999). P.129-131.
16. A. S. Zaymovsiy, A. V. Nikulina, N. G. Reshetnikov. Zirconium alloys in nuclear power engineering. Energomizdat, Moscow, (1994).
17. A. A. Shmakov, E.A. Smirnov, H. Bruhertzoifer. Distribution and diffusion of hydrogen in the oxidized zirconium-based alloys. Atomic Energy (1998).
18. D. Giebel, J. Kansy. Materials Science Forum 666 (2010). P.138-141.
19. I.K. MacKenzie, in: W. Brandt, A. Dupasquier (Eds.). Positron Solid-State Physics. North Holland, Amsterdam, (1995).
20. G. J. Thomas, W. D. Drotning. Hydrogen Induced Lattice Expansion in Nickel. Metallurgical Transactions A 14A (1983). P.1547.
21. R.A. Oriani. The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals, in ICCF4. Fourth International Conference on Cold Fusion, (1993).
22. J. M. Campillo, F. Plazaola and N. Diego. J. Phys.: Condens. Matter 12 (2000). P.9715.
23. H. E. Hansen, R. M. Nieminen, M.J. Puska. J. Phys. F 14 (1984). P.1299 – 1316.

## МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОНТАКТНОЙ ЗОНЫ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА И БЕТОНА

*И.Д. ДАНКЕ, К.Л. КУДЯКОВ*

*Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.С. Плевков*  
Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, 634003  
E-mail: [Ilyadanke@gmail.com](mailto:Ilyadanke@gmail.com)

## MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF CONTACT ZONE OF BASALT FIBRE AND CONCRETE

*I.D. DANKE, K.L. KYDYAKOV*

*Scientific Supervisor: Prof., DSc. V.S. Plevkov*  
Tomsk state university of architecture and building,  
Russia, Tomsk, Solyanaya Sq., 2, 634003  
E-mail: [Ilyadanke@gmail.com](mailto:Ilyadanke@gmail.com)

**Abstract.** *This article presents the results of research on microstructure of fiber-reinforced concrete. Microstructural analysis of the contact zone of basalt fiber and concrete showed formation of hydro-silicates calcium. Studies suggest that one of the factors of increased strength fiber-reinforced concrete is the high degree of adhesion between the fibers and hardened cement paste.*

Свойства фибробетона, как композитного материала, обуславливаются свойствами его компонентов (армирующих волокон и бетона), а также степенью их совместной работы. Фибровое армирование частично компенсирует недостатки обычного бетона: низкую трещиностойкость, низкую прочность при растяжении и хрупкость разрушения.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали, что бетоны, дисперсно-армированные базальтовыми волокнами, имеют повышен-

ные значения физико-механических характеристик. Для получения фибробетона с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо не только качественно произвести подбор количественного соотношения компонентов, но и изучить степень включения в работу фибры [1, 2]. С этой точки зрения важной задачей является микроструктурный анализ контактной зоны базальтового волокна и бетона.

Целью данной работы является исследование контактной зоны базальтового волокна и бетона, определение совместности работы компонентов.

Исследования микроструктуры проводились на поверхностях испытанных согласно ГОСТ 10180-2012 фибробетонных образцах [3]. Базовый состав бетона для изготовления образцов был принят 1:1,5:4 при В/Ц = 0,65 и средней плотности бетона  $\rho = 2300$  кг/м<sup>3</sup>. Количество базальтовых волокон в исследуемых образцах было принято равным 0,5% от массы цемента.

В качестве сырьевых материалов при проведении исследований применялись: портландцемент бездобавочный Цем I 42,5Н Топкинского завода (ГОСТ 30515-2012); песок Кандинского месторождения Томской области с модулем крупности 2,8 мм (ГОСТ 8736-93); отсеvy камнедробления фракции 5-10 мм (ГОСТ 31424 - 2010); водопроводная вода (ГОСТ 23732-2011); базальтовое волокно диаметром 13 – 17 мкм, средней длиной 14 мм (ТУ 5769-004-80104765-2008).

Для анализа микроструктуры фибробетона использовался растровый ионно-электронный микроскоп Quanta 200 3D. В ходе исследования микроструктуры контактной зоны базальтового волокна и бетона (рис. 1, а) на поверхности волокон были идентифицированы новообразования низкоосновных гидросиликатов кальция, (рис. 1, б) образованные вследствие химического взаимодействия базальтового волокна и продуктов гидратации цемента и способствующие повышению прочности сцепления волокна с цементным камнем. Следует отметить плотное обрастание армирующих компонентов продуктами гидратации.

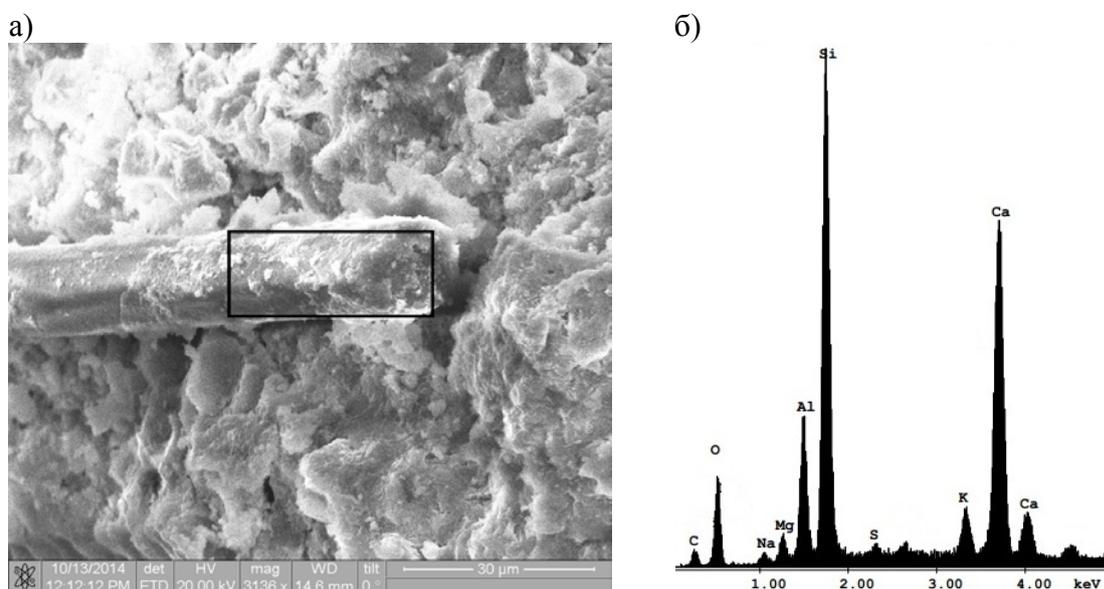


Рисунок 1 – а) Микрофотография базальтового волокна в бетоне; б) Спектрограмма выделенного фрагмента волокна с новообразованиями

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что одним из факторов повышенной прочности фибробетона на основе базальтовых волокон является

включение в работу волокна, обусловленное высокой степенью адгезии волокон к цементному камню.

#### Список литературы

1. Ф.Н. Рабинович Дисперсно-армированные бетоны. М. Стройиздат, 1989, с.176.
2. А.И. Кудяков Тенденции в развитии технологии высокопрочных тяжелых цементных бетонов/ А.И. Кудяков и др. // Строительство энергоэффективного полносборного жилья экономического класса: сборник научных трудов под общ. ред. С.Н. Овсянникова. - Томск: Том.гос.архит.-строит.ун-та, 2014. – С. 125–131.
3. К.Л. Кудяков Особенности деформирования бетона с базальтовым волокном и учёт его свойств при расчёте изгибаемых элементов / К.Л. Кудяков, А.В. Невский, А.С. Ушакова // Материалы Первой Всероссийской научной конференции молодых учёных «Перспективные материалы в технике и строительстве (ПМТС-2013). – Томск: Изд-во ТГАСУ, 2013. – С. 415-417.

### ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРАГМЕНТАЦИИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВАХ Cu-Al ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ МЕТОДОМ abc – ПРЕССОВАНИЯ

*Д. А. ОСИПОВ, Е. Ф. ДУДАРЕВ*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [osipov\\_ff\\_tsu@mail.ru](mailto:osipov_ff_tsu@mail.ru)

### LAWS OF FRAGMENTATION GRAIN STRUCTURE IN ALLOYS Cu-AL UNDER SEVERE PLASTIC DEFORMATION BY abc – PRESS

*D. A. OSIPOV, E. F. DUDAREV*

National Research Tomsk State University

E-mail: [osipov\\_ff\\_tsu@mail.ru](mailto:osipov_ff_tsu@mail.ru)

*Annotation. It was founded that at initial stage of abc - pressing in a mold at elevated temperatures in copper and in alloy Cu - 5 at.% Al plastic deformation localizes in mesobands of three directions in which fragmentation of the grain structure is more intense than in the rest volume of material. In alloy Cu - 5 at.% Al localization of grain structure fragmentation is less than in copper. Using the method of backscattered electrons, it was found that the temperature decrease of abc – pressing to room ensured the formation of a homogeneous submicrocrystalline structure of sample with close to equiaxed grains. Reduction of stacking fault energy by alloying copper 5 at. % Al led to reduction size of elements grain-subgrain structure and the proportion of large angle-boundaris.*

**Введение.** Одним из перспективных способов улучшения физико-механических свойств металлических материалов является измельчение элементов зеренно-субзеренной структуры до субмикронного или наноразмера[1-4]. Из всех используемых способов получения металлических материалов с субмикрокристаллической и нанокристаллической структурами наиболее часто применяются способы интенсивной пластической деформации. Их особенность состоит в использовании специальных механических схем деформирования, позволяющих при сравнительно невысоких температурах достичь больших степеней пластической деформации.

ции без образования пор и микротрещин и сформировать субмикрокристаллическую структуру с большой долей большеугловых границ зерен.

Согласно экспериментальным данным и предложенным моделям при всех способах интенсивной пластической деформации фрагментация зеренной структуры в металлах и сплавах обеспечивается развитием сдвиговой пластинчатой деформации без образования пор и микротрещин[1-4]. При этом происходит не только увеличение плотности дислокаций, но и их перераспределение таким образом, формируются субзерна и зерна с малоугловыми и большеугловыми границами. Интенсивность формирования этой зеренно-субзеренной структуры зависит от исходного размера зерен, сопротивления движению дислокаций, фазового состояния и энергии дефекта упаковки[1-4]. Однако до сих пор изучению влияния энергии дефекта упаковки на закономерности и механизмы фрагментации зеренной структуры уделялось мало внимания. При этом обычно исследовались ГЦК металлы никель, медь и алюминий, которые имеют не только разную энергию дефекта упаковки, но и разную температуру плавления. Поэтому фактически интенсивную пластическую деформацию проводили при разных гомологических температурах, что наряду с величиной энергии дефекта упаковки могло оказать существенное влияние на формирование субмикрокристаллической структуры. По этой причине необходимы исследования одной и той же системы сплавов с сильно отличающейся энергией дефекта упаковки при небольшом отличии температуры плавления. В полной мере этому условию удовлетворяют сплавы системы Cu-Al. У них с увеличением концентрации алюминия ( $c$ ) в пределах твердого раствора сильно понижается энергия дефекта упаковки  $\gamma$ , а температура плавления изменяется незначительно, согласно данным[5]. Энергия дефекта упаковки при легировании меди алюминием до 10 ат. % сильно понижается, а при большей концентрации алюминия понижается незначительно.

В настоящей работе, исследовано влияние легирования меди 5 ат. % Al на параметры субмикрокристаллической структуры, сформированной посредством интенсивной пластической деформации методом abc – прессования. Согласно [5] при данной концентрации алюминия энергия дефекта упаковки примерно в два раза меньше, чем у меди (0,027 Дж/м<sup>2</sup> и 0,060 Дж/м<sup>2</sup>, соответственно).

**Формирование** субмикрокристаллической структуры в меди и сплаве Cu-Al производится методом abc – прессования в специальной прессформе со ступенчатым понижением температуры с 723 до 295 К. Прессование проводили последовательно при температурах 723, 673, 623, 373 и 295 К. При температурах прессования 723, 673 и 623 К степень пластической деформации сжатием составляла примерно 150%, а при 373 и 295 К была около 120%. Суммарная степень пластической деформации сжатием при всех температурах достигла почти 1000%. Чтобы уменьшить внутренние напряжения, образцы после прессования при 295 К отжигали 1 ч при 373 К. Для исследования зеренной структуры использовали оптическую микроскопию и методы дифракции обратно рассеянных электронов (методы EBSD – анализа).

На начальной стадии интенсивной пластической деформации при температурах  $T=723$  и 673 К формируется неоднородная по объему образца зеренная структура; наблюдаются участки с сильно отличающимся размером зерен. Участки с меньшим размером зерен имеют форму полос, которые вытянуты в трех разных направлениях. Занятый этими полосами объем образца значительно меньше, чем объем образца между полосами. Он уменьшается при понижении энергии дефекта упаков-

ки и температуры прессования, то есть увеличивается однородность зеренной структуры. Наличие такой неоднородности зеренной структуры, по-видимому, является следствием локализации пластической деформации на мезомасштабном уровне. Поскольку деформация при каждой температуре проводилась при трех направлениях оси сжатия, то полосы локализации деформации имеют три направления. При понижении температуры abc – прессования пластическая деформация наиболее интенсивно протекает в участках с повышенным размером зерен, в результате увеличивается однородность зеренной структуры.

В результате интенсивной пластической деформации меди и сплава Cu - 5 ат.%Al при комнатной температуре, сформировалась субмикроструктурная структура. Как видно из рисунка 1, зеренная структура в чистой меди и сплаве Cu - 5 ат. % Al однородная, а форма зерен близка к равноосной. Из гистограмм распределения зерен по размерам (рисунок 2), следует, что в меди размер зерен не превы-

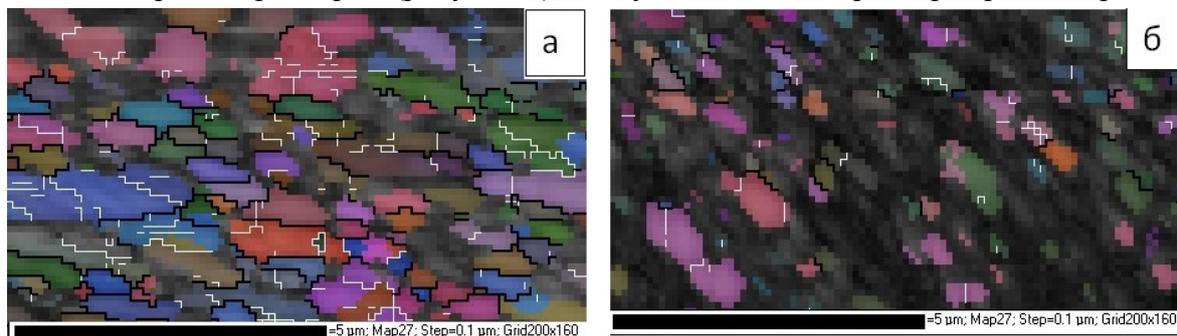


Рисунок 1 – Карта распределения субмикроструктурных зерен по ориентациям в меди (а) и сплаве Cu – 5 ат.%Al (б)

шает 1,6 мкм, а в сплаве – 1,1 мкм. При этом в меди доля зерен размером до 1,0 мкм составляет 95%, а в сплаве – 98% зерен. Средний размер зерен  $\langle d \rangle$  сплава значительно меньше (0,27 мкм), чем у меди (0,43 мкм). Причем доля большеугловых гра-

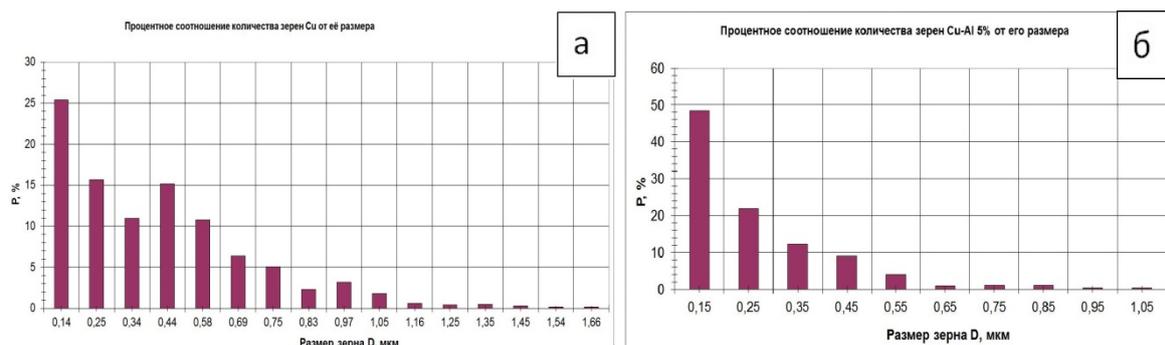


Рисунок 2 – Гистограммы распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в меди (а) и сплаве Cu – 5 ат.%Al (б)

ниц зерен (угол разориентации границы больше  $15^\circ$ ) у меди достигает 64%, а у сплава Cu – 5 ат.% Al – 55% (рисунок 3). Как у меди, так и у сплава, по всем параметрам зеренно-субзеренная структура является субмикроструктурной.

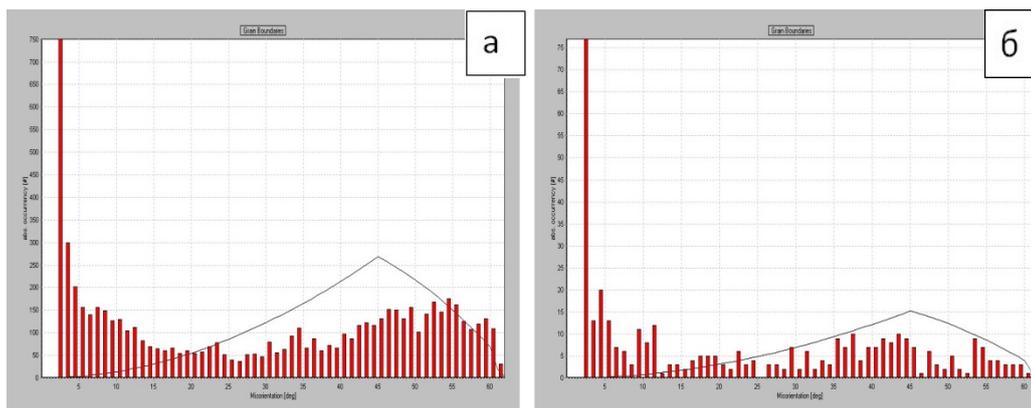


Рисунок 3 – Гистограммы распределения границ субмикроструктурных зерен по разориентациям в меди (а) и сплаве Cu – 5 ат.%Al (б)

**Вывод:** Установлено, что на начальном этапе abc – прессования в прессформе при повышенных температурах в меди и сплаве Cu- 5 ат.% Al пластическая деформация локализуется в мезополосах трех направлений, в которых фрагментация зеренной структуры происходит интенсивнее, чем в остальном объеме материала. Причем в сплаве Cu- 5 ат.% Al локализация фрагментации зеренной структуры выражена в меньшей степени, чем в чистой меди. Методом обратно рассеянных электронов, показано, что снижение температуры abc - прессованием до комнатной обеспечило формирование однородной по объему образца субмикроструктурной структуры с близкими к равноосным зернами. Уменьшение энергии дефекта упаковки при легировании меди 5 ат. % Al привело к уменьшению размера элементов зеренно-субзеренной структуры и доли большеугловых границ.

### Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.А. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
2. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
3. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с
4. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В. и др. Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными механическими свойствами // Нанотехника. – 2006. – № 2. – С. 32–13.
5. Thornton P.R., Mitchel T.E., Hirsch P.B. The dependence of double cross-slipping process stacking-fault in face-centered cubic metals and alloys.– 1962, V. 7, № 80, p. 1349 – 1369.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗВИТИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В СЛОИСТОМ КОМПОЗИТЕ МЕТАЛЛ / КЛЕЙ / УГЛЕВОЛОКНО

*А.М. УСТИНОВ<sup>1</sup>, Д. Г. КОПАНИЦА<sup>1</sup>, Б.О. КОШКО<sup>1</sup>, А.А. КЛОПОТОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [artemustinov@bk.ru](mailto:artemustinov@bk.ru)

## PATTERNS OF DEVELOPMENT AND LOCALIZATION OF PLASTIC DEFORMATION ON THE SURFACE OF METAL SAMPLES IN A LAYERED COMPOSITE METAL / ADHESIVE / CARBON

*A.M. USTINOV<sup>1</sup>, D.G. KOPANITSA<sup>1</sup>, B.O. KOSHKO<sup>1</sup>, A.A. KLOPOTOV<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk State University of Architecture and Building

<sup>2</sup>Tomsk State University

E-mail: [artemustinov@bk.ru](mailto:artemustinov@bk.ru)

***Annotation.** The results of the experiment, obtained in testing machine «Instron 3389» using a digital optical system Vic-3D, to determine the areas of the regularities of transformation of local deformation and evolution of their distribution on the surface of metal samples in a layered composite metal / adhesive / carbon fiber. It is found that the surface of the samples during the deformation at the meso- and macro-structural elements are formed spatial distortion.*

**Введение.** В настоящее время, значительный успех был достигнут при рассмотрении всей иерархии масштабных уровней в процессе деформации как обычных, так и композиционных материалов [1]. Физическая мезомеханика является перспективным методологическим подходом при изучению процессов деформации композиционных материалов. При рассмотрении процессов деформации и разрушения металлических образцов в слоистом композите металл/клей/углеволокно сложно разделить эти процессы. Это связано с тем, что эти процессы протекают взаимосогласованно. Причем в этом процессе наблюдается передача ведущей роли от одного процесса к другому. Здесь важно то, что необходимо учитывать строение слоистого композита и это возможно описать в теории физической мезомеханики. В этом контексте процессы роста трещины в слоистом композите всегда предшествует локализованная пластическая деформация. Распространение трещины в металлическом слое композита определяется деформационными процессами в ее вершине [1].

Неоднородность развития деформации может быть обусловлена не только схемой приложения внешней нагрузки, но и структурной неоднородностью композита, заложенной на стадии его формирования. В том случае, когда мы ведем дело со слоистым композитом металл/клей/углеволокно, элементы которого имеют различные механические характеристики. В зависимости от конструкции слоистого композита металл/клей/углеволокно и его микро- и макроструктуры, несоответствие деформации в сопрягаемых элементах может приводить к различным деформационным процессам и как следствие к разрушению. Поэтому важной задачей является установление характерных особенностей деформирования и разрушения, а также стадий при деформации слоистого композита металл/клей/углеволокно.

В процессе длительной эксплуатации конструкций из слоистого композита металл/клей/углеволокно в структуре возникают множественные дефекты, что существенно отличает его свойства от исходного материала. В новом дефектном состоянии слоистый композит обладает некоторым запасом несущей способности. Это

означает, что его механические свойства определяются взаимодействием областей с различными дефектами и их количеством в разных структурных элементах слоистого композита. Композит является сложным для исследований, в том числе как на стадии упругости, пластической деформации, так при разрушении. Поэтому их изучение является актуальной научно-технической задачей.

Цель данной работы провести исследования по выявлению трансформации областей локальной деформации и эволюции их распределения на поверхности образцов в слоистом композите металл/клей/углеволокно.

**Материал и методика.** Исследования слоистых композитов металл/клей/углеволокно проводились на испытательной машине «Instron 3389» с использованием оптической измерительной системой VIC-3D.

Для испытаний были приготовлены образцы по следующей схеме (рис. 1). На стальные пластины из стали марка Ст3 с размерами 120×40×4 были наклеено углеволокно «FibARM Lamel» со следующими механическими характеристиками: прочность 4300 МПа, модуль упругости 245 ГПа. Для соединения стальной основы с углеволокном был использован клей «FibARM Resin Laminate+». Склеивание образцов проходило в течении 120 часов с соблюдением всех технологических параметров. Затем поверхности готовых образцов были окрашены в белый цвет, на который в последующем наносилась черная краска для создания спекл-картины.

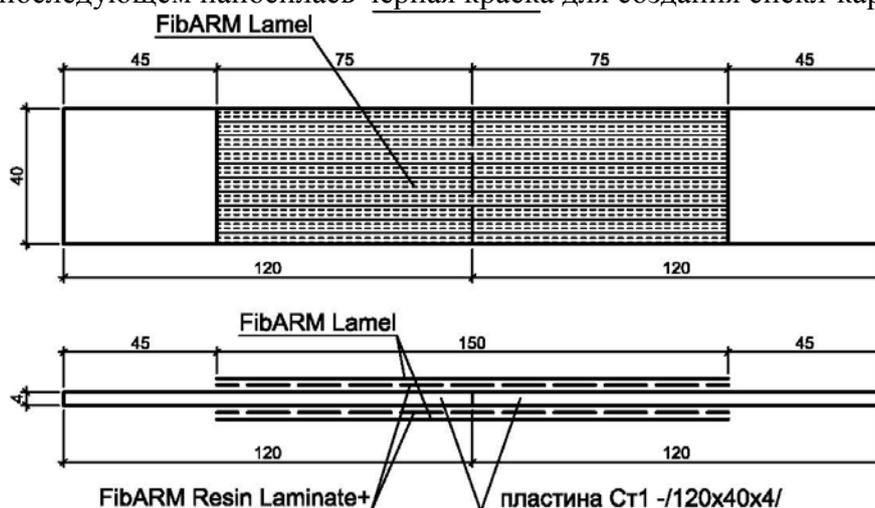


Рисунок 1 – Схема формирования образца слоистого композита

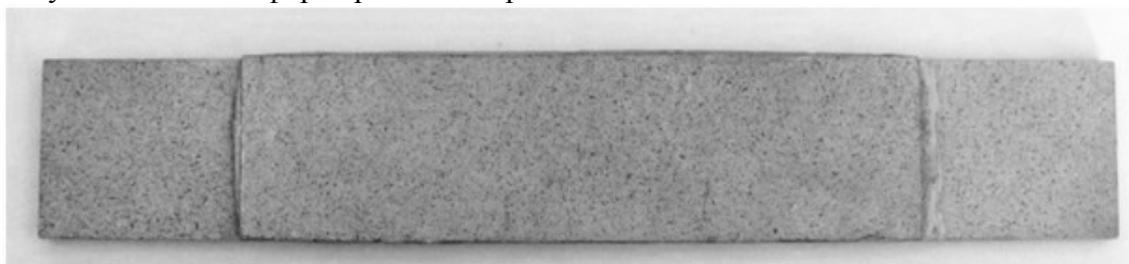


Рисунок 2 – Фотография слоистого композита металл/клей/углеволокно перед механическими испытаниями

**Результаты и обсуждение.** По результатам съемки деформаций с оптической системой была построена диаграмма, отражающая значения деформаций в за-

висимости от времени нагрузки согласованного с номером кадра, как показано на рисунке 3.

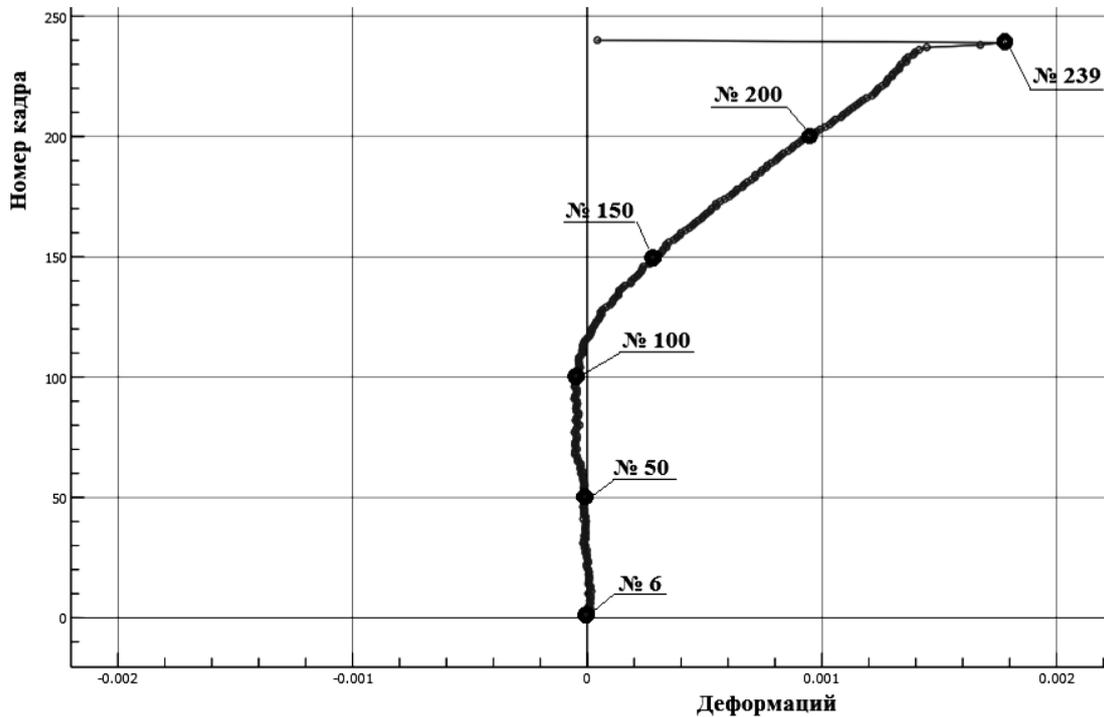


Рисунок 3 – Диаграмма деформирования

Характер распределения вертикальных относительных деформаций в зависимости от нагрузки при растяжении и картины развития локальных деформаций показаны на рисунке 4.

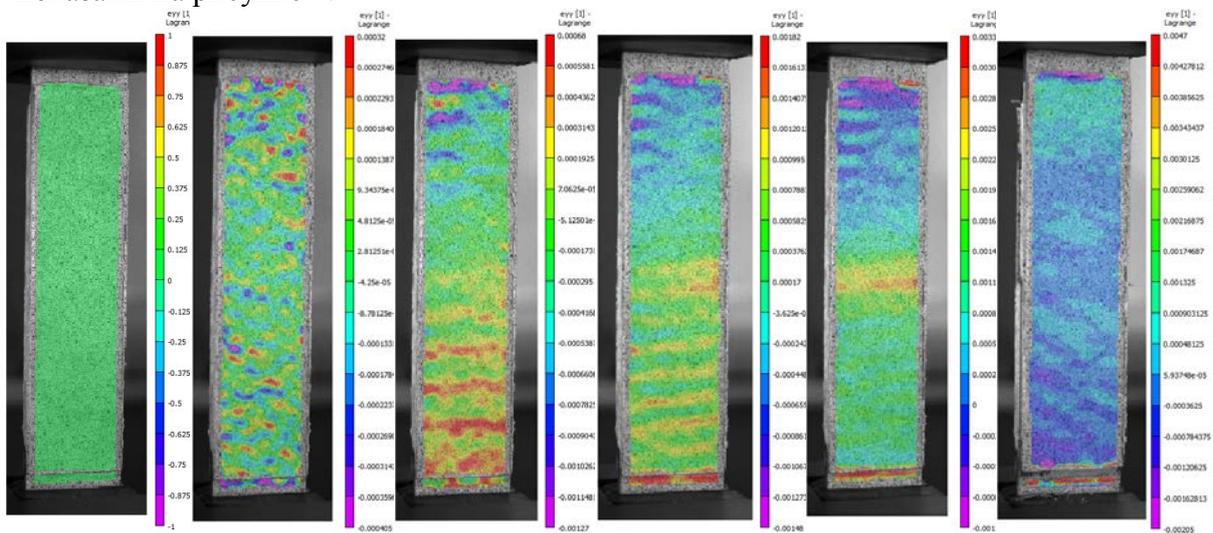


Рисунок 4 – Поля вертикальных относительных деформаций: №6, 50, 100, 150, 200, 239

Постепенное увеличение растягивающей силы привело к появлению концентраций деформаций в зоне стыка стальных пластин и по краям углеродных ламелей контактирующих с поверхностями состыкованных стальных пластин. Нагрузки, вызвавшие пластические деформации в стальных пластинах проявились на поверхно-

сти ламелей в виде поперечных полос, отражающих концентрации деформаций. Расстояние между полосами концентрации деформаций равно половине ширины образца. Увеличение нагрузки привело к нарушению адгезионного слоя и дальнейшему его разрушению. В результате этого деформации поверхностей ламелей снизились и после отрыва от стальной поверхности стабилизировались.

На рисунке 4 отчетливо видны остаточные деформации стальных пластин по плоскости контакта ламелей с поверхностью со стальными пластинами и в зоне контакта короткой стороны ламелей со стальными пластинами.

**Заключение.** Экспериментальные исследования деформации растяжения слоистого композита металл/клей/углеволокно позволили выявить локализацию деформации в разных местах на поверхности слоистого композита. Установлено, что с ростом степени деформации происходит эволюция локализации деформации от хаотической до упорядоченно-волновой с характерными размерами волны.

#### **Список литературы**

1. П.О. Марушак, С.В. Панин, А.З. Студент, Б.Б. Овечкин. Масштабные уровни деформации и разрушения теплостойких сталей. // Томск: ТПУ. 2013. - 236 с.
2. В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, Т.Ф. Елсукова, А.Г. Иванчин. Структурные уровни деформации твердых тел. // Известие ВУЗов. Физика. – 1982. – № 6. – С. 5–27.
3. В.С. Иванова Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. М.: Наука., 1992. – 453 с.
4. В.П. Алехин Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. Наука, Москва, 1983.

## **МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*С.М. ЛЕБЕДЕВ, О.С. ГЕФЛЕ, Е.Т. АМИТОВ*  
Томский политехнический университет  
E-mail: lsm70@mail.ru

## **MECHANICAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NEW ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER MATERIALS**

*S.M. LEBEDEV, O.S. GEFLE, E.T. AMITOV*  
Tomsk Polytechnic University  
E-mail: lsm70@mail.ru

*Abstract.* New electrically conductive polymer composites (CPC) filled with carbon black and single-walled carbon nanotubes were studied in this work. A small quantity of single-walled carbon nanotubes in carbon black/polymer composites significantly modifies mechanical and rheological properties of CPCs.

**Введение.** Уменьшение содержания электропроводящего наполнителя в электропроводящих полимерных композициях (ЭПК), которым, как правило, является технический углерод (сажа), очень важно с точки зрения переработки таких материалов с помощью традиционных методов экструзии или литья под давлением. В данной работе для уменьшения содержания сажи в электропроводящих композициях линейный полиэтилен низкой плотности/сажа (ЛПЭНП/С) мы применили способ

модификации механических и реологических свойств небольшим количеством одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Действительно, для снижения удельного сопротивления электропроводящих композиций в полимерном материале должна быть сформирована объемная сетка (segregated network) из частиц проводящего наполнителя [1-3]. В традиционных проводящих полимерных материалах такая объемная проводящая сеть формируется из наноразмерных частиц сажи, содержание которой в ЭПК варьируется от 20 до 40 вес.%. Добавка небольшого количества ОУНТ позволяет уменьшить концентрацию сажи, за счет того, что ОУНТ играют роль своеобразных мостиков, соединяющих отдельные агрегаты основного наполнителя – сажи.

### Методика эксперимента

Определение основных физико-механических свойств ЭПК производилось в соответствии с ГОСТ 11262-80 (ИСО R527) с помощью универсальной разрывной машины Instron 3345. Для всех композиций были получены зависимости нагрузка-деформация, из которых были определены предел прочности при растяжении  $\sigma_p$ , относительное удлинение при растяжении  $\Delta l$ , модуль Юнга  $E_c$  и предел эластичности при растяжении  $\sigma_y$ . Начальная длина образцов составляла 40 мм, а скорость перемещения зажима машины составляла 50 мм/мин. Для каждой композиции было испытано по десять образцов.

Показатель текучести расплава (ПТР) был определен для всех ЭПК с помощью универсального измерителя ПТР марки MF20 (Instron Ceast) со стандартным соплом диаметром 2,09 мм и длиной 8 мм. При испытаниях нагрузка была постоянной и составляла 2,16 кг при температуре 190°C согласно стандарту ИСО 1133.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости относительного удлинения и модуля Юнга для композиций ЛПЭНП/С и ЛПЭНП/С/ОУНТ от содержания сажи. Видно, что удлинение при растяжении резко уменьшается при увеличении содержания сажи, что свидетельствует о том, что материалы становятся более хрупкими за счет присутствия наполнителя, который препятствует движению полимерных цепей, делая их более жесткими. Значения удлинения для этих композиций практически не отличаются друг от друга.

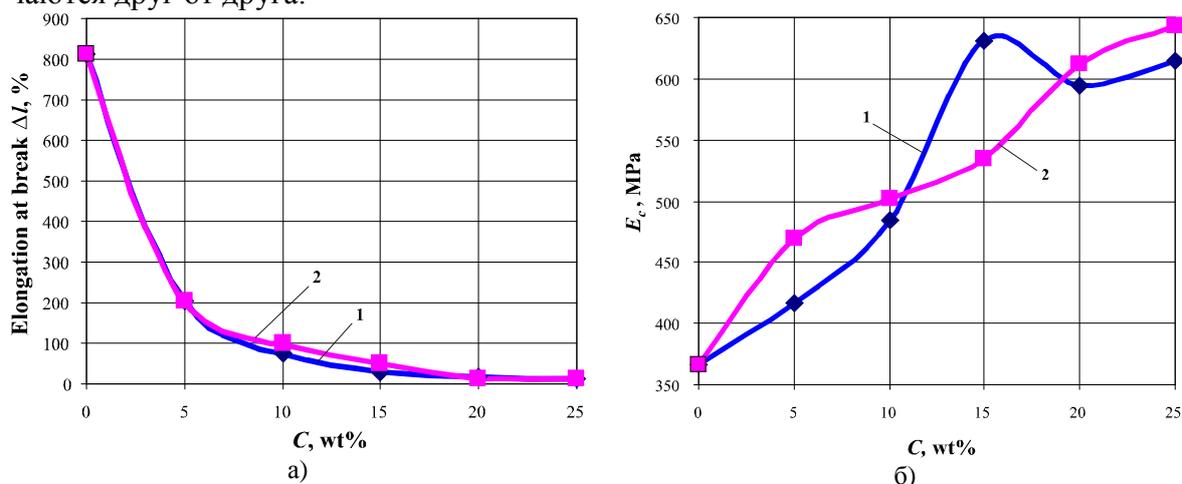


Рисунок 1 – а) удлинение при растяжении; б) модуль Юнга в зависимости от содержания сажи в композициях: 1– ЛПЭНП/С/ОУНТ при 0,1 вес.% ОУНТ; 2– ЛПЭНП/С

В то же время модуль Юнга значительно увеличивается с 366 МПа для полимерной матрицы до 630 МПа и 643 МПа для композиций ЛПЭНП/С/ОУНТ и ЛПЭНП/С соответственно. Для модуля Юнга наблюдается максимум при 15 вес.% сажи. Аналогичное поведение  $E_c$  было обнаружено в [4] для композиций на основе эпоксидной смолы, наполненной многостенными (МУНТ), и в [5] для композиций ЛПЭНП/МУНТ. В последней работе нелинейное поведение  $E_c$  при увеличении содержания МУНТ связывалось с двумя синергетическими эффектами: наличием МУНТ и повышением кристалличности полимерных композиций.

На рис. 2 для сравнения показано изменение удлинения при растяжении для композиций ЛПЭНП/ОУНТ и ЛПЭНП/С. Видно, что обе зависимости имеют нелинейный характер при увеличении степени наполнения. Необходимо отметить, что значение  $\Delta l$  для композиции ЛПЭНП/УНТ при 0,1 вес.% ОУНТ примерно равно таковому для композиции ЛПЭНП/С при 5 вес.% сажи ( $\Delta l = 193\%$  и  $205\%$ ), тогда как для композиции ЛПЭНП/ОУНТ при 3,0 вес.% ОУНТ оно равно таковому для композиции ЛПЭНП/С при 20 вес.% сажи ( $\Delta l = 12,7\%$  and  $12,5\%$ ). Таким образом, небольшое количество УНТ значительно снижает удлинение при растяжении композиций, а значение  $\Delta l$  соизмеримо с таковым для композиций ЛПЭНП/С при больших содержаниях сажи. Резкое снижение  $\Delta l$  с увеличением содержания ОУНТ может быть обусловлено разрушением на границе раздела полимерной матрицы и агрегатов ОУНТ.

Зависимости механических свойств композиций ЛПЭНП/УНТ от содержания ОУНТ представлены на рис. 3. Хорошо видно, что  $\Delta l$  уменьшается с ростом содержания ОУНТ, с той лишь разницей, что удлинение практически не зависит от содержания ОУНТ для композиций при больших содержаниях сажи (10 вес.% и 15 вес.%). То есть,  $\Delta l$  для этих композиций зависит только от содержания сажи.

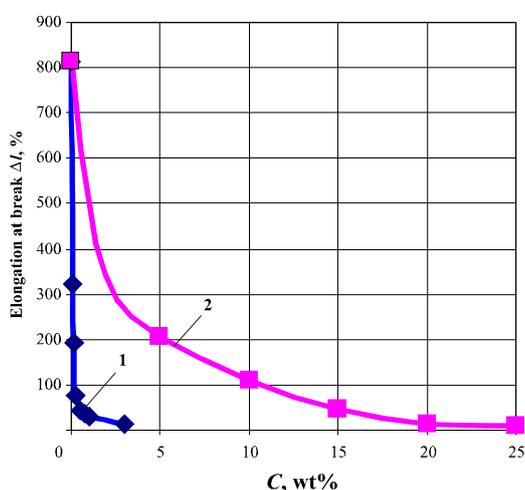


Рисунок 2 – удлинение при растяжении в зависимости от содержания наполнителя: 1 – для композиций ЛПЭНП/ОУНТ; 2 – для композиций ЛПЭНП/С

На рис. 3б показаны изменения предела эластичности для композиций ЛПЭНП/ОУНТ при изменении содержания ОУНТ.

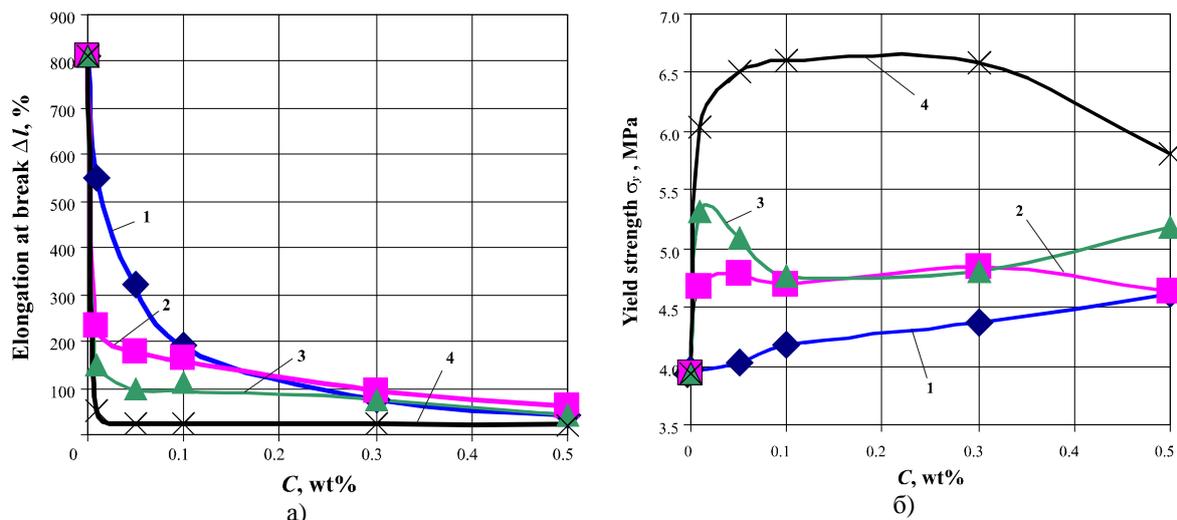


Рисунок 3 – а) удлинение при растяжении; б) предел эластичности как функции от содержания ОУНТ для композиций ЛПЭНП/С/ОУНТ при различном содержании сажи: 1 – 0 вес.%; 2 – 5 вес.%; 3 – 10 вес.%; 4 – 15 вес.%

Более сложное поведение предела эластичности для этих композиций при низких содержаниях ОУНТ обусловлено усиливающим эффектом за счет присутствия ОУНТ. При высоких содержаниях сажи в композициях эффект обусловлен только содержанием сажи. Необходимо также отметить, что аналогичное поведение  $\sigma_y$  было обнаружено в [5] для композиций ЛПЭНП/МУНТ.

На рис. 4 показаны изменения реологических свойств композиций ЛПЭНП/ОУНТ и ЛПЭНП/С. Видно, что ПТР для композиции ЛПЭНП/ОУНТ при 0,5 вес.% ОУНТ соизмерим с таковым для композиции ЛПЭНП/С при 10 вес.% сажи. То есть, небольшое количество ОУНТ приводит к резкому уменьшению ПТР композиций.

Изменение ПТР от содержания ОУНТ для композиций ЛПЭНП/С/ОУНТ при 15 вес.% сажи показано на рис. 5. Видно, что ПТР для этих композиций при 0,01-0,1 вес.% ОУНТ практически равен таковому для композиций ЛПЭНП/С при 15 вес.% сажи (см. рис. 4).

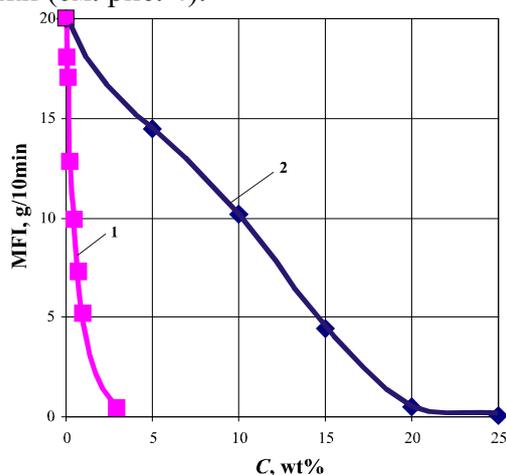


Рисунок 4 – зависимость ПТР от содержания наполнителя: 1 – для ЛПЭНП/ОУНТ; 2 – для ЛПЭНП/С

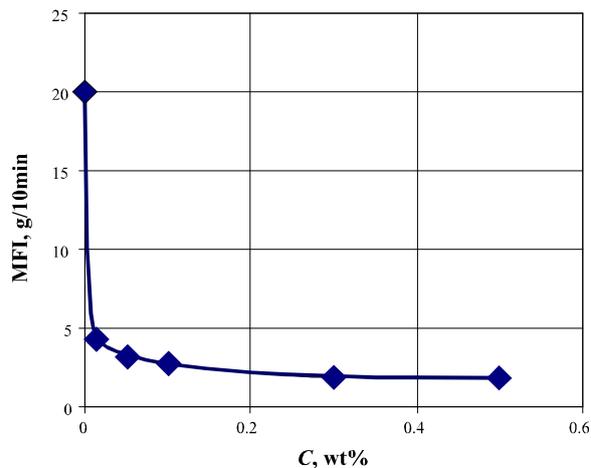


Рисунок 5 – зависимость ПТР от содержания ОУНТ для композиций ЛПЭНП/С/ОУНТ при 15 вес.% сажи

Таким образом, можно констатировать, что тройные композиции ЛПЭНП/С/ОУНТ с низким содержанием ОУНТ имеют ПТР, изменяющийся от 4,5 г/10мин до 2,0 г/10мин, что вполне достаточно для их переработки экструзией или литьем под давлением.

#### **Список литературы**

1. R.P. Kusy. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. J. Appl. Phys., 1977, Vol. 48, P. 5301–5305.
2. S.M. Miriyala, Y.S. Kim, L. Liu, J.C. Grunlan. Segregated network of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: Influence of clay on the electrical and mechanical behavior. Marcomol. Chem. Phys., 2008, Vol. 209, P. 2399–2409.
3. Y. Xi, A. Yamanaka, Y. Bin, M. Matsuo. Electrical properties of segregated ultra-high molecular weight polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites. J. Appl. Polym. Sci., 2007, Vol. 105, P. 2868–2876.
4. F. Vahedi, H.R. Shahverdi, M.M. Shokrieh, M. Esmkhani. Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites. New Carbon Mater., 2014, Vol. 29, P. 419–425.
5. G. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo, D. Sannino, P. Ciambelli, V. Vittoria. Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by high energy ball milling: Morphology and Physical Properties. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2007, Vol. 45, P. 597–606.

### **НОВЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Г.С. БОЖЕНКОВА, А.П. САМОЧЕРНОВА, Р.В. АШИРОВ, А.А. ЛЯПКОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [bozhenkova@sibmail.com](mailto:bozhenkova@sibmail.com)

### **NEW CONSTRUCTION POLYMERIC MATERIALS WITH IMPROVED PERFORMANCE**

*G.S. BOZHENKOVA, A.P. SAMOCHERNOVA, R.V. ASHIROV, A.A. LYAPKOV*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [bozhenkova@sibmail.com](mailto:bozhenkova@sibmail.com)

**Annotation.** It was studied the influence of exo, exo-N,N'-ethylene-di(norbornene-2,3-dicarboximide) (exo-C2D) on the physical and mechanical properties of the polymer obtained from a mixture of exo,exo-and endo,endo-dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid. . It was found that exo-C2D can be used as a modifying agent in ROMP and result in an increase of the physical and mechanical properties of the polymer such as tensile modulus and flexural and tensile strength.

**Введение.** В течение последних лет возрастает интерес к метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP-Ring Opening Metathesis Polymerization) производных норборнена, содержащих функциональные группы, с целью получения полимеров с привлекательными эксплуатационными свойствами [1]. Такие полимеры имеют широкую область применения благодаря их высокой прозрачности, химической стойкости и электрическим свойствам [2]. Применение высокоактивных металл-алкилиденовых инициаторов нового поколения открывает новые возможности в реакциях синтеза полимеров [3, 4]. Появление новых катализаторов позволило

расширить спектр применяемых мономеров, вовлечь в ROMP циклоолефины, содержащие в своей структуре спиртовые, альдегидные, сложноэфирные, амидные и многие другие функциональные группы.

Одним из наиболее доступных и широко применяемых в последнее время производных норборнена является диметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (DME). Данный мономер получается по реакции Дильса-Альдера, и представляет собой смесь изомерных веществ. Эндо-изомеры производных норборнена обладают меньшей реакционной способностью, чем экзо-изомеры в реакциях ROM-полимеризации под действием Ru-инициаторов из-за стерических затруднений между растущими полимерными цепями и молекулами мономера [5-7]. Полидиметилвый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (PDME) представляет собой линейный полимер с температурой стеклования в интервале 86–110 °С. Для повышения температурного диапазона использования полимера и его физико-механических свойств в ROM-полимеризации используют сомономеры, имеющие в своей структуре две и более циклоолефиновые группы. В результате метатезисной полимеризации с раскрытием цикла такие сомономеры приводят к образованию сшитых полимеров и, как следствие, к изменению свойств получаемых сополимеров.

Целью настоящей работы явилось исследование зависимости физико-механических свойств полимеров от концентрации би-функционального сомономера. Поскольку полимеры на основе карбоксиимидных производных норборнена показывают хорошие физико-механические свойства и устойчивость к температурным воздействиям, то они были выбраны в качестве би-функциональных сомономеров.

**Экспериментальная часть.** Синтез мономерной смеси (DME) проводили по методике, описанной в работе [8].

В качестве би-функционального сомономера использовали экзо,экзо- N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимид) – (exo-C2D). Методика синтеза сомономера описана в работе [9], Схема синтеза представлена на схеме 1.

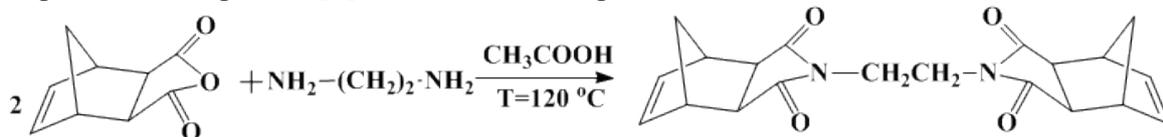


Рисунок 1 – Схема синтеза экзо,экзо-N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимида)

Полимеризацию DME и сополимеризацию его с exo-C2D проводили в массе мономера. Би-функциональный сомономер добавляли в количестве от 1 до 3 мол.%. В качестве инициатора полимеризации использовали Ru-катализатор типа Ховейды-Граббса II [10]. Необходимую навеску сомономера растворяли в 360 г DME при 120 °С, затем смесь охлаждали до 40 °С, добавляли катализатор (массовое соотношение катализатор:мономер=1:17000), перемешивали и заливали в полимеризационную форму. Форму нагревали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1,5 часов. Все сополимеры представляли собой прозрачные, бесцветные, не имеющие запаха пластины размером 190x240x5мм. Образцы для проведения необходимых физико-механических испытаний были подготовлены с помощью фрезерального прибора Roland EGX 350.

Для всех полученных полимеров были изучены физико-механические свойства. Все испытания (модуль упругости при растяжении и изгибе, относительное удлинение и прочность при растяжении) проводили на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M в условиях окружающей среды ( $23 \pm 2$  °C). Скорость тестирования на прочность при изгибе и при растяжении 2 и 5 мм/мин соответственно. Подготовка образцов и испытания на прочность при изгибе и при растяжении проводили согласно ISO178 и ISO527. Ударную вязкость полимеров определяли на маятниковом копре GOTECH GT-7045-НМН в соответствии с методикой ISO 180/1A.

**Обсуждение результатов.** Физико-механические свойства полимеров представлены в таблице 1. Из полученных данных следует, что добавление би-функционального сомономера значительно влияет на физико-механические свойства сополимеров по сравнению с линейным полимером из смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Так, об образовании сетчатой структуры сополимеров при добавлении ехо-C2D свидетельствует значительное уменьшение относительного удлинения при разрыве, а также увеличение нерастворимого остатка после экстракции полимеров, отражающей степень сшивки полимеров. С увеличением концентрации би-функционального сомономера степень сшивки увеличивается, а это в свою очередь влечет за собой увеличение модуля упругости при растяжении и изгибе, а также прочности при разрыве. Ударная вязкость по Изоду, как и ожидалось, с увеличением концентрации ехо-C2D уменьшается, что также подтверждает образование сшитых, менее эластичных сополимеров.

Полученные сополимеры показали хорошие физико-механические свойства и могут использоваться в качестве конструкционных материалов в автомобилестроении для получения, как крупных деталей экстерьера, так и для внутренней отделки.

Таблица 1 – Физико-механические свойства сополимеров

Образец	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Ударная вязкость по Изоду, КДж/м <sup>2</sup>	Степень сшивки, %
PDME	1717	163	30,1	1784	7,0	0
PDME+1 мол.% ехо-C2D	1936	94	30,5	1784	5,0	93,0
PDME+1,5 мол.% ехо-C2D	1963	84	32,6	2020	4,9	94,2
PDME+2 мол.% ехо-C2D	2086	31	29,8	1942	4,7	95,0
PDME+2,5 мол.% ехо-C2D	2082	24	31,9	1896	4,5	97,9
PDME+3 мол.% ехо-C2D	2107	19	30,6	2143	4,2	95,0

Данные полимерные материалы имеют ряд преимуществ по сравнению с используемыми в России зарубежными аналогами: не имеют запаха, прозрачные и могут быть окрашены в любой цвет (как поверхностно, так и в массе), более твердые и прочные, стойкие к агрессивным средам и не растворяются в растворителях.

**Выводы.** В результате проведенной работы установили, что экзо,экзо- N,N'-этилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимид) может использоваться в качестве бифункционального сомономера в ROM-полимеризации смеси экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты для получения сшитых композиций. Увеличение концентрации экзо-C2D приводит к повышению основных физико-механических свойств полимера, а именно модулей упругости при растяжении и изгибе, а также прочности при разрыве.

#### Список литературы

1. S. Cetinkaya, T. Ozker, R. Bayram. Application of well-defined ruthenium alkylidenes to the ROMP of norbornene derivatives: Methoxyphenyl-substituted polynorbornene dicarboximides. *Appl. Catalysis A: General*. 393 (2011). P.24-28.
2. A.P. Contreras, A.M. Cerda, M.A. Tlenkopatchev. Synthesis of high-Tg polymers by ring-opening metathesis polymerization of N-cycloalkylnorbornene dicarboximide. *Macromol. Chem. Phys.* 203 (2002). P.1811-1818.
3. S. Cetinkaya, T. Ozker. Homogeneous catalysis in the preparation of new carboximide-based thermoplastic polymers. 382 (2010). P.85-89.
4. B. Allaert, N. Dieltiens, N. Ledoux, C. Vercaemst, P.V.D. Voort, C.V. Stevens, A. Linden, F. Verpoort. Synthesis and activity for ROMP of Bidentate Schiff base substituted second generation Grubbs catalysts. *J. Molecular Catalysis A: Chem.* 260 (2006). P.221-226.
5. J.M. Pollino, L.P.Stubbs, M. Weck. Living ROMP of exo-norbornene esters possessing Pd<sup>II</sup> SCS pincer cobplexes or diaminopyridines. *Macromolecules*. 36 (2003). P.2230-2234.
6. R.V. Ashirov, D.I. Zemlyakov, A.A. Lyapkov, S.A. Kiselev. Kinetics of the metathesis polymerization of 5,6-di(methoxycarbonyl) bicyclo[2.2.1]hept-2-enes on an original hoveyda-grubbs II type catalyst. *Kinet. Catal.* 54(4), (2013). P.469-474.
7. R.V. Ashirov, D.I. Zemlyakov, A.A. Lyapkov, S.A. Kiselev, D. Vervacke. The relative reactivity of 2,3-dicarbomethoxy-5-norbornenes in metathesis polymerization using the original N-chelating ruthenium carbene complex. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(8), (2014). P.40130(1-7).
8. П.А. Гуревич, Д.И. Земляков, Г.С. Боженкова, Р.В. Аширов. Влияние этиленгликоль-динорборнен-5-карбоксилата на температуру стеклования полимера на основе диметилловых эфиров экзо- и эндо-норборнен-2,3-дикарбоновых кислот. // Вестник Казанского технологического университета, 2013, Т. 16, №11. С.155-157.
9. Пат. 6677418 (B2) US, IPC: B29C39/02, C07C67/347, C07C69/753 Process for polymerization of cycloolefins and polymerizable cycloolefins. W.J. Feast, E. Khosravi, T. Leejarkpai: заявитель и патентообладатель—Uvin Durham—№ US 20020019315; Заявл. 09.01.2002; Оpubл. 13.01.2004.
10. Пат. 2436801 RU МПК C08F4/80, B01J31/18, C07F15/00 Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена (варианты) и способ получения полидициклопентадиена (варианты). В.Д. Колесник, Р.В. Аширов,

Н.М. Щеглова и др.: заявитель и патентообладатель—ОАО «СИБУР Холдинг».—№ RU 2010121639/04; Заявл. 27.05.2010; Опубл. 20.12.2011.

## РАЗРУШЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ Cu ПРИ СВЕРХБЫСТРОМ НАГРЕВЕ

*И.В. ЧЕПКАСОВ*

Хакасский государственный университет, пр. Ленина 90, 655017 Абакан  
E-mail: [ilya\\_chepkasov@mail.ru](mailto:ilya_chepkasov@mail.ru)

## THE DESTRUCTION SYNTHESIZED FROM THE GAS PHASE OF CU NANOPARTICLES UNDER ULTRAFAST HEATING

*I.V. CHEPKASOV*

Khakas State University, Lenina St. 90, 655017 Abakan, Russia  
E-mail: [ilya\\_chepkasov@mail.ru](mailto:ilya_chepkasov@mail.ru)

*Annotation.* Molecular dynamics method using the tight-binding potential to carry out simulation of ultrafast heating of the synthesized particles from the gas phase to a temperature  $T = 600$  K and  $T = 900$  K, at which the particles were kept about 10 ns. As a result of the simulation revealed that the method of ultrafast heating the particles to high temperatures virtually eliminates the possibility of a clusters of defective education, but as a result of the heat treatment, the some of investigated particles can disconnect (burst) into smaller clusters.

Возросший в последнее время интерес к разработке новых и совершенствованию уже имеющихся методик получения нанодисперсных материалов связан с тем, что именно этот класс технологических веществ находит все более широкое применение в качестве исходного сырья при производстве самых разнообразных керамических и композиционных соединений, сверхпроводников, носителей информации, фильтров, катализаторов и наноэлектронных устройств. В первую очередь это обусловлено тем, что при переходе от объёмной фазы к состоянию с размером частиц менее 100 нм резко изменяется ряд фундаментальных свойств материала, таких как тепло- и электропроводность, теплоёмкость, химическая активность и многие другие.

Из всего спектра используемых сейчас металлических наночастиц особое место занимают кластеры меди. Данные частицы обладают многими уникальными свойствами и относительно недороги в производстве. По своим электропроводящим свойствам медные частицы нанометрового размера могут конкурировать даже с серебром и использоваться в высокотемпературной электронике в качестве контактов.

В настоящее время существует множество способов получения наночастиц металлов, таких как методы механохимического дробления, плазмохимические методы, некоторые варианты химического, фотохимического, радиационного восстановления и метод конденсации из газовой фазы. Среди всего разнообразия методов получения металлических наночастиц одним из перспективных способов синтеза является метод испарения и конденсации металлов в атмосфере инертного газа. Простая масштабируемость к промышленным нормам и высокая частота материала с необходимыми свойствами (электропроводность, прочность, пластичность), выгодно отличает частицы, синтезированные газофазным способом, от частиц, полученных другими методами, например механическим размолом.

Однако в большинстве методов получения наночастиц металлов могут создаваться такие условия, когда в результате синтеза формируются частицы несферической формы. Подобные разупорядоченные по форме образования могут состоять из десятков объединившихся первичных объектов, сформированных на ранних этапах синтеза. Получаемые в больших количествах несферические кластерные образования не являются браком при производстве идеальных сферических частиц, они так же могут использоваться в самых разнообразных областях нанотехнологий в качестве катализаторов и электродов батарей.

Однако если в процессе синтеза необходимо получать идеальные сферические частицы, активно применяемые, например, в носителях информации, то на заключительном этапе производства широко используется метод термической обработки. Получаемые агломераты и агрегаты подвергаются термическому спеканию, приводящему к уплотнению nanoобразований до сферических частиц. Но для создания наиболее эффективного процесса термического воздействия необходима четкая информация о

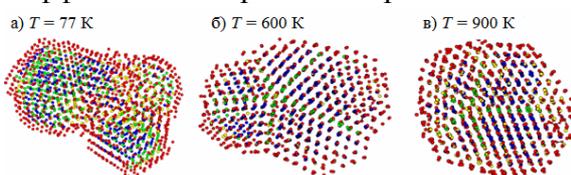


Рисунок 1 - Изображения кластера  $\text{Cu}_{1771}$  в начальном состоянии (а) и после термообработки при  $T = 600 \text{ K}$  (б) и  $T = 900 \text{ K}$  (в)

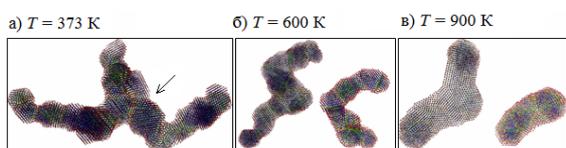


Рисунок 2 - Изображения кластера  $\text{Cu}_{17916}$  в начальном состоянии (а) и после термообработки при  $T = 600 \text{ K}$  (б) и  $T = 900 \text{ K}$  (в)

морфологических изменениях в исследуемых частицах на протяжении всего процесса нагревания.

Для получения подробной информации о процессах синтеза и дальнейшего термического спекания наночастиц все больше начинают использовать методы компьютерного моделирования. В данной работе для определения основных особенностей термической обработки частиц сконденсированных из высокотемпературной газовой фазы, было проведено молекулярное динамическое моделирование с использованием потенциала сильной связи (*tight-binding*) процессов нагревания кластеров меди в рамках термостата Нозе – Гувера. На наш взгляд, данный термостат наиболее хорошо подходит для моделирования процессов нагревания и охлаждения изолированных частиц.

Наночастицы меди, взятые для определения наиболее эффективных постконденсационных методик термической обработки, на первом этапе моделирования были синтезированы из газовой фазы. Процесс конденсации был осуществлен с

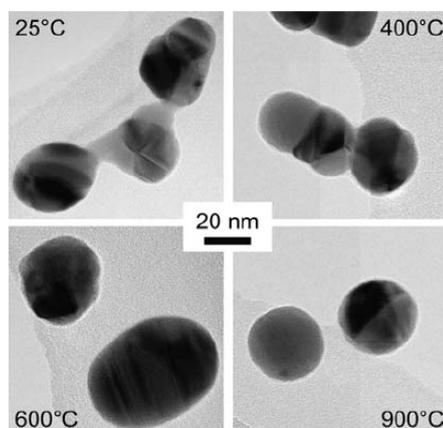


Рисунок. 3 - Электронно-микроскопические изображения спекания наночастиц серебра, при различных температурах [1]

тремя различными скоростями охлаждения  $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$ ,  $U = 0,025 \text{ пс}^{-1}$  и  $U = 0,05 \text{ пс}^{-1}$  и двумя конечными температурами  $T_f = 373 \text{ К}$  и  $T_f = 77 \text{ К}$ .

Для постконденсационной термической обработке синтезированных из газовой фазы наночастиц меди, в данной работе была выбрана методика сверхбыстрого нагревания частиц до относительно высоких температур  $T = 600 \text{ К}$  и  $T = 900 \text{ К}$ . Наш взгляд данный метод, ввиду больших температур и, соответственно, малых временах спекания ( $t = 10 \text{ нс}$ ), может привести к довольно быстрому формированию у частицы единой внешней формы и упорядоченной внутренней структуры, без образования значительных дефектов внутри кластера.

Данной процедуре сверхбыстрого нагревания и термической релаксации были подвергнуты все частицы, полученные нами при имитации конденсации атомов меди из газовой фазы. При моделировании шести вариантов конденсации (с различными конечными температурами и скоростями охлаждения) всего было синтезировано 136 кластеров меди различной формы и структуры с размером от 81 до 37140 атомов.

В результате проведенного моделирования было доказано, что метод сверхбыстрого нагревания частиц до температуры термической обработки действительно практически исключает возможность появления в нагреваемых кластерах дефектных образований. Из представленных на рис. 1 изображений  $\text{Cu}_{1771}$  хорошо видно, что после проведенной процедуры термической обработки данный кластер принял практически идеальную сферичную форму и полностью перестроил свою структуру. В результате чего из разупорядоченного конгломерата, имеющего несколько локальных конкурирующих между собой структур, приводящих к образованию дефектных образований при поэтапной термообработке, кластер  $\text{Cu}_{1771}$  превратился в идеальную частицу, пригодную для применения в высокоточных приборах, где основным критерием эффективности является упорядоченность внутренней структуры и идеальность внешней формы.

Однако процесс сверхбыстрого нагревания частиц до выбранных нами температур термообработки все же не всегда приводит к формированию единой идеально упорядоченной частицы. В результате термического воздействия некоторые частицы разъ-

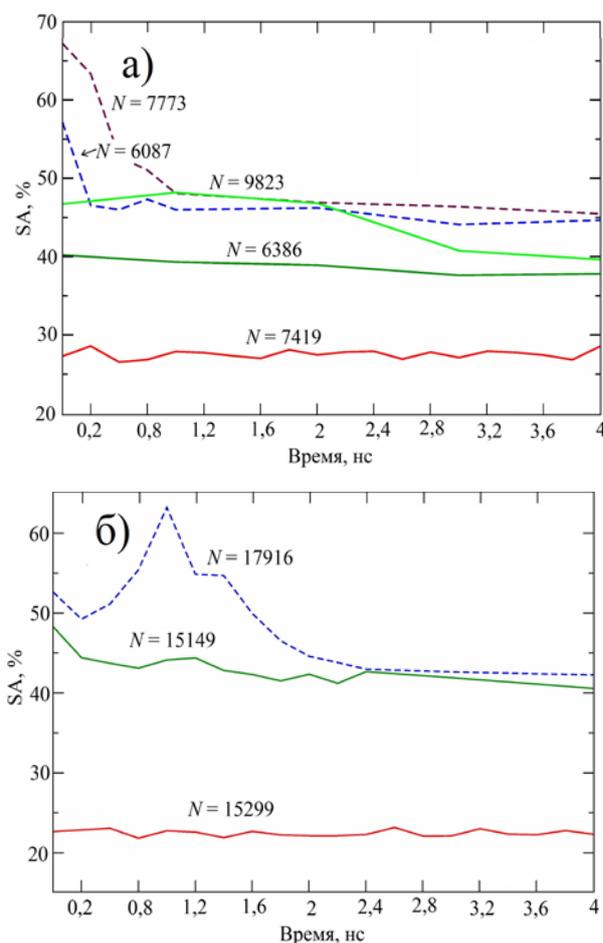


Рисунок 4 - Временные зависимости процента поверхностных и «дефектных» атомов (SA) для кластеров меди из группы средних частиц (6000 до 10000 атомов) (а) и кластеров из группы больших частиц (от 15000 до 18000 атомов) (б)

единились (разорвались) на более мелкие кластеры никак не связанные между собой. Причем количество кластеров подвергнутых термообработки и «разорвавшихся», в зависимости от параметров синтеза этих частиц из газовой фазы, варьировалось от 5% до 83%.

На рис. 2 представлен пример частицы «разорвавшейся» при термическом воздействии. Подобное поведение частиц синтезированных из газовой среды и подвергнутых термической обработке при довольно больших температурах, наблюдается и в экспериментальных работах по исследованию спекания кластеров серебра. Так в работе [1] авторы исследовали изменения внешней формы первичных частиц серебра в результате спекания при различных температурах. В ходе проведенной процедуры, первичная частица разделилась на отдельные кластеры, сформировавшие в дальнейшем несколько идеальных сферических частиц никак не связанных между собой (рис.3).

Для объяснения подобного поведения частиц при термообработке нами был проведен детальный анализ наиболее типичных представителей объединившихся и «разорвавшихся» кластеров. В качестве наиболее типичных примеров в данной работе приведены четыре частицы из группы размером от 6000 до 10000 атомов и две частицы из группы размером от 15000 до 18000 атомов. Все частицы, взятые для сравнительного анализа, были получены в системах с конечной температурой конденсации  $T_f = 373$  К. Отсутствие в выбранных примерах кластеров синтезированных при конечной температуре  $T_f = 77$  К обусловлено тем обстоятельством, что при таком условии газофазного синтеза процент «разорвавшихся» кластеров составлял всего 5 - 9%, что может являться результатом каких либо стохастических процессов.

С целью определения различных сценариев кластерной перестройки в рассматриваемых частицах были исследованы временные зависимости доли поверхностных атомов и атомов, относящихся к локальным дефектным структурам (координационное число менее 12). Значение данных величин было суммировано и представлено одной величиной SA, временные зависимости которой за первые 4 нс нагревания при  $T = 600$  К приведены на рис. 4. Как видно из графиков значения SA на начальном этапе нагревания для «разорвавшихся» и объединившихся частиц имеющих средний размер (6000 - 10000 атомов) различаются на 17 – 21 %. Через, примерно 0,6 нс после начала нагревания значения SA для «разорвавшихся» частиц довольно резко снижаются и устанавливаются в районе значений SA для объединившихся кластеров. Такое поведение связано с тем, что к этому моменту времени, исследуемые плохо соединенные между собой первичные частицы уже разъединяются на вторичные кластеры, которые в свою очередь довольно быстро оптимизируют свою структуру.

Такое расхождение в величине SA на начальном этапе термической обработки является значительным и может за счет внутрикластерной перестройки привести к полному разъединению частиц, так как в процессе термического воздействия каждый кластер руководствуясь законом минимума энергии пытается оптимизировать свою структуру, что, в случае с частицами имеющими большой процент поверхностных атомов и атомов с локальной разупорядоченной структурой, приводит к конкурентной борьбе центров роста локальных атомных организаций.

Немного иная ситуация наблюдается в случае с кластерами  $\text{Cu}_{17916}$  и  $\text{Cu}_{15149}$ . Небольшие отличия значений SA на начальном этапе нагревания (4,5 %) для данных частиц, по всей видимости, не должны были привести к большим различиям в кластерной перестройке (рис.4 б). Но в процессе термического воздействия в частице

Cu<sub>17916</sub> происходит разрушения структуры довольно большой прослойки соединяющей две основные частицы кластера, что вызывает резкий скачок значений SA на 1-ой нс нагревания. Перестройка данной разупорядоченной области в дальнейшем на 2,2 нс и приводит к разъединению частицы на вторичные кластеры размером 5760 и 12156 атомов.

По результатам проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что превышение 50% порога числа поверхностных атомов и атомов имеющих локальную разупорядоченную структуру может в процессе мгновенного нагревания, в виду стремительных происходящих кластерных перестроек, привести к разрыванию частицы на вторичные частицы. Таким образом, использование данных кластеров в высокотемпературных химических реакциях может быть сильно затруднено в виду быстрого разъединения используемых частиц, и, как следствие, резкого уменьшения каталитической эффективности используемого наноматериала.

#### Список литературы

1. M. N. A. Karlsson, K. Deppert, L. S. Karlsson, M. H. Magnusson, J. O. Malm, N. S. Srinivasan Compaction of agglomerates of aerosol nanoparticles: A compilation of experimental data // Journal of Nanoparticle Research 7 (2005). P. 43-49.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНО И МИКРОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ-ПТФЭ

*НГУЕН СУАН ТЬУК<sup>2,\*</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, Л.А. КОРНИЕНКО<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>2</sup> НИ Томский политехнический университет

\* email: nxthuc1986@gmail.com

## RESEARCH PROPERTIES OF NANO AND MICROCOMPOSITES BASED ON UHMWPE-PTFE BLENDS

*NGUYEN XUAN THUC<sup>2,\*</sup>, PANIN S.V.<sup>1,2</sup>, KORNIENKO L.A.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University

\* email: nxthuc1986@gmail.com

***Annatation.** In order to develop of anti-friction extruded composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) mechanical and tribological characteristics of micro and nano-based polymer matrix UHMWPE - PTFE in dry friction was studied. It is shown that the wear rate of micro and nanocomposites based on matrix of UHMWPE + 10 wt.% PTFE in dry sliding friction is reduced by 10-30%. Thus the mechanical properties do not change significantly in the nanocomposites, and microcomposites reduced significantly.*

**Введение.** При создании твердосмазочных композитов в полимерную матрицу вводят дисперсные наполнители, например, графит и дисульфид молибдена, что расширяет возможности применения антифрикционных композитов в высоконагруженных узлах трения, когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают условий эксплуатации [1-5]. В [6] показано, что политетрафторэтилен выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания композиций СВМПЭ-ПТФЭ при

сухом трении скольжения и в условиях смазочной среды, увеличивая износостойкость кратно. Наилучшие показатели износостойкости показывает композиция СВМПЭ+10вес.% ПТФЭ с мелким наполнителем Ф4 (в 5 раз).

В таблице 1 приведены трибомеханические характеристики чистого СВМПЭ, матрицы СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ и композитов на основе гибридной матрицы. Из таблицы видно, что твердость по Шору  $D$  нанокомпозитов на основе смесей СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ незначительно уменьшается по сравнению с чистым СВМПЭ, твердость микрокомпозитов возрастает. Предел прочности и относительное удлинение при разрыве уменьшаются незначительно в нанокомпозитах, в микрокомпозитах эти характеристики уменьшаются существенно при наполнении матрицы крупными частицами  $AlO(OH)$  и  $Al_2O_3$ . При наполнении гибридной матрицы плотность материала возрастает (слабо в нано, значительно в микрокомпозитах). Кристалличность нанокомпозитов существенно не меняется по сравнению с матрицей и падает значительно в микрокомпозитах.

Анализ кинетических кривых изнашивания образцов СВМПЭ, гибридной матрицы СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ и композитов на ее основе (рис. 1.а) показал, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем таковая для чистого СВМПЭ и незначительно меньше в сравнении с гибридной матрицей. На рис. 1.б приведена диаграмма интенсивности установившегося изнашивания ( $I$ ,  $мм^2/мин$ ) указанных выше композитов с наполнителями различной дисперсности, из которого следует, что интенсивности изнашивания композитов на основе матрицы СВМПЭ-ПТФЭ слабо зависят как от содержания, так и от размеров частиц наполнителя (на 10-35% в зависимости от типа наполнителя). Нанонаполнители более эффективны (столбцы 3-5), микрочастицы  $AlO(OH)$  лишь на 10% увеличивают износостойкость по сравнению с матрицей. Шероховатость поверхностей трения всех исследованных композитов аналогичным образом зависит от типа наполнителя (рис. 1.б).

Таблица 1. Механические свойства нано и микрокомпозитов на основе матрицы СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ

Содержание наполнителя, вес.%	Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору $D$	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Удлинение до разруш. $\epsilon$ , %	Кэф. трения $f$
					с/трение
СВМПЭ	0,92	59,5±0,6	32,3±0,9	485±23,6	0,120
СВМПЭ+10ПТФЭ	1,00	59,6±0,6	27,0±1,2	428±25,1	0,089
0,5 $AlO(OH)$ нано	1,00	58,3±0,5	29,7±1,2	439±23,5	0,099
0,5 $SiO_2$ нано	1,00	58,6±0,4	28,8±0,9	409±19,5	0,098
0,5 УНВ нано	1,00	58,5±0,6	28,2±1,2	400±22,1	0,096
20 $Al_2O_3$ микро	1,14	61,2±0,6	22,7±1,3	296±14,9	0,118
20 $AlO(OH)$ микро	1,16	60,5±0,7	24,2±1,3	333±20,1	0,101

Таким образом, несмотря на существенное снижение предела прочности в микрокомпозитах на гибридной матрице, последние показывают высокую износостойкость по сравнению с исходным СВМПЭ, сравнимую с нанокомпозитами. Об этом свидетельствуют и коэффициенты трения всех исследованных композитов (табл.1).

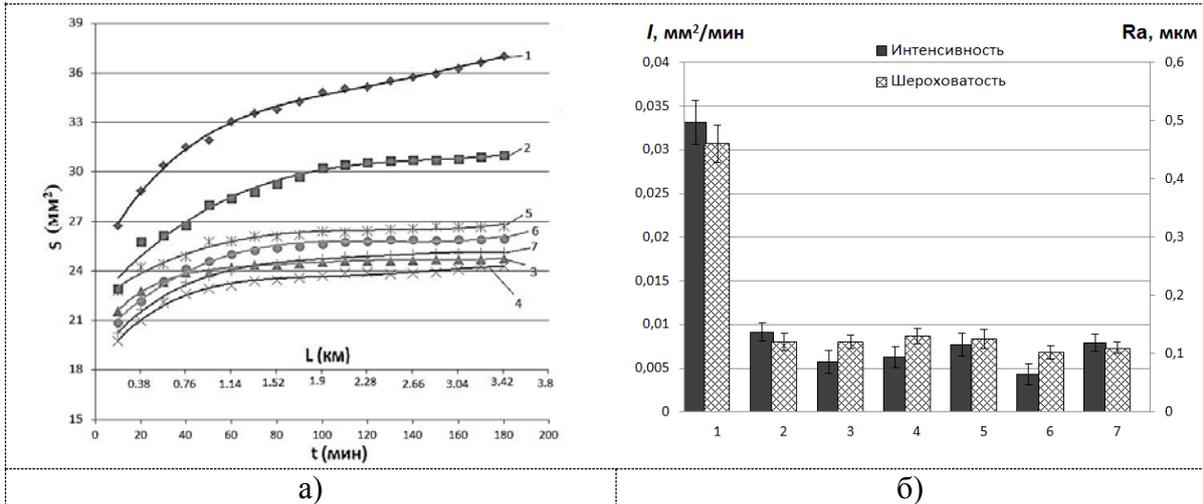


Рисунок 1 - Кинетические кривые (а), интенсивность изнашивания ( $I$ ) и шероховатость поверхности дорожки трения ( $Ra$ ) (б) СВМПЭ и композитов на основе СВМПЭ-ПТФЭ: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ+10вес.%ПТФЭ (2), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ +0,5вес.%  $AlO(OH)$  (3), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ +0,5вес.%  $SiO_2$  (4), СВМПЭ+ 10 вес.% ПТФЭ+0,5вес.% УНВ (5), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ+20 вес.%  $Al_2O_3$  (6), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ+20вес.%  $AlO(OH)$  (7)

Для выяснения взаимосвязи между характером износа при сухом трении скольжения, сформировавшейся структурой, размером и типом наполнителей в композициях на основе гибридной матрицы СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ на стадии установившегося изнашивания исследованы поверхности трения образцов, а также надмолекулярная структура композитов с различным размером частиц наполнителя (рис. 4).

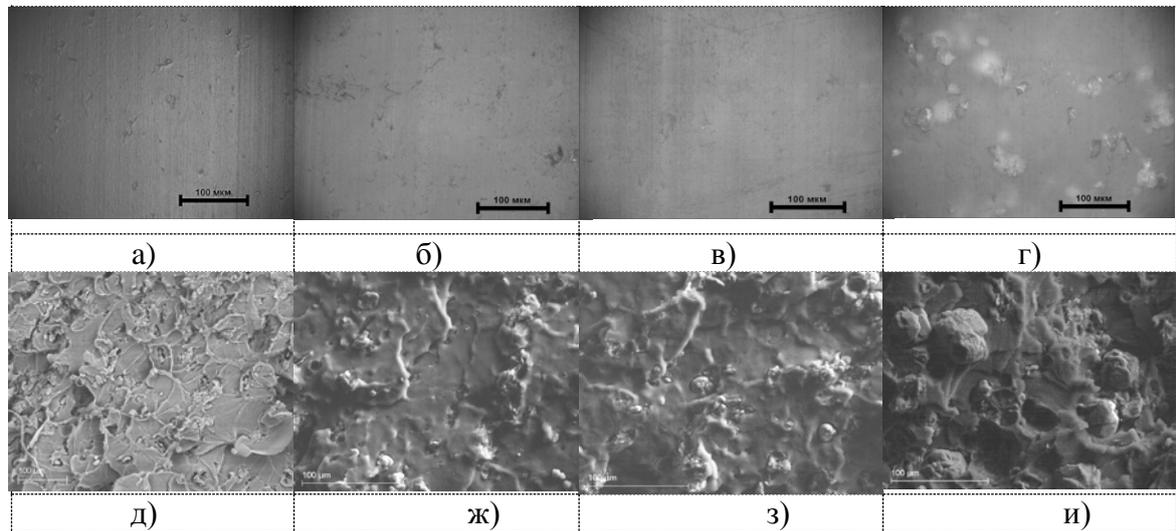


Рисунок 2 - Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ (а,д), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ+0,5вес.%  $AlO(OH)$  (б,ж), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ+0,5вес.% УНВ (в,з), СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ +20вес.%  $Al_2O_3$  (г,и)

Из рис. 2 следует, что наполнение гибридной матрицы наночастицами не приводит к изменению надмолекулярной структуры (б,в), тогда как микронаполнители подавляют формирование сферолитной структуры (д). С другой стороны, нанонаполнители не существенно меняют и коэффициент трения гибридной матрицы, а микронаполнители существенно повышают коэффициент трения матрицы (табл.1). В отличие от СВМПЭ матрицы роль нанонаполнителей как твердой смазки в гибридной матрице нивелируется пленкой переноса политетрафторэтилена на контртело, выступающей в качестве твердой смазки и определяющей триботехнические характеристики композиции [6]. Нанонаполнители значительно снижают изнашивание композиций по сравнению с гибридной матрицей, а следовательно играют существенную роль в качестве твердой смазки (рис.1,б, столбцы 5-7). Вклад микронаполнителей в износостойкость композитов на основе гибридной матрицы определяется размером частиц наполнителя (столбцы 3 и 4). Анализ поверхностей изнашивания композитов на основе гибридной матрицы с крупным фторопластом показывает, что микроборозды, формировавшиеся на поверхности трения матрицы, практически не наблюдаются в композитах на основе СВМПЭ+10 вес.% ПТФЭ, что коррелирует с данными по интенсивности изнашивания (рис. 5).

### **Заключение**

Политетрафторэтилен выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания в равной степени как в гибридной матрице СВМПЭ+ 10 вес.% ПТФЭ, так и в композитах на ее основе в условиях сухого трения скольжения и смазочной среды.

Эффективность использования гибридной матрицы СВМПЭ+10вес.% ПТФЭ для разработки твердосмазочных экструдированных и износостойких композитов на высокомолекулярной матрице определяется условиями эксплуатации разрабатываемых композитов (медицина, высокие нагрузки, агрессивные среды).

### **Список литературы**

1. Myshkin N.K., Petrokovets M.I., Kovalev A.V. Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear and mass-transfer // *Tribology International*. – 2005. – Vol. 38. – P. 910-921.
2. Гоголева О.В., Охлопкова А.А., Петрова П.Н. Износостойкие композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для эксплуатации в экстремальных условиях // *Материаловедение*. – 2011. – № 9. – С.10–13.
3. А.П. Краснов, О.В. Виноградова, В.Б. Баженова, И.А. Грибова, Т.А. Гуляева, В.И. Неделькин. Трибохимические процессы в полифениленсульфиде, наполненном дисульфидом молибдена и графитом// *Трение и износ*, 1996, Т. 17, № 4, с. 544-549.
4. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 104. – P. 4173-4181.
5. Sergey V. Panin, Lyudmila A. Kornienko, Nguyen Xuan Thuc, Larisa R. Ivanova, Sergey V. Shilko. Role of Micro- and Nanofillers in Abrasive Wear of Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. *Advanced Materials Research* Vol. 1040 (2014). Pp. 148-154. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.148.

6. С.В. Панин, Л.А. Корниенко, Т. Нгуен Суан, Л.Р. Иванова, М.А. Корчагин, С.В. Шилько, Ю.М. Плескачевский. Износостойкость композитов на основе полимер-полимерной матрицы СВМПЭ-ПТФЭ. Часть 1. Механические и триботехнические свойства полимер-полимерных композиций СВМПЭ-ПТФЭ // Трение и износ, 2015 (36), № 3, с. 325-333

## ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА НА ЕГО УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ И МЕХАНИЗМЫ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ

*М.Ю. ГРОШЕВА<sup>1</sup>, Т.Ф. ЕЛСУКОВА<sup>2</sup>, Ю.Ф. ПОПКОВА<sup>2</sup>,*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет,

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [vip.january@mail.ru](mailto:vip.january@mail.ru)

## EFFECT OF STATES IN NEAR-SURFACE LAYERS OF TITANIUM ON ITS FATIGUE LIFE AND FATIGUE FRACTURE MECHANISMS

*M. YU. GROSHEVA, T. F. ELSUKOVA, YU. F. POPKOVA*

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University,

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: [vip.january@mail.ru](mailto:vip.january@mail.ru)

*Annatation. Changes of structural states in near-surface layers of titanium strongly affect its fatigue life and fatigue fracture mechanisms. In titanium subjected to alternate bending a sliding mode crack develops, result in gin slight delamination of the material. Hydrogenation of titanium surface layers preserves their sliding mode cracking but greatly enhances their delamination. The fatigue life of the material after surface hydrogenation decreases three times, and after surface nanostructuring, it increases four times.*

### 1. Введение

В настоящее время одна из главных задач материаловедения – изучение усталостного разрушения, в связи с тем, что от сопротивления усталости зависит рабочий потенциал изделий и конструкций в машиностроении. Поэтому проблема усталостного разрушения является весьма актуальной.

В перспективном подходе физической мезомеханики в деформируемом твердом теле необходимо рассматривать две самостоятельные подсистемы: 3D-кристаллическую и 2D-планарную [1]. Причем ведущую функциональную роль в пластической деформации играет планарная подсистема, т.к. с ней связаны первичные пластические сдвиги и генерация всех деформационных дефектов. Поэтому для решения проблемы усталостной долговечности твердых тел необходимо анализировать процессы, происходящие в их планарной подсистеме.

В этой связи настоящая работа посвящена исследованию влияния состояния поверхностного слоя титана на его циклическую долговечность при знакопеременном изгибе.

### 2. Материалы и методы исследования

В качестве материала исследования использовали технический титан марки ВТ1-0 с разным состоянием поверхностного слоя: исходный, наводороженный и об-

работанный ультразвуком. Вследствие полиморфности титана при высоких прочностных характеристиках объема в его поверхностных слоях во время нагружения можно ожидать облегченное перестроение из одной кристаллической решетки в другую кристаллическую решетку.

Испытания на усталость были проведены в режиме многоциклового усталости при комнатной температуре знакопеременным изгибом. Микроскоп Axiovert 25CA был использован для получения трехмерной поверхностной картины субструктуры, сканирующий интерференционный микроскоп New View 6200 - для трехмерного анализа структуры поверхности.

### 3. Результаты исследования

На рис. 1, а показано, что раскрытие магистральной усталостной трещины MN при циклическом нагружении титана сопровождается развитием аккомодационных поворотных мод деформации в прилегающем материале. На поверхности видны три зерна А, В и С. Все они испытали аккомодационные повороты в виде сложного гофрирования, рис. 1, б и в.

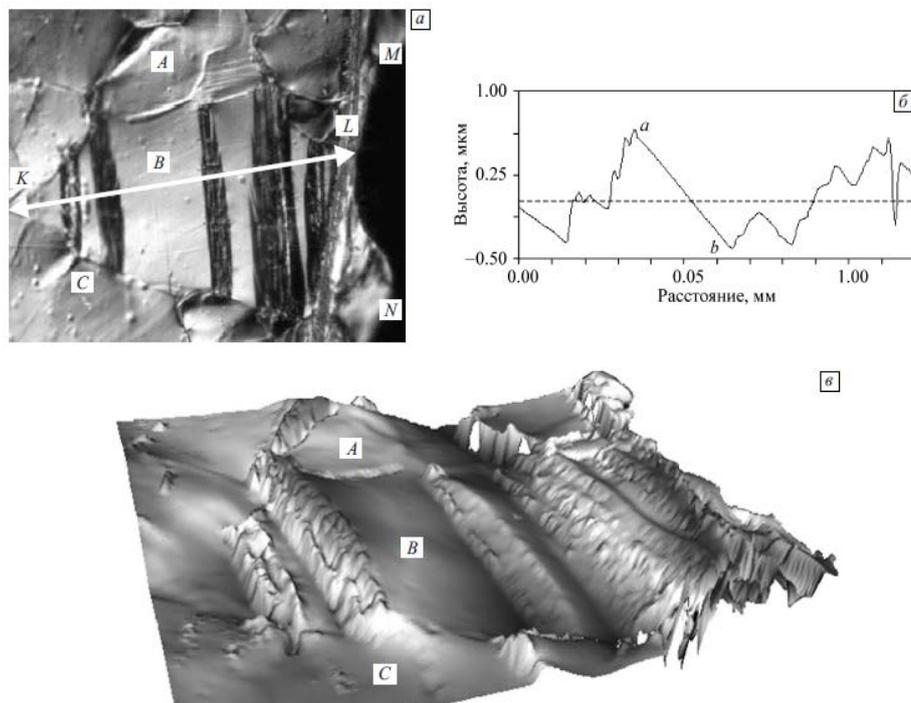


Рисунок 1 - Ti VT1-0. Характер гофрирования зерна В поверхностного слоя при раскрытии магистральной трещины MN: оптическое изображение  $\times 700$  (а), профиль гофрирования вдоль KL (б), объемное изображение гофрированного зерна В  $\times 1300$  (в). New View

При этом отдельные зоны зерна В (ab на рис. 1, б) сохранили исходный плоский характер и испытали поворот по часовой стрелке. А смежные зоны сильной кривизны подверглись фрагментации и испытали поворот против часовой стрелки. Зерно В получило зигзагообразный профиль (рис. 1, б).

На рис. 2 приведена фрактограмма усталостного разрушения образца исходного титана. Видно, что при разрушении распространялась магистральная трещина поперечных сдвигов, которые в отдельных зонах (указаны стрелками) сопровождались локальным расслоением материала.

При усталостном разрушении наводороженного титана с наводороженным поверхностным слоем также распространяется трещина поперечных сдвигов, рис. 3. Однако эффекты расслоения материала выражены значительно сильнее, чем в исходном титане. Расслоение материала на ламели сопровождается их фрагментацией.

Аккомодационные повороты в наводороженном поверхностном слое титана проявляются в виде сильного гофрирования и локального расслоения материала, рис. 4. Плоских участков поверхности исходных зерен в приграничной с трещиной зоне не наблюдаются.

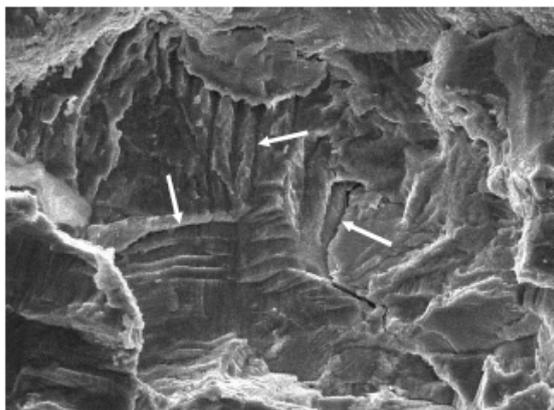


Рисунок 2 - Фрактограмма усталостного разрушения при распространении магистральной трещины поперечных сдвигов; исходный титан, РЭМ,  $\times 1300$

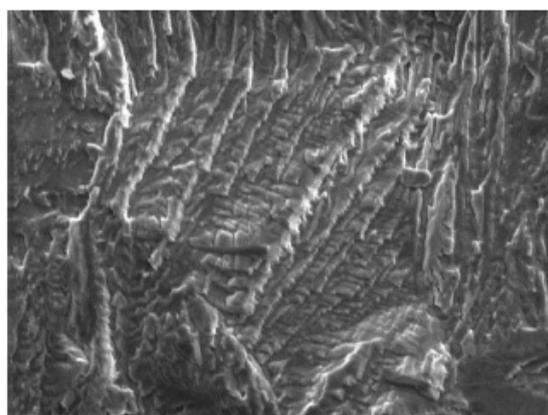


Рисунок 3 - Ti-H<sub>2</sub>. Фрактограмма усталостного разрушения, РЭМ,  $\times 800$

Наводороживание поверхностных слоев титана приводит к существенному снижению его усталостной долговечности (таблица 1).

На рис. 5 показана обработанная ультразвуком поверхность титана после его усталостного разрушения. Никаких следов пластической деформации на этой поверхности не обнаруживается, хотя образец испытал  $N=2 \times 10^6$  циклов знакопеременного изгиба.

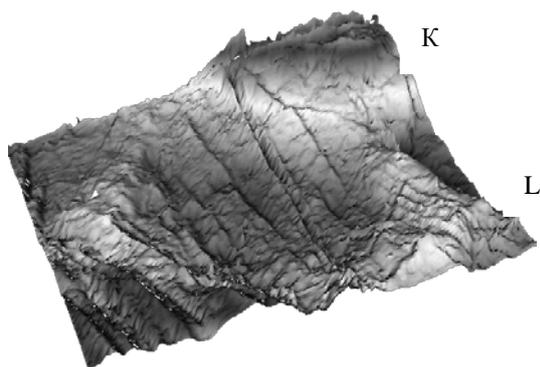


Рисунок 4 - Ti-H<sub>2</sub>. Объемное изображение поверхностного слоя вблизи магистральной трещины KL, New View,  $\times 1300$

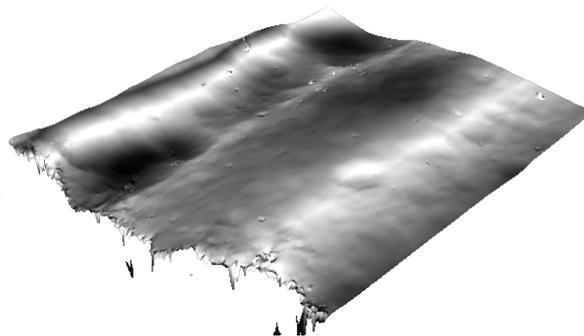


Рисунок 5 - Фрагмент поверхности титана, предварительно обработанного ультразвуком; New View,  $N_p \sim 2 \times 10^6$  циклов,  $\times 600$

Разрушение происходило при распространении трещины нормального отрыва, а поверхность разрушения представляет собой типичный ямочный излом, рис. 6.

Локальное расслоение материала не наблюдается. Обработка титана ультразвуком проявилась в существенном повышении его твердости. При этом его усталостная долговечность возросла в четыре раза (таблица 1).

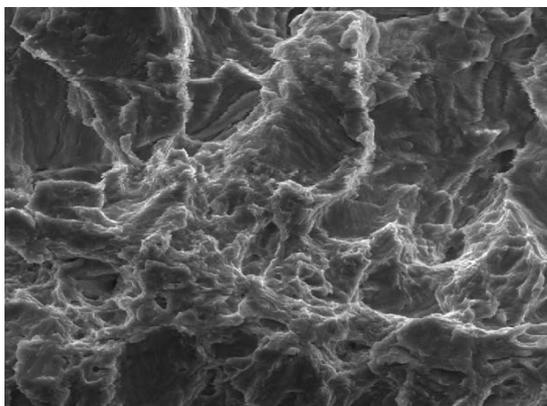


Рисунок 6 - Фрактограмма усталостного разрушения титана, обработанного ультразвуком,  $N_p \sim 2 \times 10^6$  ц., РЭМ,  $\times 1300$

Таблица 1 - Усталостная долговечность титана при различном структурном состоянии поверхностного слоя

Состояние поверхностного слоя	Исходное	Наводороженное	Обработка ультразвуком
Число циклов до разрушения	$4,4 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$19 \times 10^5$

#### Заключение

Анализ результатов показал, что раскрытие магистральной трещины происходит в условиях развития аккомодационных поворотных мод пластической деформации в прилегающих к ней зонах материала. Долговечность материала определяется характером и степенью механизма аккомодационной деформации.

При нагружении исходного титана его разрушение реализуется механизмом распространения трещины поперечных сдвигов, в которых происходит расслоение материала. При этом в поверхностных слоях развивается зигзагообразное гофрирование.

Наводороживание поверхностных слоев титана обуславливает при циклическом нагружении интенсификацию процесса их гофрирования с более широким спектром масштабов пластических сдвигов. Усталостное разрушение происходит распространением трещины поперечных сдвигов, но с гораздо более выраженным их расслоением. Усталостная долговечность при этом снижается в 3 раза.

Обработка ультразвуком поверхностных слоев титана фактически блокирует их пластическую деформацию при циклическом нагружении, усталостное разрушение происходит уже распространением трещины нормального отрыва без следов расслоения материала. Усталостная долговечность титана увеличивается в 4 раза.

#### Список литературы

1. Панин В.Е., Панин А.В., Елсукова Т.Ф., Попкова Ю.Ф. Фундаментальная роль кривизны кристаллической структуры в пластичности и прочности твердых тел. // Физ. мезомех. – 2014. – т. 17. – № 6. – с. 7–18.

## ВЛИЯНИЕ ПРОКАТКИ КОМБИНИРОВАННОЙ С ОБРАТИМЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ВОДОРОДОМ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ СТАЛИ 01X17H13M3

*Т.А. КОЗЛОВА, Е.В. МЕЛЬНИКОВ\*, Е.Г. АСТАФУРОВА, В.А. МОСКВИНА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

E-mail: Tati21@inbox.ru

## INFLUENCE OF ROLLING TEMPERATURE ON STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MICROHARDNESS DEFORMATION OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL Fe-17Cr-14Ni-2Mo-0.01C

*T.A. KOZLOVA, E.V. MELNIKOV\*, E.G. ASTAFUROVA\*, V.A. MOSKVINA*

National Research Tomsk Polytechnic University

\*Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: Tati21@inbox.ru

*Annotation.* Rolling of steel Fe-17Cr-13Ni-3Mo-0.01C (in wt. %) provides a fragmentation of initial grain structure, formation of a high density of twin boundaries and increase in strength properties and formation  $\varepsilon$ -martensite. The plastic deformation does not lead to  $\alpha'$ -phase transformations in steel. Hydrogenation increase the density of twin boundaries in the structure.

**Введение.** В настоящее время во многих сферах человеческой деятельности сталь остается основным материалом, она находит применение в машиностроении, металлургии, самолетостроении, буровых установках, морских сооружениях и конструкциях. Поэтому вопрос исследования и улучшения механических, физических и технологических свойств сталей остается очень актуальным.

Для изменения свойств стали существуют такие методы как термическая и термомеханическая обработка, легирование, модификация поверхности, холодная деформация и др. Работа посвящена изучению структуры, фазового состава и механических свойств коррозионностойкой аустенитной стали 01X17H13M3, подвергнутой химико-деформационной обработке – многоходовой прокатке при комнатной температуре, комбинированной с легированием водородом.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала для исследования была выбрана коррозионностойкая аустенитная сталь 01X17H13M3. Образцы для испытаний вырезали на электроискровом станке в форме прямоугольных пластин с размерами  $15 \times 10 \times 1,5$  мм<sup>3</sup> из стали промышленной выплавки (закалка от 1100°C). Поврежденный при резке поверхностный слой на образцах удаляли химической чисткой в растворе: 2 части HNO<sub>3</sub> + 3 части HCl. Затем образцы подвергали механической шлифовке и электролитической полировке в растворе 25 гр CrO<sub>3</sub> + 210 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Образцы прокатывали до различных степеней обжатия ( $\varepsilon$ ) 25, 50, 75 и 90% с использованием вальцов настольных электромеханических В-51. Электролитическое насыщение образцов (пластины размером  $10 \times 15 \times 1$  мм) водородом проводили в 1N растворе серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с добавлением тиомочевины (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S) при комнатной температуре и плотностях тока 10, 100, 200 мА/см<sup>2</sup>. Продолжительность наводороживания составляла 5 часов. Прочностные свойства (микротвердость) образцов изучали с помощью микротвердомера ПМТ-3 с механической нагрузкой

$P=200$ г. Одноосное статистическое растяжение проводили на испытательной машине Instron 3369 при комнатной температуре со скоростью  $4,2 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Образцы для растяжения вырезали в форме двойных лопаток из предварительно прокатанных пластинок.

Зеренную и дефектную структуру изучали методом анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующих электронных микроскопов Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG при ускоряющем напряжении 30 кВ. Также использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ). Образцы для электронно-микроскопических исследований готовили стандартными методами. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения.

**Результаты исследования.** На рисунке 1 приведены рентгенограммы для стали 01X17H13M3 после прокатки до  $\varepsilon=50\%$  (крив. 1) и после различных режимов наводороживания и прокатки до  $\varepsilon=50\%$  (крив. 2-4). На рентгенограммах наблюдаются рефлексы только от  $\gamma$ -фазы, т.е прокатка, комбинированная с наводороживанием, не способствует появлению заметного количества  $\alpha'$  и  $\varepsilon$  мартенситных фаз. Однако  $\varepsilon$ -фазу наблюдали электронно-микроскопически (рис. 4). Интенсивность пиков уменьшается с наводороживанием, а ширина увеличивается, что говорит об измельчении структуры и росте внутренних напряжений.

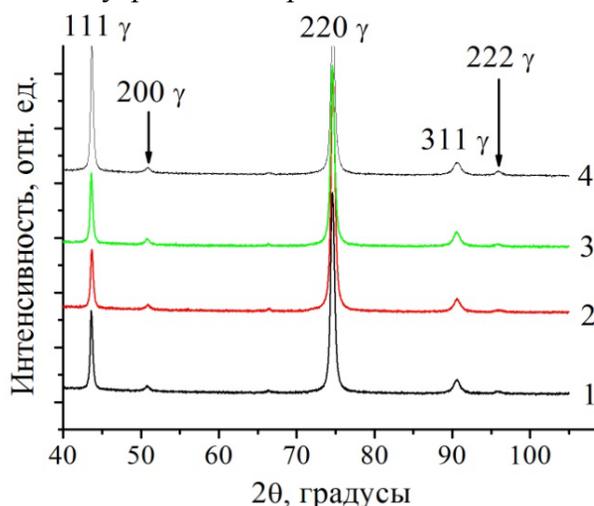


Рисунок 1 – Рентгенограммы для образцов стали 01X17H13M3 после прокатки ( $\varepsilon=50\%$ ), без водорода (1) и комбинированной с наводороживанием: 2)  $j=10 \text{ мА/см}^2$ ; 3)  $j=100 \text{ мА/см}^2$ ; 4)  $j=200 \text{ мА/см}^2$

Анализ ДОЭ–карт (рис. 2, рис. 3 а, б, в) и изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4), для образцов исследуемой стали после различных режимов электролитического насыщения водородом и прокатки до  $\varepsilon=25\text{--}50\%$  показал, что зеренная структура также измельчается до субмикронного масштаба и носит ориентированный характер (вдоль направления прокатки), наблюдаются двойники деформации (рис. 2-3).

С увеличением степени деформации  $\varepsilon > 50\%$  (рис. 3) происходит рост микронапряжений, поэтому дальнейшая идентификация полученных изображений методом ДОЭ затруднительна.

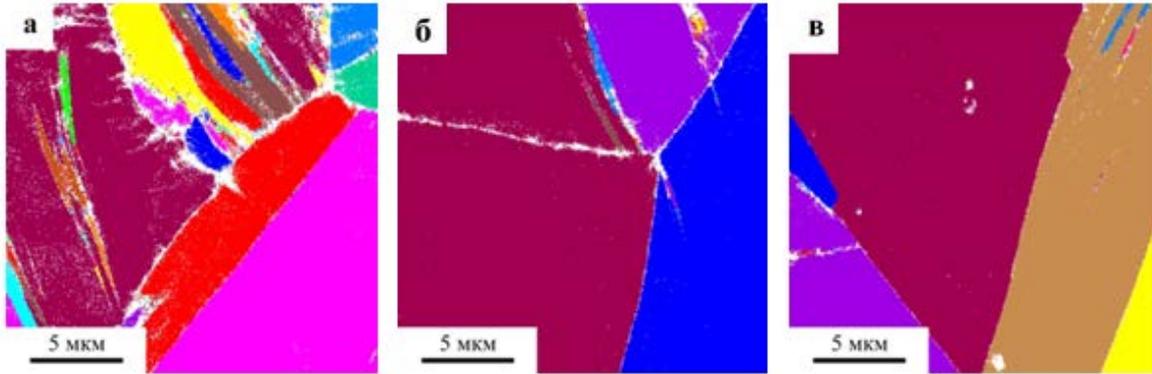


Рисунок 2 – Данные ДОЭ-анализа структуры стали 01X17H13M3 после прокатки ( $\epsilon=25\%$ ) – карта зерен: а)  $j=10\text{мА/см}^2$ ; б)  $j=100\text{мА/см}^2$ ; в)  $j=200\text{мА/см}^2$

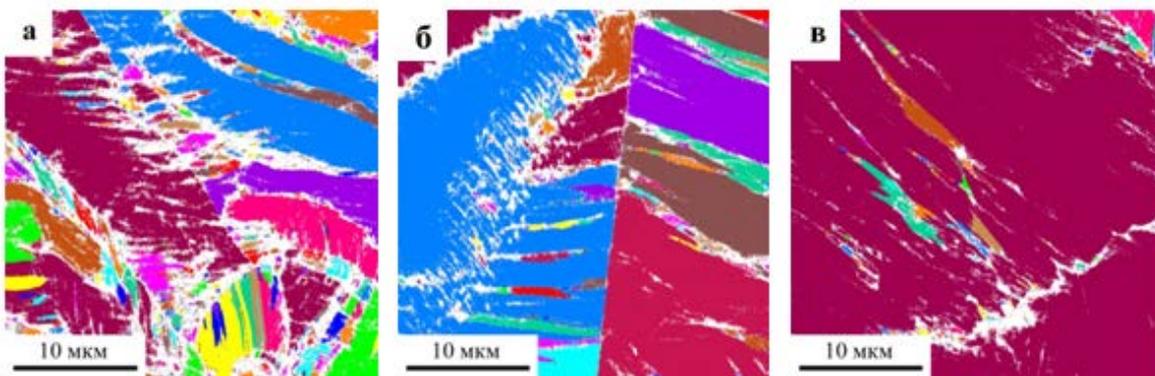


Рисунок 3 – Данные ДОЭ-анализа структуры стали 01X17H13M3 после прокатки ( $\epsilon=50\%$ ) – карта зерен: а)  $j=10\text{мА/см}^2$ ; б)  $j=100\text{мА/см}^2$ ; в)  $j=200\text{мА/см}^2$

Электронно-микроскопические изображения стали 01X17H13M3, представлены на рисунке 3 *а-е*. При деформации стали, как с водородом, так и без него наблюдаются дислокационное скольжение, двойники деформации и полосы локализованного течения. Полученные данные аналогичны изображениям, полученным для образцов после холодной прокатки без легирования водородом, но есть и некоторые различия. Рассмотрим каждое состояние отдельно.

1) Состояние после прокатки при комнатной температуре до степеней деформации 25% и 50% (рис. 4 *а, б*). Наблюдается полосовая структура, высокая плотность дислокаций, двойники деформации. Основными механизмами деформации являются дислокационное скольжение и двойникование (подробнее см. раздел 3.1).

2) Состояние для образцов стали, прокатанных до степеней деформации  $\epsilon=25\%$  (рис. 3.14 *д*) и  $\epsilon=50\%$  (рис. 4 *в, з*). Перед прокаткой образцы подвергались электролитическому насыщению водородом при плотности тока  $j=200\text{мА/см}^2$ . Наблюдали характерное уменьшение ширины двойниковых ламелей по сравнению с образцами стали, прокатанными без дополнительного легирования водородом, и увеличение плотности двойниковых границ для образца прокатанного до степени деформации  $\epsilon=50\%$  (табл. 3.10) по сравнению с образцами стали, прокатанными без легирования водородом и образцами, прокатанными до степени деформации  $\epsilon=25\%$  и наводороженными при плотности тока  $j=200\text{ мА/см}^2$ .

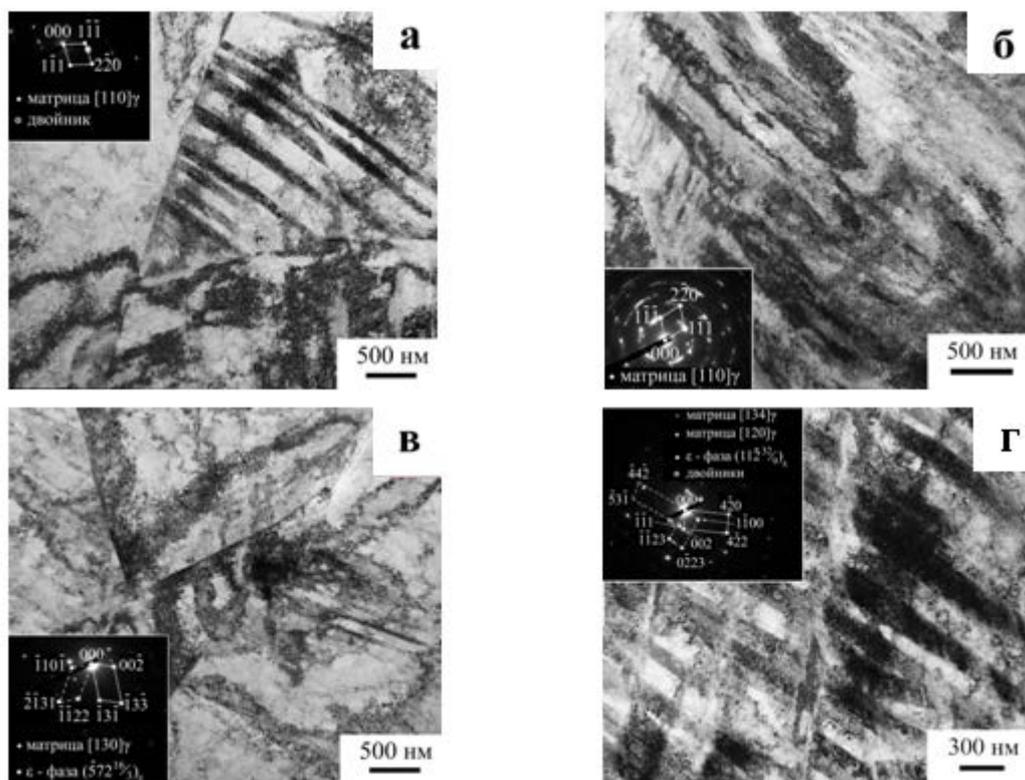


Рисунок 4 – Светлопольные электронно–микроскопические изображения, совмещенные с соответствующими микродифракционными картинами, для стали 01X17H13M3: а, в)  $\epsilon=25\%$ ; б, г)  $\epsilon=50\%$ ; а, б)  $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ ; в, г)  $j=200\text{mA}/\text{cm}^2$

**Заключение.** В работе изучали влияние прокатки, комбинированной с обратимым легированием водородом, при комнатной температуре на особенности структуры, фазовый состав, механизмы деформации и механические свойства аустенитной стали 01X17H13M3.

Было установлено, что после пластической деформации как с водородом, так и без него на рентгенограммах наблюдаются рефлекссы только от  $\gamma$ -фазы, т.е. сталь не испытывает при деформации фазовых переходов, а предварительное легирование водородом не приводит к появлению заметного количества  $\alpha'$  и  $\epsilon$ -мартенсита при прокатке.

Прокатка на плоских валках приводит к измельчению структуры. Основными механизмами деформации выступают: скольжение, механическое двойникование, формирование полос локализованного течения,  $\gamma$ - $\epsilon$  мартенситный переход. С увеличением степени пластической деформации доля двойниковых границ в структуре увеличивается. Предварительное легирование водородом способствуют увеличению плотности двойниковых границ и  $\gamma\epsilon$  фазовым переходам.

*Исследования выполнены с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования и Центра коллективного пользования научным оборудованием БелГУ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов». Работа выполнена при частичной финансовой поддержке стипендии Президента (СП-419.2015.1).*

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАТИВНЫХ И ПРОЧНЫХ СВОЙСТВ ФРАГМЕНТОВ МНОГОСТЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ОБОЛОЧЕК

Л.П. ТАИРОВА<sup>1</sup>, Т.Ш. ФАН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана  
E-mail: [phantheson80@yahoo.com](mailto:phantheson80@yahoo.com)

## EXPERIMENTAL STUDY OF DEFORMATIVE AND STRENGTH PROPERTIES OF THE FLAGMENTS OF COMPOSITE MULTI-WALLED SHELLS

L.P. TAIROVA, T.S. PHAN

<sup>1</sup> Bauman Moscow state technical university  
E-mail: [phantheson80@yahoo.com](mailto:phantheson80@yahoo.com)

*Annotation.* The paper presents thermo-force tests of multi-walled samples and their results, which allows to determine the character of deformation and failure of multi-walled structures, and also to evaluate their working capacity in a non-stationary temperature and force effects, confirmed that the elasticity characteristics of multi-walled samples is only slightly dependent on the temperature in the investigated range from room temperature to 195°C, but the characteristics of strength decrease with temperature increases is very significant. According to the results of tests to make recommendations on the possibility of using multi-walled structures in the construction of rocket and space technology. Obtained results can be used in a design analysis of multi-walled shells.

**Введение.** Реальные несущие конструкции ракет-носителей (РН), имеющие сложную неоднородную структуру, работают в условиях пространственно неравномерных, быстро меняющихся во времени тепловых потоков и нагрузок. Причем реальное моделирование теплового и напряженного состояния таких объектов – весьма сложная задача, особенно с учетом возможных разбросов теплофизических и прочностных характеристик материалов и меняющихся погодных условий во время эксплуатации. Поэтому испытания небольших образцов, имеющих ту же структуру, что и реальные конструкции, в условиях непосредственного воздействия температуры и осевой нагрузки в сочетаниях, близких к наиболее опасным вариантам эксплуатации, могут дать очень ценную информацию о характере деформации и разрушения слоев, и о работоспособности конструкций.

Задачей таких испытаний является имитация штатной эксплуатации реальной конструкции с целью установить, сохранит ли несущую способность образец, если общая сжимающая нагрузка, действующая на него, и температура на нагреваемой обшивке образца изменяются в соответствии с заданными зависимостями. Пример такой зависимости, характерной для обтекателя РН “Протон” [6, 7], приведен на рисунке 1.

При проектировании несущих конструкций РН, эксплуатирующихся в условиях нестационарного нагрева, необходимо знать зависимости от температуры деформативных и прочностных характеристик материала. Определение таких характеристик можно вести тоже на образцах, являющихся фрагментами реальной конструкции, но в условиях полного прогрева образца, размещенного в термокамере испытательной машины, при нагружении на сжатие. Эта задача дополняет первую, позволяет правильно интерпретировать результаты испытаний в условиях нестационарного нагрева и создает условия для совершенствования конструкций.

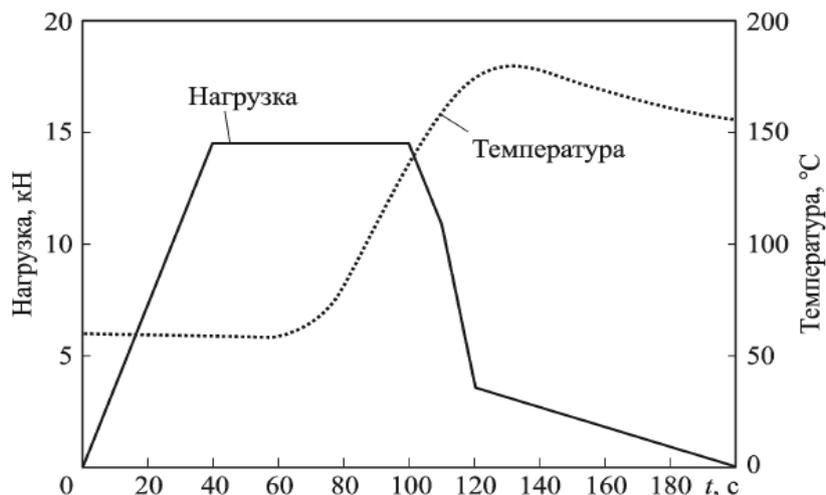


Рисунок 1 - Цикл нагружения исследуемого объекта при испытании

Исследуемым объектом являются многостеночные композитные оболочки, представляющие собой сравнительно новый перспективный вид несущих конструкций ракетно-космической техники [2] (рис. 2). Такие конструкции, изготовленные методами инфузии и инъекции из углепластиков [9], могут иметь преимущества по сравнению с традиционными конструкциями, такими, как стрингерно-шпангоутные, сетчатые, трехслойные с легким наполнителем. Они обладают высокой несущей способностью при малом весе, а также низкой теплопроводностью в направлении, перпендикулярном обшивкам [12]. Таким образом, их применение в отсеках и обтекателях ракет, корпусах космических аппаратов открывает дополнительные возможности совершенствования этих конструкций [4]. С точки зрения технологии изготовления они могут быть отнесены к интегральным панельным конструкциям [3], однако по особенностям своей несущей способности стоят ближе к трехслойным несущим оболочкам [1, 4].

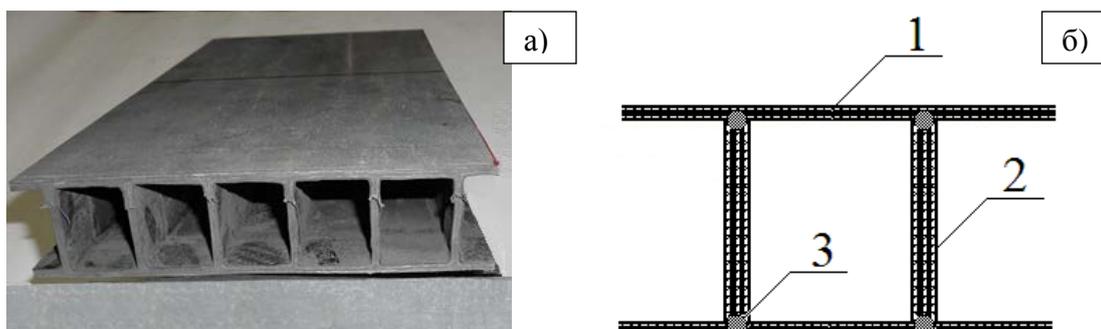


Рисунок 2 - а) композитная многостеночная панель; б) ее основные элементы: 1 – обшивка; 2 – стенка; 3 – вставка

**Технические особенности проведения испытаний.** Для экспериментального моделирования и подтверждения работоспособности многостеночной конструкции при нестационарном нагреве и для исследований в условиях полного прогрева были изготовлены специальные образцы, представляющие собой фрагменты многостеночных панелей. Эти образцы изготовлены методом инфузии из углепластика на основе волокон ЛУП-0,1 и связующего SK02TM200-3 “EPO-LAM [9]. Длина образца

обычно принимается равной 170...180 мм, ширина 130...145 мм при нестационарном нагреве и 65...70 мм при исследовании в условиях полного прогрева, толщины и структурные параметры обшивок и стенок аналогичны штатной конструкции. На рис. 3 показан вид образца для испытаний при нестационарном нагреве. Этот образец является представительным элементом реальной конструкции (фрагментом, отражающим все основные особенности реальной конструкции). Образец для определения среднего модуля упругости и прочности при различных температурах, установленный на опорные площадки испытательной машины, показан на рисунках 4а (испытание при комнатной температуре) и 4б (при повышенной температуре внутри термокамеры).

При испытаниях по определению характеристик материала при разных температурах обнаружилось, что свободные вертикальные кромки образца теряют устойчивость, приводя к преждевременному разрушению образца (рис. 4а). После этого дальнейшие испытания проводились с использованием подкрепляющих кромки приспособлений, защемляющих с небольшим усилием кромки между двумя фторопластовыми пластинами (рис. 4б, 4в).

Экспериментальная реализация показанных на рисунке 1 режимов может быть выполнена с помощью нагревательного устройства, описанного в [7], и стандартной испытательной машины. Схема нагревательного устройства приведена на рисунке 5. Испытания в условиях полного прогрева при различных температурах проводятся на такой же испытательной машине внутри термокамеры [7].

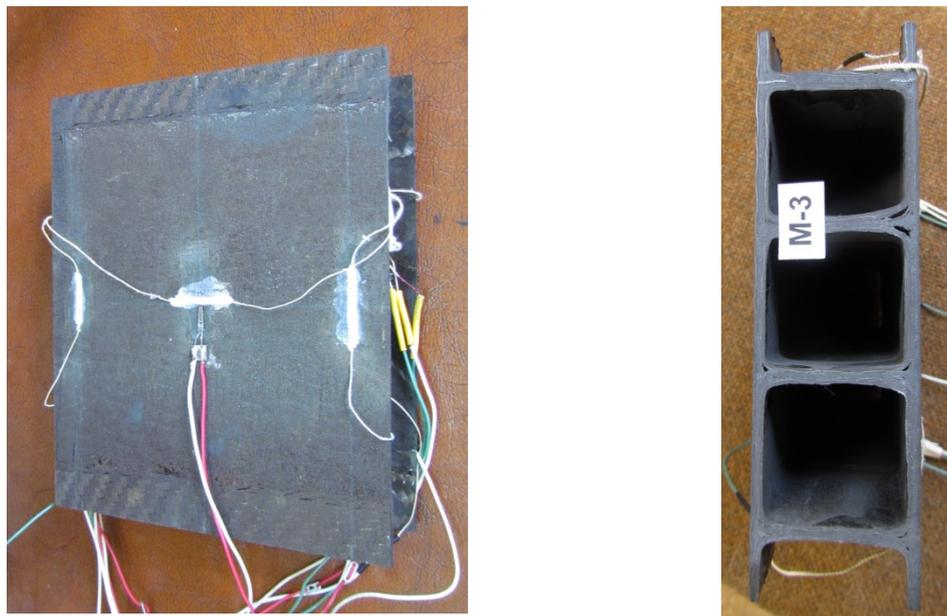


Рисунок 3 - Типичный вид многостеночного образца для имитации пуска РН (вид со стороны нагреваемой обшивки – под белым герметиком расположены термомпары - и с торца)

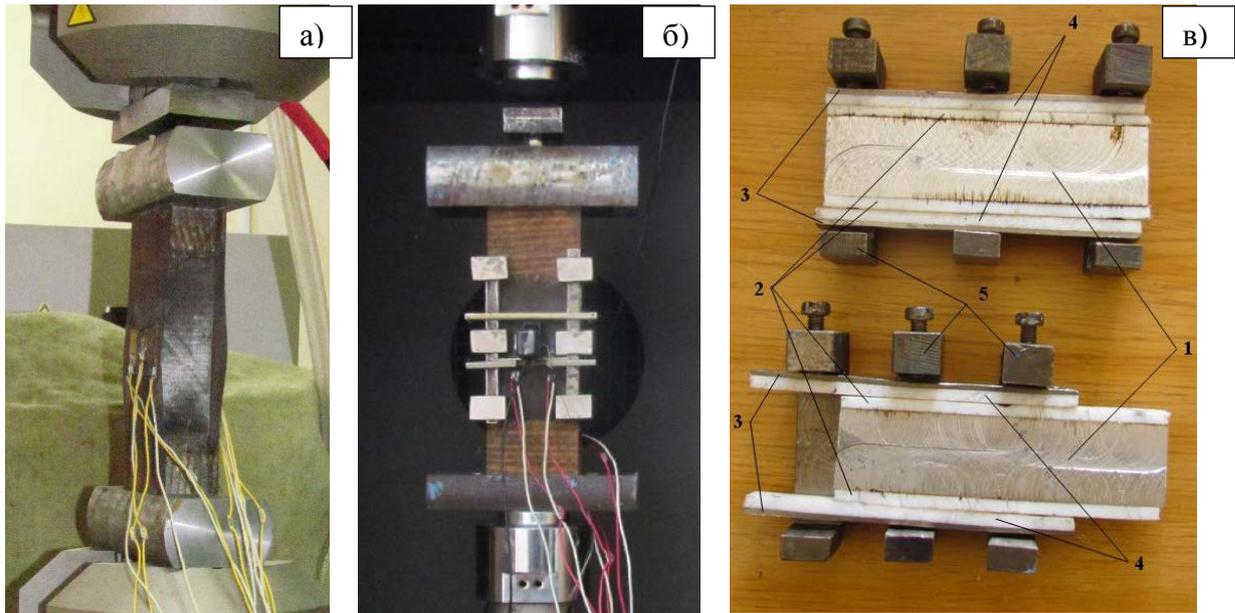


Рисунок 4 - Вид образца при определении характеристик материала при различной температуре а) – без подкрепляющего кромки образца приспособления при комнатной температуре; б) – с подкрепляющим кромки приспособлением при повышенной температуре; в) – детали приспособления: 1 – вкладыш; 2, 4 –прокладки из фторопласта; 3 – стальные пластины; 5 – струбцины

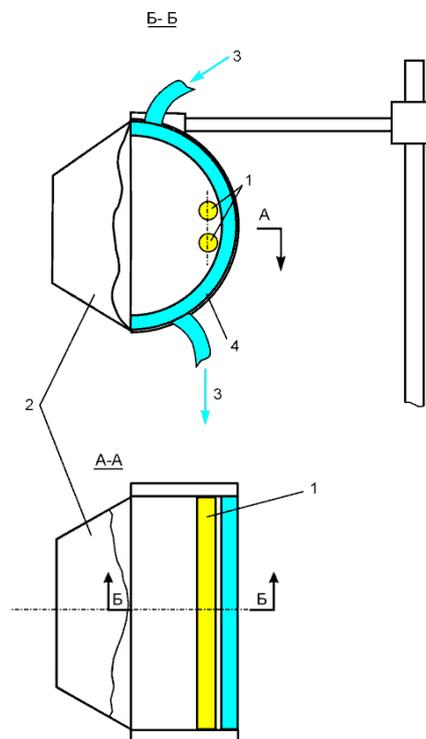


Рисунок 5 - Цикл нагружения исследуемого объекта при испытании

При испытаниях на сжатие образцов следует обеспечить подкрепление нагружаемых торцов, чтобы не произошло смятия в зонах этих торцов [10]. Для многостеночных образцов такое подкрепление осуществляется по принятой при изготовлении реальных конструкций технологии: укладыванием стеклоткани с двух сторон каждой из обшивок и каждого ребра вблизи торцов (на рис. 3 и 4б видны полоски ткани вблизи торцов). Длина зон подкрепления обычно составляет 30...40 мм.

Для обеспечения удовлетворительной однородности деформаций в рабочем сечении отклонения от плоскости и параллельности торцов должны быть не более 0,1 мм [8]. Кроме того, для увеличения степени однородности поля деформаций в рабочей части образца для нагружения нужно использовать центрирующую платформу с шариком (рис. 4б), небольшие смещения которой позволяют добиться удовлетворительной однородности поля деформаций по результатам предварительных нагружений без нагрева до небольшой нагрузки (~20% разрушающей нагрузки) [5]. Контроль однородности поля деформаций образца обычно ведется при предварительных нагружениях с помощью продольных тензодатчиков и съемного деформометра испытательной машины при комнатной температуре. При одностороннем нагреве обычно приклеивается 2-3 датчика на ненагреваемой обшивке и один на нагреваемой обшивке. При полном прогреве тензодатчики приклеивались вблизи каждой кромки образца в центральном поперечном сечении, а деформометр устанавливался в центре одной из обшивок. При повышенной температуре продольные деформации измерялись только с помощью деформометра машины.

Поперечные ребра, расположенные между обшивками, обеспечивают большую жесткость на изгиб образца, чем сотовый наполнитель, поэтому при сжатии такого образца не требуется специального приспособления, обеспечивающего параллельность смещения торцов, даже при одностороннем нагреве.

Итак, проведены два вида испытаний: исследования характера деформирования и разрушения многостеночных образцов в условиях одноосного сжатия при полном прогреве до заданной температуры и подтверждение работоспособности многостеночных образцов в условиях воздействия одностороннего нагрева и сжимающей нагрузки, имитирующих старт и полет ракеты-носителя.

Итак, проведены два вида испытаний: исследования характера деформирования и разрушения многостеночных образцов в условиях одноосного сжатия при полном прогреве до заданной температуры и подтверждение работоспособности многостеночных образцов в условиях воздействия одностороннего нагрева и сжимающей нагрузки, имитирующих старт и полет ракеты-носителя.

**Основные результаты испытаний.** При полном прогреве образцы испытывались при температурах 100°C, 140°C, 170°C и 195°C. Сначала проводились нагружения при комнатной температуре для оценки работоспособности измерителей деформаций и для проверки однородности поля деформаций в рабочем сечении образца, затем – нагружения после полного прогрева при заданной температуре.

На рисунке 6 представлены типичные зависимости «средние напряжения – продольные деформации» по зарегистрированным деформометром данным при последнем перед нагревом нагружении и при повышенной температуре. На рисунке 7а приведены зависимости относительного модуля упругости (отношения значений модуля упругости при повышенной температуре к модулю упругости при комнатной температуре) от температуры. Значения модулей упругости для каждого образца приняты равными измеренным по показаниям деформометра как при комнатной,

так и при повышенной температуре. Эти данные подтверждают отсутствие влияния температуры на модуль упругости на начальном участке деформирования. Здесь следует заметить, что напряжения конца начального участка деформирования, по которому определялся модуль упругости при повышенной температуре, сильно зависят от температуры из-за резкого уменьшения прочности образцов с температурой.

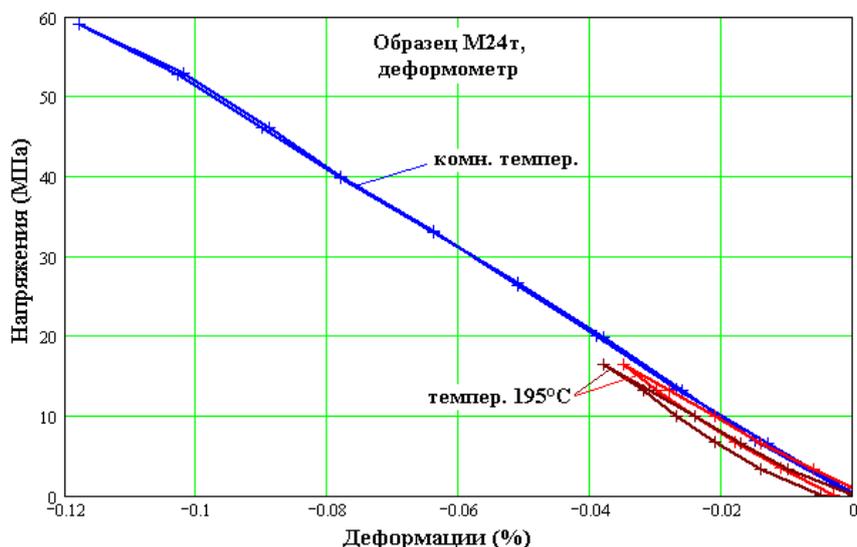


Рисунок 6 - Типичные диаграммы деформирования во время нагружений при комнатной и повышенной температуре: значки – экспериментальные значения деформаций, линия – средние значения)

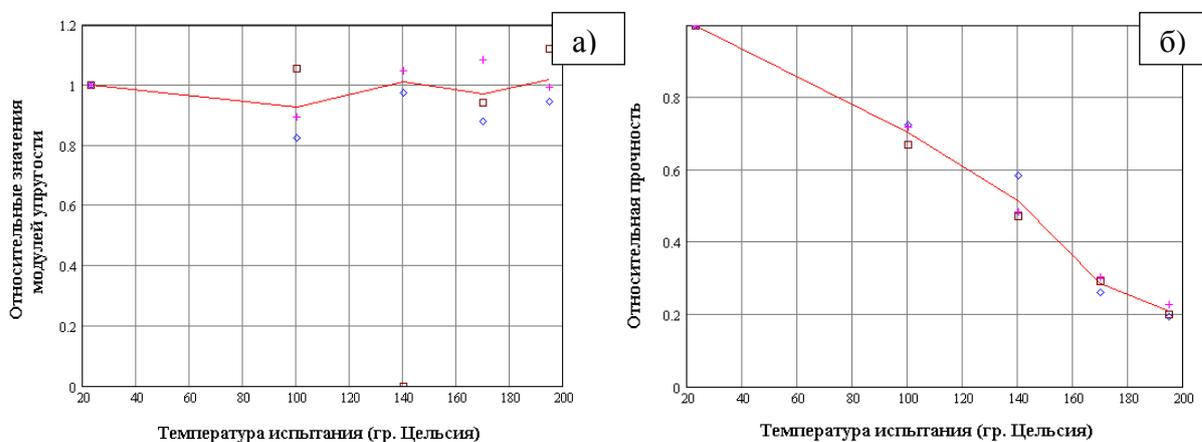


Рисунок 7 - Зависимости относительных значений модуля упругости (а) и прочности (б) от температуры: точки – экспериментальные значения, линии – средние значения

На рисунке 7б показана зависимость относительной прочности (отношение значений прочности при повышенной температуре к прочности при комнатной температуре) от температуры испытания. Видно, что прочность при повышении температуры сильно уменьшается. Снижение прочности на сжатие вдоль волокон углепластиков при увеличении температуры происходит из-за снижения критической нагрузки для отдельных волокон, находящихся в связующем, как в поддерживаю-

щей волокно среде. С температурой уменьшается жесткость связующего, поэтому уменьшается и нагрузка, при которой начинается потеря устойчивости отдельных волокон, приводящая к разрушению материала.

Чтобы оценить характер изменения жесткости образцов при нагружении до напряжений разрушения при повышенной температуре, построены зависимости перемещения активного захвата испытательной машины от величины нагрузки. На рисунке 8 приведены эти зависимости для одной из температур. Перемещение активного захвата машины близко по величине к изменению длины образца при нагружении, т.е. примерно пропорционально средней по длине образца деформации, нагрузка пропорциональна средним напряжениям. Таким образом, зависимости рисунка 8 отражают зависимость средних деформаций от средних напряжений, т.е. среднюю жесткость образца. Здесь хорошо видно, что эта жесткость почти не меняется вплоть до разрушения. Отсюда следует, что наиболее вероятной причиной исчерпания несущей способности образцов является достижение предела прочности материала, а не потеря устойчивости отдельных элементов, которой соответствует ступенчатое уменьшение жесткости.

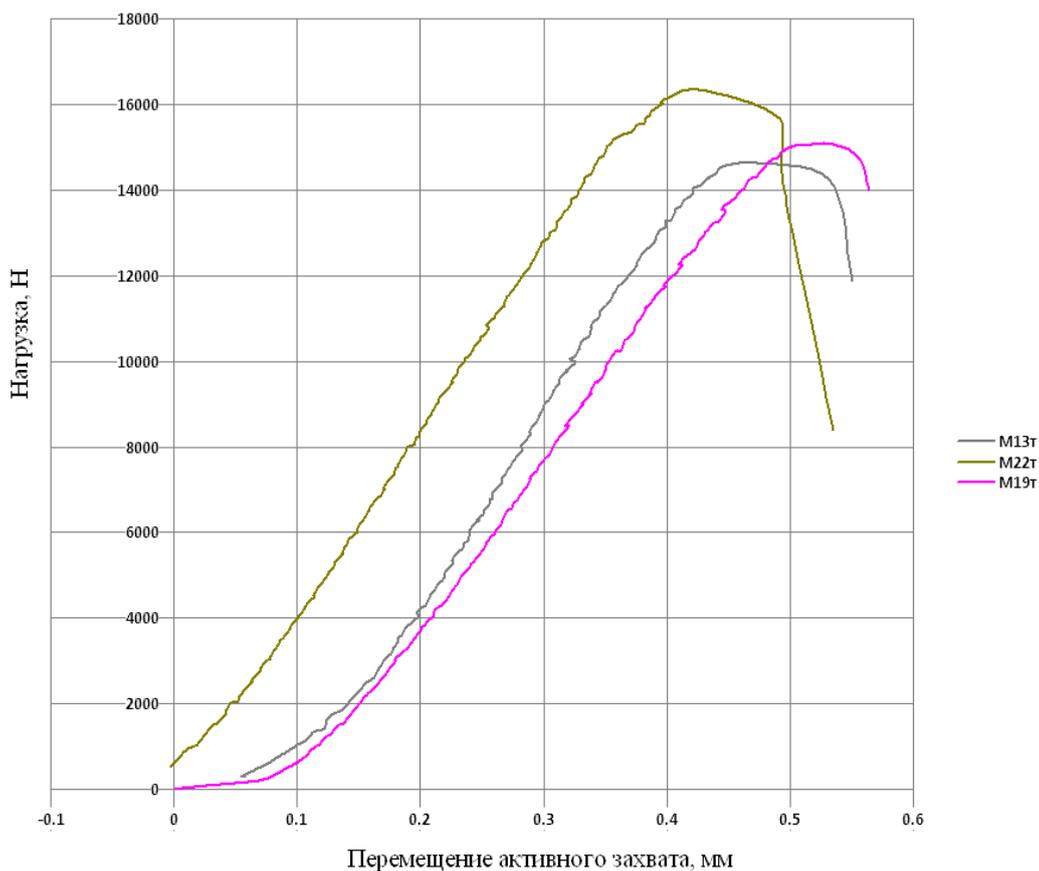


Рисунок 8 - Зависимость перемещений активного захвата от нагрузки для образцов, испытанных до разрушения при температуре 170°C

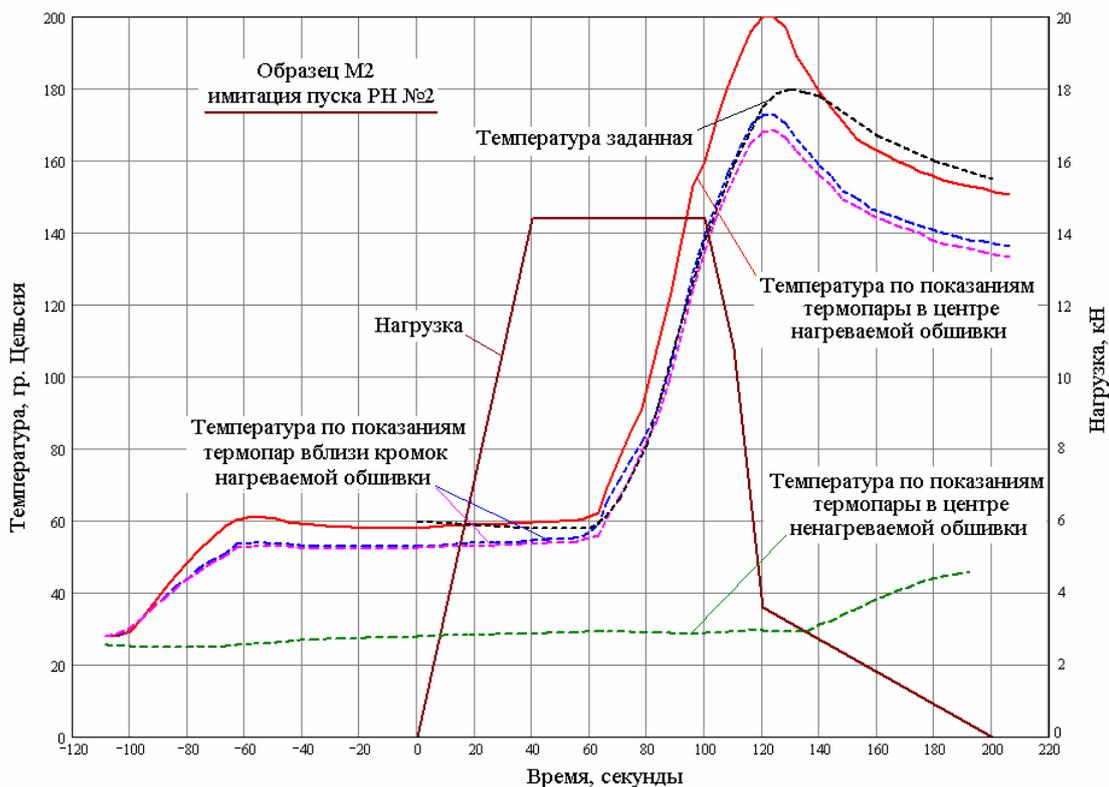


Рисунок 9 - Результаты имитации пуска РН для одного из испытаний

Для дополнительной проверки запаса прочности материала образца было проведено еще одно испытание, для которого температура в центре нагреваемой обшивки еще больше превышала заданную на всем интервале нагружения и даже температура на краях нагреваемой обшивки была выше заданной в интервале наибольших нагрузок. Образец тоже выдержал это испытание без визуально наблюдаемых изменений. Аналогичная картина наблюдалась и для других испытанных образцов. Таким образом, доказано, что материал исследованной структуры может быть использован для изготовления несущих конструкций РН типа «Протон».

**Заключение.** Приведенные результаты экспериментальных исследований позволяют сформулировать следующие выводы.

1. Проведены испытания модельных образцов. Установлено, что характеристики упругости многостеночных образцов мало зависят от температуры в исследованном диапазоне от комнатной до 195°C, но характеристики прочности снижаются с увеличением температуры весьма значительно, что характерно для углепластиковых конструкций при нагружении на сжатие.
2. По результатам испытаний зафиксировано, что все образцы выдержали имитацию пуска РН без разрушения. Таким образом, подтверждена несущая способность многостеночной структуры и принципиальная пригодность ее для использования в крупногабаритных ракетно-космических конструкциях обтекателей и отсеков ракет-носителей и разгонных блоков.

3. Экспериментальные данные упругих и прочностных характеристик образцов могут являться исходными данными для расчетного анализа многостеночных оболочек.

#### **Список литературы**

1. Алфутов Н.А., Зиновьев П.А., Попов Б.Г. Расчет многослойных пластин и оболочек из композиционных материалов.– М.: Машиностроение, 1984.– 264с.
2. Зорин В.А. Опыт применения композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники (Обзор) // Конструкции из композиционных материалов.– 2011.– № 4.– С. 44-59.
3. Образцов И.Ф., Сироткин О.С., Литвинов В.Б. Интегральные конструкции из композиционных материалов и перспективы их применения // Конструкции из композиционных материалов.– 2000.– № 2.– С. 78-84.
4. Смердов А.А. Разработка методов проектирования композитных материалов и конструкций ракетно-космической техники.– Дис. ... докт. техн. наук.– Москва, 2008.– 410 с.
5. Смердов А.А., Думанский А.М., Таирова Л.П. Комплексные экспериментальные исследования деформативных и прочностных свойств композитов для отсеков и обтекателей ракет // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана.– 2012.– Сер. Машиностроение. Специальный выпуск: Крупногабаритные трансформируемые космические конструкции и материалы для перспективных ракетно-космических систем.– С. 124-136.
6. Смердов А.А., Таирова Л.П., Бахтин А.Г., Абрамова Е.А. Проведение виртуальных теплопрочностных испытаний при помощи конечно-элементного анализа //Научно-технические разработки КБ “Салют”. / Под ред. Ю.О. Бахвалова.– М.: Машиностроение, 2010. – С. 96–103.
7. Смердов А.А., Таирова Л.П., Бахтин А.Г., Полиновский В.П. Экспериментальное исследование температурных и силовых воздействий на несущие конструкции ракет-носителей в условиях соответствующих штатной эксплуатации //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана.– 2012.– Сер. Машиностроение Специальный выпуск.– С. 116 123.
8. Смердов А.А., Фан Т.Ш. Расчетный анализ и оптимизация многостеночных композитных несущих оболочек // Известия ВУЗов. Машиностроение.– 2014.– № 11.– С. 90-98.
9. Расчетно-экспериментальный анализ двух типов структур из углепластика для крупногабаритных ракетно-космических конструкций / Смердов А.А., Таирова Л.П., Баслык К.П. и др. Инженерный журнал: наука и инновации, 2013, вып. 7. URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/rocket/859.html>.
10. Гарнопольский Ю.М., Кинцис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 12Х1МФ

*И.В. ВЛАСОВ<sup>1</sup>, Р.Б. МУХОРЬЯНОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: muhoryanov@gmail.com

## INCREASED FATIGUE LIFE OF STEEL 12CRMOV BY ULTRASONIC TREATMENT

*I.V. VLASOV, R.B. MUKHORYANOV*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: muhoryanov@gmail.com

*Annotation.* Increased fatigue life of steel 12CrMoV by ultrasonic treatment. We researched the structure using an optical microscope. We tested at static tension and fatigue life of steel 12CrMoV.

### Введение

Одним из наиболее эффективных способов повышения срока службы деталей является поверхностное пластическое деформирование. Ультразвуковая обработка повышает твердость поверхности стальных изделий, снижает шероховатость поверхности и создает остаточные сжимающие напряжения, обеспечивает повышение износостойкости стали, ее циклической прочности, а также повышает рабочий ресурс различных изделий машиностроения.

В качестве объекта исследований использована теплостойкая сталь 12Х1МФ. Она применяется для изготовления изделий энергетического оборудования, эксплуатируемых при температурах 540-580 °С. Основной причиной выхода её из строя является разрушение вследствие термомеханической усталости. Таким образом, разработка методов повышения усталостной долговечности стали 12Х1МФ является актуальной задачей.

Целью работы являлось исследование влияния ультразвуковой обработки на структуру и механические свойства стали 12Х1МФ [1, 2].

### Материал и методика исследований

В качестве материала исследований была выбрана теплостойкая сталь 12Х1МФ изделия из этой стали предназначены для эксплуатации при высоких температурах (570...585°С) [5]. Из фрагмента трубы паропровода электроискровым методом вырезали плоские образцы размером 70×10×1 мм. Для проведения статического растяжения и усталостных испытаний в качестве концентратора напряжений в образцах изготавливали (высверливали) отверстие диаметром 2 мм на расстоянии 50 мм от одного из краев.

Микроструктуру исследовали путем химического травления с использованием 2 % раствора азотной кислоты. Изображения поверхности образцов получали с помощью оптического микроскопа EPIQUANT.

Испытания на статическое растяжение проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5582, а на циклическое растяжение с помощью сервогидравлической испытательной машины Biss UTM 150. В процессе усталостных испытаний для получения оценки деформации оптическим методом и caracteriza-

ции деформационного рельефа на поверхности проводили ее фотосъемку с помощью фотоаппарата Canon EOS 550D.

Микротвёрдость измеряли с помощью прибора ПМТ-3 с нагрузкой 100 г на плоской поверхности и по поперечному сечению образцов до и после ионно-лучевой обработки. Значения микротвёрдости получены на основе статистической обработки не менее 20 уколов.

Испытания на усталостную долговечность проводили при циклическом растяжении в режиме многоциклового усталости (МнЦУ) с параметрами: Асимметрия цикла  $R=0,1$ ,  $F_{max}=320$  МПа,  $F_{min}=32$  МПа, частота 20 Гц.

### Результаты экспериментов

#### Исследования структуры

Структура образца без в состоянии поставки (Рисунок 1. а), поверхность образца после ультразвуковой обработки (Рисунок 1. б), поперечный шлиф образцов после ультразвуковой обработки (Рисунок 1. в,г)

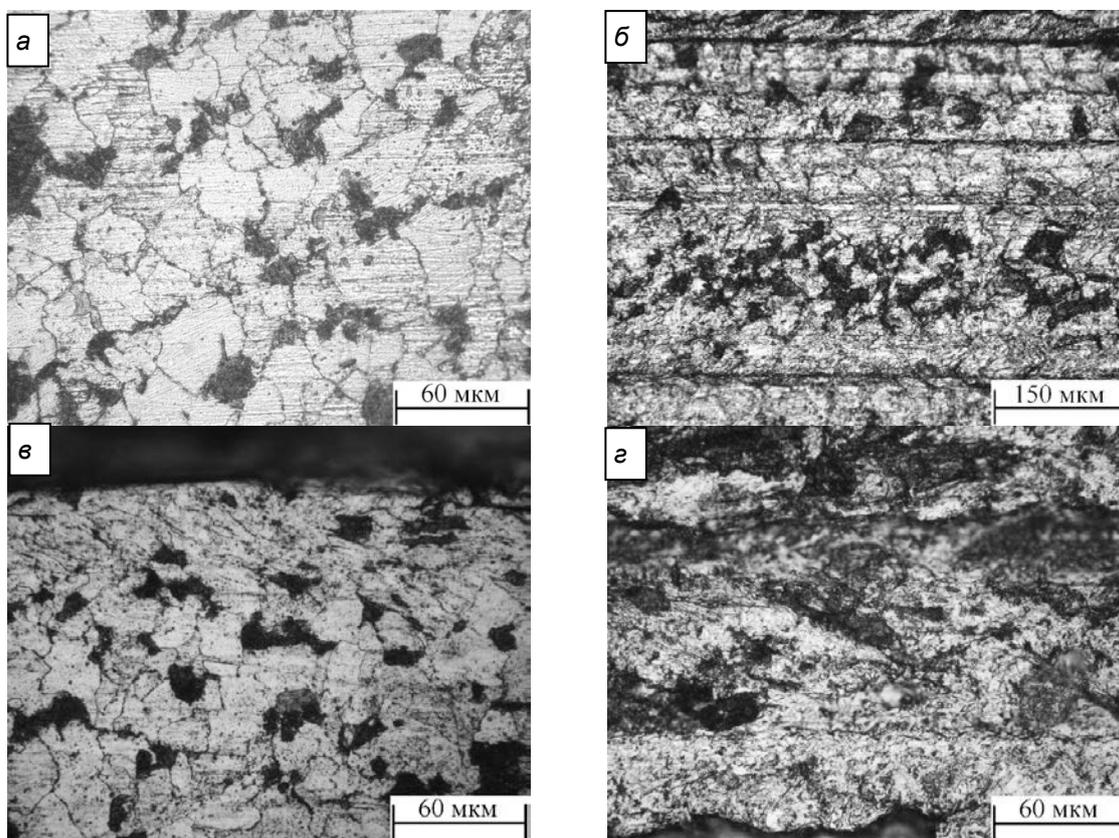


Рисунок 1 - Фотографии структуры образцов (вид сверху) в исходном состоянии (а,в) и после ультразвуковой обработки(б,г), полученные с поверхности

#### Микротвёрдость

Микротвёрдость с поверхности образцов без обработки составляет  $1,7\pm 0,2$  ГПа. Микротвёрдость с поверхности образцов после ультразвуковой обработки составляет  $2,7\pm 0,14$  ГПа. Измерение микротвёрдости по глубине образцов после обработки показало ее увеличение на глубине 40...50 мкм от поверхности до значения  $2,2\pm 0,16$  ГПа, последующее уменьшение (50...100 мкм) до значений по-

рядка  $2 \pm 0,30$  ГПа и постоянство на уровне, который превышает микротвёрдость образцов в состоянии поставки. Результаты измерений (табл. № 1).

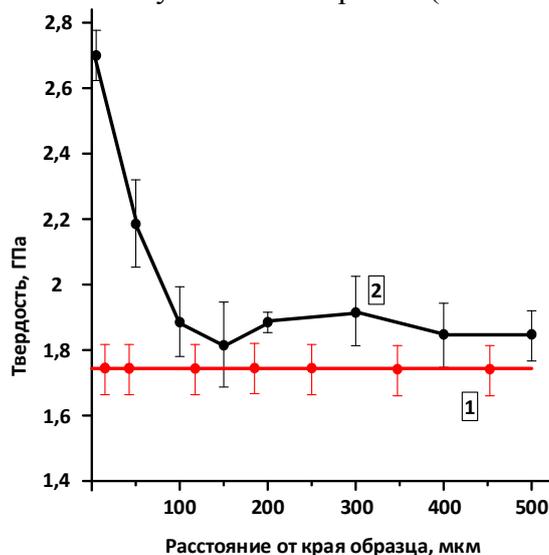


Рисунок 2 - Изменение микротвёрдости по глубине, как функции расстояния от края образца стали 12Х1МФ без (кривая 1) и после ультразвуковой обработки (кривая 2)

Таблица 1 – Значение микротвёрдости

Тип образца	Твёрдость, ГПа	Изменения твёрдости относительно исходного образца, %
Исходный	$1,7 \pm 0,2$	-
После обработки (с поверхности)	$2,7 \pm 0,14$	$\uparrow 58,8$
После обработки (поперечный шлиф, середина образца)	$1,84 \pm 0,17$	-

### Статическое растяжение, испытания на усталость

Проведены испытания по статическому растяжению образцов с отверстием, имеющих такую же форму, как образцы для циклического растяжения (Рисунок 3). Показано, что образец без обработки имеет предел прочности  $\sigma_B = 426$  МПа, относительное удлинение  $\epsilon = 15\%$ ; образец, подвергнутый ультразвуковой обработке, имеет предел прочности  $\sigma_B = 483$  МПа, относительное удлинение  $\epsilon = 14\%$ . Таким образом, в результате ультразвуковой обработки образцов стали 12Х1МФ предел прочности повысился на 13 %, относительное удлинение снизилось на 7 %.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов с двойной рабочей областью на растяжения

Тип образца	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа
В состоянии поставки	14,9	426
После обработки	14,1 ( $\downarrow 7\%$ )	483 ( $\uparrow 14\%$ )

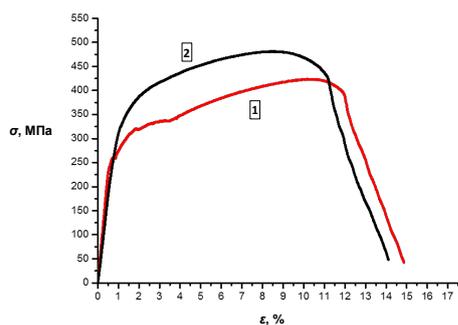


Рисунок 3 - Диаграммы нагружения образцов (кривая 1) при растяжении образцов в состоянии поставки и (кривая 2) образцы после ультразвуковой обработки

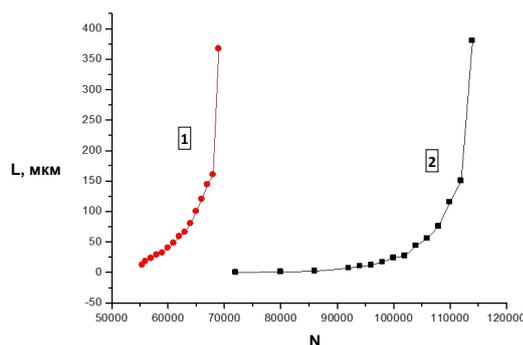


Рисунок 4 - График роста трещины от количества циклов; 1) образец без обработки; 2) после УЗО

В ходе усталостных испытаний (Рисунок 4) были определены средние значения количества циклов до разрушения. Для образцов «без обработки» среднее значение количества циклов до разрушения  $N_r$  составляет порядка  $70\ 000 \pm 15\ 000$  циклов, для образцов после ультразвуковой обработки  $110\ 000 \pm 20\ 000$ .

Таблица 3 - Результаты усталостных испытаний

Тип образца	Количество циклов, $\times 10^3$	Количество циклов до зарождения трещины, $\times 10^3$	Скорость роста усталостной трещины, мкм/цикл
Без обработки	$70 \pm 15$	$55 \pm 3,5$	0,027
После ультразвуковой обработки	$110 \pm 20$ ( $\uparrow 40\%$ )	$74 \pm 4,4$ ( $\uparrow 30\%$ )	0,012 (в 2 раза)

### Заключение

Ультразвуковая обработка привела к заметному повышению микротвердости в поверхностном слое на глубине 50-100 мкм при сохранении ее величины в сердцевине. Произшедшее поверхностное упрочнение привело к повышению напряжения течения, предела прочности и незначительному снижению величины удлинения до разрушения. Реализованная структурная модификация обеспечила сдерживание зарождения и развития усталостной трещины, что позволило повысить значение усталостной долговечности на 40% по сравнению с образцами в исходном состоянии

### Список литературы

1. С.В. Панин, И.В. Власов, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин, М.П. Калашников, М.А. Полтаранин, Б.Б. Овечкин Повышение усталостной долговечности стали 12Х1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком  $Zr^{+}$ . Структура, свойства и характер разрушения // Физ. мезомех. - 2012. - Т. 15. - № 6. - С. 93-106.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРУЖЕНИЯ НА НЕУПРУГИЕ ЭФФЕКТЫ В  
ДВОЙНОМ СПЛАВЕ  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (АТ. %)**

*Т.Н. ПЯТОВА<sup>1</sup>, Д.Ю. ЖАПОВА<sup>2</sup>, В.Н. ГРИШКОВ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [nuta9\\_90@mail.ru](mailto:nuta9_90@mail.ru)

**EFFECT OF THE LOADING TEMPERATURE ON INELASTIC EFFECTS IN  
BINARY  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (АТ. %) ALLOY**

*T.N. PYATOVA<sup>1</sup>, D.U. ZHAPOVA<sup>2</sup>, V.N. GRISHKOV<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: [nuta9\\_90@mail.ru](mailto:nuta9_90@mail.ru)

*Annotation. The data about the superelasticity (SE) and shape memory effect (SME) under torsion of the samples of  $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (at. %) alloy after the isothermal loading inside the 285-346K temperature range are presented. The dependences of SE, SME and the plastic deformation (VS) the torsional strain under isothermal loading are obtained. The reversible martensitic deformation are analyzed using the idea about equivalent deformations under tension and torsion tests. The abnormally high recovery deformations exceeded the crystallography resource of recovery deformation (CRRD) about 4.5% was found after loading at 296K (below  $T_R$ ;  $T_R$  is the temperature of the R phase formation). The recovery deformations decrease to (or less) CRRD with the increase of loading temperature about 15-30 degree above  $T_R$ .*

**Введение.** Наиболее важным функциональным свойством сплава на основе никелида титана является способность накапливать и возвращать высокие неупругие деформации (НД) при проявлении эффектов памяти формы (ЭПФ) и эффекта сверхэластичности (СЭ), обусловленных реализацией мартенситных превращений (МП) кубической В2 фазы в ромбоэдрическую R и моноклинную В19' мартенситные фазы. Величины СЭ и ЭПФ, связанных с МП В2↔R мала ( $\leq 1,5\%$ ) [1]. Наиболее значимы обратимые НД при реализации МП В2↔В19' и В2↔R↔В19', величина которых достигает кристаллографического ресурса неупругой деформации (КРНД) – в эквивалентном TiNi- 11.8% [1].

Цель данной работы- исследовать влияние температуры предварительного нагружения образцов двойного сплава с 50,8 ат.% Ni в изотермических циклах «нагружения-разгрузка» ( $\tau$ - $\gamma$ ) при последовательном увеличении заданной деформации кручения вплоть до разрушения на проявления обратимой неупругой деформации.

**Материалы и методы исследования.** Для работы выбран двойной сплав с 50,8 ат.% Ni с крупнозернистой (размер зерна 20-70мкм) структурой. Образцы испытывали при охлаждении и нагреве МП В2→R→В19'→В2. Температура МП В2→R ( $T_R$ ) равна 308К. Температуры начала ( $M_H$ ) и конца ( $M_K$ ) МП R→В19' 268К и 248К, соответственно.

Исследования накопления и возврата НД (ЭПФ и СЭ) и накопление пластической деформации,  $\gamma_{гр}$ , проводили при деформировании кручением на установке типа обратного крутильного маятника с рабочим интервалом температур 120-450К. В процессе нагружения образцов при  $T > M_H$  генерировался мартенсит В19', который частично превращался в исходную В2 фазу (или R фазу) после разгрузки, а стабилизированный дефектами кристаллического строения мартенсит В19' испытывал об-

ратное МП при последующем нагреве разгруженных образцов. В циклах «τ-γ» определяется СЭ ( $\gamma_{СВ} = \gamma_{зад} - \gamma_r$ , где  $\gamma_r$  – деформация после разгрузки). При нагреве разгруженных образцов выявляется ЭПФ ( $\gamma_{ЭПФ} = \gamma_r - \gamma_{гр}$ ) и  $\gamma_{гр}$ . Заданная деформация,  $\gamma_{зад}$ , последовательно возрастает вплоть до разрушения образцов. При этом  $\gamma_{\phi\ddot{a}\ddot{a}} = \arctg(r \times \phi_{\phi\ddot{a}\ddot{a}} / l)$ ,  $\gamma_r = \arctg(r \times \phi_r / l)$ ,  $\gamma_{гр} = \arctg(r \times \phi_{гр} / l)$ , где  $r$  и  $l$  – радиус и рабочая длина образцов, а  $\gamma_{зад}$ ,  $\phi_r$  и  $\phi_{гр}$  – соответствующие углы закручивания.

**Экспериментальные результаты.** До нагружения при температурах ниже  $T_R$  образцы имели структуру R фазы. Внешние напряжения в процессе кручения образцов при температурах 285К- 346К обуславливают генерацию фазы В19'. В процессе изотермического нагружения и разгрузки с возрастающей величиной  $\gamma_{зад}$ , и последующим нагревом разгруженных образцов выявляются все компоненты заданной деформации:  $\gamma_{зад} = \gamma_{СНД} + \gamma_{гр}$ , где  $\gamma_{СНД} = \gamma_{СВ} + \gamma_{ЭПФ}$ , а  $\gamma_{СВ}$  включает малую гуконскую деформацию, выделить которую в чистом виде не удастся. Характерные типы зависимостей  $\gamma_{СНД}$ ,  $\gamma_{СВ}$ ,  $\gamma_{ЭПФ}$  от  $\gamma_{зад}$  приведены на рис.1 (а-в), а зависимости  $\gamma_{гр}$  от  $\gamma_{зад}$  для этих же температур приведены на рис.2.

Зависимости  $\gamma_{СНД}$ ,  $\gamma_{СВ}$ ,  $\gamma_{ЭПФ}$  имеют качественно подобный вид: с увеличением  $\gamma_{зад}$  соответствующие НД увеличиваются, достигают максимальных значений, а затем уменьшаются. Вместе с тем, соотношение  $\gamma_{СВ}$  и  $\gamma_{ЭПФ}$  зависит от температуры изотермического нагружения. При 285К  $\gamma_{ЭПФ} > \gamma_{СВ}$ , а при 346К  $\gamma_{СВ} > \gamma_{ЭПФ}$ . При нагружении на температуре 296К (вблизи, но ниже  $T_R$ ) при  $\gamma_{зад} < 12\%$  доминирует  $\gamma_{СВ}$ , а при  $\gamma_{зад} > 12\%$  –  $\gamma_{ЭПФ} > \gamma_{СВ}$ . Из сопоставления рис.1 и рис.2 видно, что максимальные значения  $\gamma_{СНД}$ ,  $\gamma_{СВ}$ ,  $\gamma_{ЭПФ}$  достигаются уже на стадии развития интенсивного пластического течения образцов. Из рис.2 видно, что  $\gamma_{гр}$  минимальна при всех  $\gamma_{зад}$ , после нагружения при 296К, и увеличивается как при понижении температуры до 285К, так и при ее повышении до 346К. Максимальные значения  $\gamma_{СНД}$ ,  $\gamma_{СНД(max)}$ , и ее составляющие  $\gamma_{СВ}$  и  $\gamma_{ЭПФ}$ , в зависимости от температуры нагружения приведены на рис.3. Из рис.3 видно, что максимальные значения  $\gamma_{ЭПФ}$  и  $\gamma_{СВ}$  достигаются при разных температурах:  $\gamma_{ЭПФ}$  максимальна после нагружения вблизи  $T_R$  (но ниже ее), а  $\gamma_{СВ}$  достигает максимума при  $T > T_R$ . Особый интерес представляет зависимость от температуры изотермического нагружения

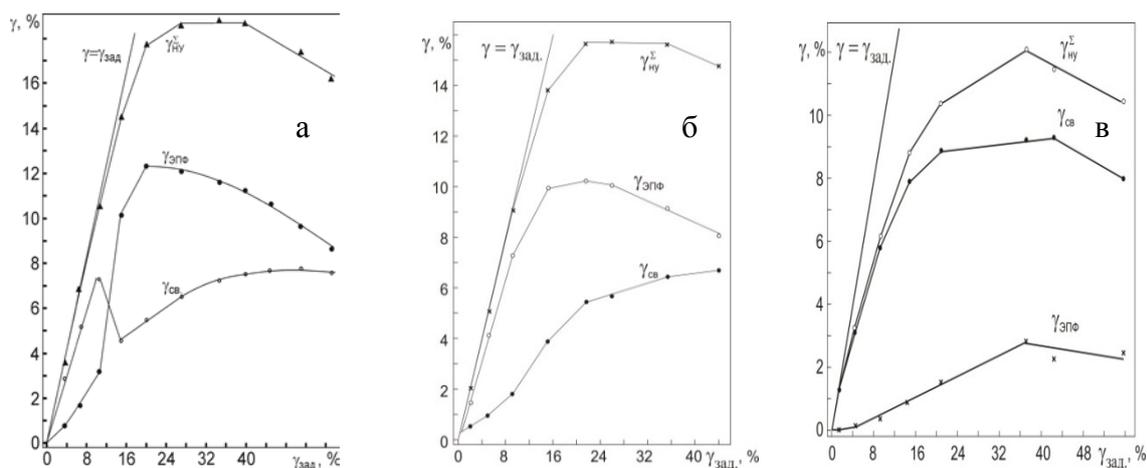


Рисунок 1 - Зависимости  $\gamma_{СВ}$ ,  $\gamma_{ЭПФ}$  и  $\gamma_{СНД}$  от  $\gamma_{зад}$  после изотермического нагружения при 285К (а), 296К (б), 346К (в)

$\gamma_{\text{снд}}$ , максимальная величина которой составляет 18,8% и достигается при 296К. Однако прямое сравнение данной НД, полученной при кручении образцов, с КРНД исследуемого сплава некорректно, так как КРНД определяется как деформация сжатия-растяжения. Для корректного сопоставления НД получаемых при кручении и растяжении образцов в данной работе были использованы представления об эквивалентных деформациях (в частности, по Мизесу) при разных схемах нагружения. Истинная деформация при растяжении  $\epsilon_{\text{раст.}} = \ln(1+\epsilon)$ , где  $\epsilon$ - удлинение образцов. При кручении  $\epsilon_{\text{к}} = S/\sqrt{3}$ , где  $S=t\gamma$ , а  $S$ - интенсивность сдвига. Используя эти выражения, преобразуем зна-

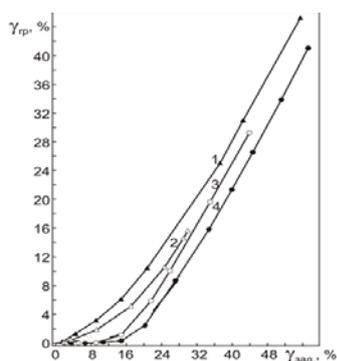


Рисунок 2. Пластическая деформация,  $\gamma_{\text{гр}}$ , в зависимости от,  $\gamma_{\text{зад}}$  при: 1 – 346К; 2 – 328К; 3 – 285К; 4– 296К

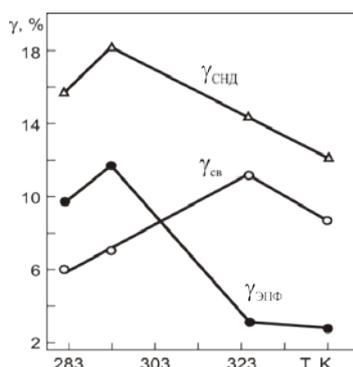


Рисунок 3. Максимальная неупругая деформация,  $\gamma_{\text{снд}}$ (max.) и ее составляющие  $\gamma_{\text{св}}$  и  $\gamma_{\text{ЭПФ}}$ , в зависимости от температуры циклов « $\tau$ - $\gamma$ » для крупнозернистых образцов

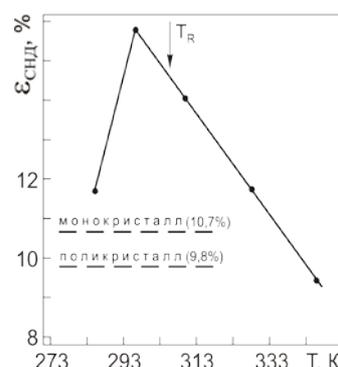


Рисунок 4. Неупругая деформация  $\epsilon_{\text{снд}}$ , эквивалентная  $\gamma_{\text{снд}}$  при кручении образцов, в зависимости от температур нагружения

чения  $\gamma_{\text{зад}} \rightarrow \epsilon_{\text{зад}}$ ,  $\gamma_{\text{г}} \rightarrow \epsilon_{\text{г}}$ ,  $\gamma_{\text{гр}} \rightarrow \epsilon_{\text{гр}}$ . Затем находим соответствующие НД при растяжении:  $\epsilon_{\text{св}} = \epsilon_{\text{зад}} - \epsilon_{\text{г}}$ ,  $\epsilon_{\text{ЭПФ}} = \epsilon_{\text{г}} - \epsilon_{\text{гр}}$ ,  $\epsilon_{\text{снд}} = \epsilon_{\text{зад}} - \epsilon_{\text{гр}} = \epsilon_{\text{св}} + \epsilon_{\text{ЭПФ}}$ . Зависимости  $\epsilon_{\text{снд}}$ , соответствующие максимальным значениям  $\gamma_{\text{снд}}$ , полученным при кручении образцов представлены на рис.4. Здесь же указаны значения КРНД для моно- и поликристаллических образцов двойного сплава с 50,8 ат.% Ni [2]. Из рис.4 видно, что при 296К  $\epsilon_{\text{снд}}$  на 4,5% превосходит КРНД даже монокристаллических образцов данного сплава. При понижении температуры изотермического нагружения или ее повышении до  $T_{\text{R}}$   $\epsilon_{\text{снд}}$  уменьшается, но остается выше КРНД. При температурах, превышающих  $T_{\text{R}}$  на 15-30 градусов,  $\epsilon_{\text{снд}}$  становится сравнимой с КРНД либо меньше него. Высокие НД, полученные при деформировании кручением образцов двойного сплава с 50,8 ат.% Ni и превышающие КРНД, в целом, качественно подобны аналогичным результатам, полученным при деформировании изгибом образцов двойного сплава с 50,7 ат.% Ni в [3]. Основные отличия этих результатов в том, что аномально высокие НД в исследованном интервале температур при кручении сплава с 50,8 ат.% Ni достигаются при достаточно высоких  $\gamma_{\text{зад}}$  (22-40%), когда одновременно развивается и значительная пластическая деформация (5-26%). Вместе с тем, природа проявления столь высоких НД остается в настоящее время не выявленной, и для этого необходимо проведение целенаправленных исследований.

**Заключение.** Показано, что в образцах двойного сплава с 50,8 ат.% Ni при деформировании кручением после нагружения вблизи, но ниже  $T_{\text{R}}$  (в частности, при

296К), наблюдается аномально высокая неупругая деформация, превышающая на 4,5% КРНД данного сплава. Неупругая деформация понижается при повышении температуры нагружения до  $T_R$ , а при температурах выше  $T_R$  на 15-30 градусов становится равной или меньше КРНД.

### Список литературы

1. K. Otsuka, X. Ren. Physical metallurgy of Ti-Ni- based shape memory alloys.// Progress in Materials Science, 2005, V. 50, P. 511-678
2. С.Д. Прокошкин, А.В. Коротыцкий, В. Браиловский, К.Э. Инаекян, С.М. Дубинский. Кристаллическая решетка мартенсита и ресурс обратимой деформации термически и термомеханически обработанных сплавов Ti-Ni с памятью формы.// ФММ, 2011, Т. 112, №2. С.180-198.
3. Е.П. Рылкина, С.Д. Прокошкин, А.Ю. Крейцберг. Возможности достижения предельно высоких эффектов памяти формы в сплаве Ti- 50,0 ат.% Ni в различных структурных состояниях аустенита.// Известия РАН, Сер. физическая, 2013, Т. 77, №11. С.1644-1652.

## ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УСТАЛОСТНУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 09Г2С

А.С. СМИРНОВА<sup>1,2</sup>, Ю.И. ПОЧИВАЛОВ<sup>1</sup>, В.Е. ПАНИН<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [nasO@mail2000.ru](mailto:nasO@mail2000.ru)

## INFLUENCE OF SURFACE LAYERS ON NANOSTRUCTURING FATIGUE PROPERTIES OF 09G2C STRUCTURAL STEEL

A.S. SMIRNOVA<sup>1,2</sup>, YU.I. POCHIVALOV<sup>1</sup>, V.E. PANIN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [nasO@mail2000.ru](mailto:nasO@mail2000.ru)

*Annotation. This paper presents the results of the effect of different combinations of heat treatment and nanostructuring of the surface layers on the fatigue life of 09G2S steel. One of the most important scientific and technical problems of our time is the problem of extending the life of the safe operation of potentially dangerous high-risk facilities, without accidents and pollution. These systems include the main gas pipelines of the increased risk of them technological accidents caused by lack of operational reliability of the metal. Conducted fatigue tests have shown the effectiveness of the use of ultrasonic mechanical forging surface layers of 09G2S steel. Fatigue strength of 09G2S steel with nanostructured surface layer is greater than 80,000 cycles, which is 3.4 times the fatigue life of the quenched samples without nanostructured surface layer, while maintaining the high thermal stability of the nanostructure. Therefore, the formation of the nanostructured surface layer of the structural steel increase cracks initiation voltage.*

### Введение

Научно-техническая проблема увеличения эксплуатационных ресурсов высоконагруженных потенциально опасных объектов, таких как магистральные газо- и нефтепроводы, мосты, элементы конструкций, применяемые в авиационной, космической сфере и кораблестроении и т.д., является одной из важнейших на сегодняш-

ний день. Для решения этой проблемы разрабатываются новые высокопрочные стали и высокоэффективные методы их термомеханической обработки. В настоящей работе предложен новый способ термомеханической обработки малоуглеродистых низколегированных сталей с использованием ультразвуковой механическойковки. Использование последней позволило получить в поверхностном слое стали наноструктуру с высокими механическими свойствами. При такой термомеханической обработке были достигнуты очень высокие значения прочности стали в сочетании с хорошей пластичностью и высокие значений усталостной прочности и долговечности исследуемого материала.

### Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования была выбрана малоуглеродистая низколегированная сталь 09Г2С. Содержание основных легирующих элементов стали 09Г2С приведено в таблице 1. Сталь 09Г2С исследовали в трех структурных состояниях: после нормализации при 1203 К (10 минут) и двух термомеханических обработок (ТМО1 и ТМО2). Металлографические исследования выполнены на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiavert 25 CA, рентгеноструктурный анализ на автоматическом дифрактометре ДРОН 3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Механические испытания на активное растяжение проводили на универсальной испытательной машине «Instron-5582», испытания на малоцикловую усталость выполнены на гидравлической испытательной машине «Schenck Sinus.100.40. ».

Таблица 1 - Химический состав стали 09Г2С

Содержание химических элементов, %								
C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu	Fe
0,10	0,59	1,38	0,08	0,12	0,017	0,01	-	ост.

Для механических испытаний использовали образцы в виде двусторонней лопатки с размерами рабочей части 3,8x1,3x20 мм. Ультразвуковую механическую обработку проводили на установке ИЛ4-10 мощностью 630 Вт на частоте 22 кГц.

### Результаты исследований и их обсуждение

Микроструктура стали в нормализованном состоянии представляет собой двухфазную феррито-перлитную структуру с параметром решетки 0,2868 нм и размером зерна 8-30 мкм, рисунок 1 а, таблица 2.

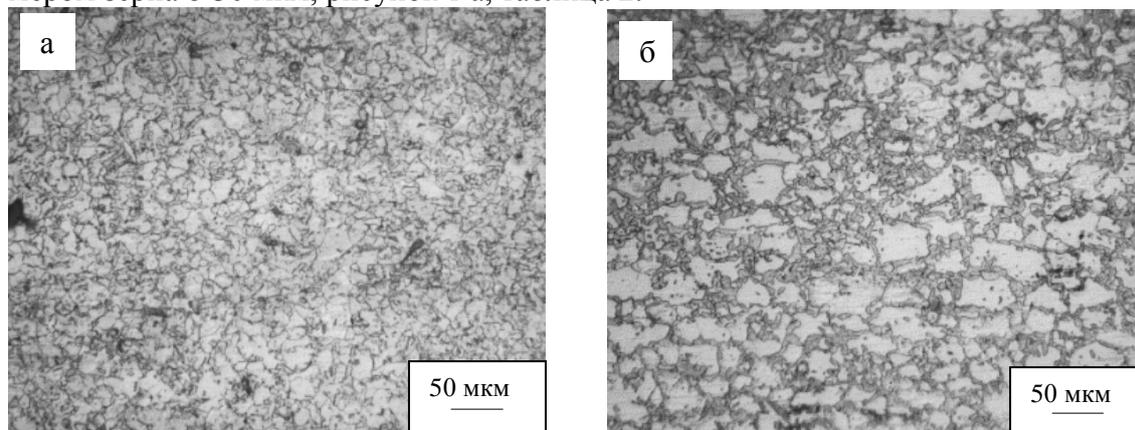


Рисунок 1 - Структура стали 09Г2С: а - нормализация при 1203К; б – после ТМО2

После термомеханической обработок формируется феррито-мартенситная структура с образованием новых зерен феррита по границам старых зерен. Средний размер зерна в такой структуре 20-50 мкм. Параметр решетки исследуемой стали после ТМО1 уменьшается по сравнению с нормализованным состоянием, а после ТМО2 увеличивается. Величина области когерентного рассеяния после ТМО1 наоборот увеличивается по сравнению с нормализованным состоянием, а после ТМО2 уменьшается, таблица 2.

Таблица 2 - Данные рентгеноструктурного анализа

	Нормализация	ТМО1	ТМО2
а $\alpha$ -Fe, нм	0,2868±0,0001992	0,28669±0,00008044	0,28691±0,0002036
Величина ОКР, нм	26,3708	28,7864	25,7205

Диаграммы нагружения образцов стали 09Г2С, подвергнутой нормализации и последующей ультразвуковой обработке позволили оценить влияние наноструктурированного поверхностного слоя на характер развития деформации в данной стали, рисунок 2, таблица 3.

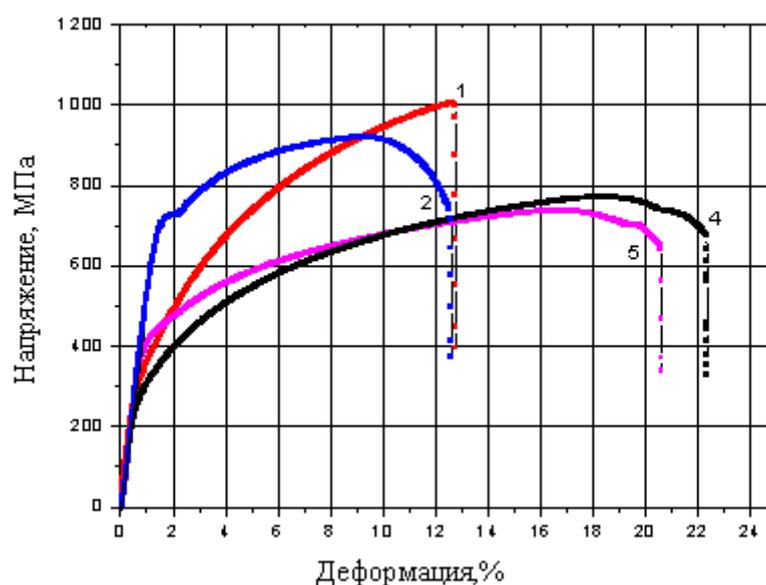


Рисунок 2 - Диаграмма растяжения образцов стали 09Г2С: 1- ТМО1; 2- ТМО2; 3- нормализации 1203 К; 4- нормализации + УФО

Из экспериментальных данных следует, что формирование наноструктурированного поверхностного слоя приводит к значительному увеличению предела упругости и текучести при небольшом снижении прочности и пластичности. Соответственно это обеспечивает высокое соотношение  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ , которое определяет ресурс работы конструкционных материалов в процессе эксплуатации. После термомеханических обработок прочностные свойства стали 09Г2С резко возрастают с 736 МПа до 1003,82 МПа при снижении пластичности почти в 2 раза, таблица 3. При этом наибольшее соотношение  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$  достигается после термомеханической обра-

ботки по режиму 2 (ТМО2), поэтому этот режим обработки должен быть наиболее эффективен для повышения усталостных характеристик исследуемой стали.

Таблица 3 - Механические свойства образцов стали 09Г2С

Структурное состояние стали 09Г2С	Предел упругости, $\sigma_0$ , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$ , МПа	Предел прочности, $\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$	Относительное удлинение, %
нормализация	207,51	257	770	0,33	22,37
нормализация + УФО	335,08	385	736	0,52	20,61
ТМО1	294,15	391,1	1003,82	0,39	12,78
ТМО2	528,5	610,08	919,48	0,53	12,6

Проведенные усталостные испытания подтвердили это предположение, таблица 4. После ТМО2 при приложенном напряжении 600 МПа усталостная долговечность стали 09Г2С возрастает в 3,4 раза относительно ТМО1. Сравнение полученных в работе данных по усталостным испытаниям для исследуемой стали, с имеющимися в литературе для нормализованного состояния, показывает, что предлагаемые режимы термомеханической обработки позволяют повысить ее усталостную прочность с 250-300 МПа до 600 МПа.

Таблица 4 - Повышение усталостной долговечности конструкционной стали 09Г2С при наноструктурировании поверхностных слоев

Материал, Напряжение, МПа	Число циклов до разрушения		Коэффициент увеличения ресурса
	ТМО1	ТМО2	
09Г2С, 600 МПа	8557 - 24859	32334 - 82099	3,4

### Заключение

Предложена новая термомеханическая обработка малолегированной стали 09Г2С обеспечивающая повышения прочностных и усталостных характеристик по сравнению с нормализованным состоянием. Применение новой термомеханической обработки обеспечило повышение ее усталостной прочности до 600 МПа.

### Список литературы

1. В.П. Алехин, О.В. Алехин. Физические закономерности деформации поверхностных слоев материалов. - М.: МГИУ. 2011. - 455 с.
2. Б.И. Мордюк. Закономерности структурообразования и кинетика деформационных процессов в металлических материалах при комбинированных воздействиях с использованием ультразвука: автореф. доктора физ.-мат. наук.– Киев, 2012. – 38 с.
3. А.С. Острижная, Ю.И. Почивалов, В.Е. Панин. Влияние наноструктурирования поверхностных слоев на усталостную долговечность конструкционных титановых сплавов и их сварных соединений // V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль. 6-10 октября 2014 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2014 - С. 438-440.

4. В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий. - Томск: Изд-во ТПУ, 2010. - 286 с.
5. В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин, Ю.И. Почивалов. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий - эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // ФММ. - 2007. - Т.104. - № 6. - С. 1-11.
6. A.V. Panin, V.A. Klimenov, Yu.I. Pochivalov, A.A. Son, M.S. Kazachenok. The effect of ultrasonic treatment on mechanical behavior of titanium and steel specimens. Theoretical and Applied Fracture Mechanics 41, 1-3 (2004), p. 163-172.

**ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СПЛАВА  
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА Fe-Ni-Co-Al-Nb**

*М.Ю. ПАНЧЕНКО, О.А. КУЦ*

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
E-mail: [panchenko.marina4@gmail.com](mailto:panchenko.marina4@gmail.com)

**THE EFFECT OF AGING ON MECHANICAL AND FUNCTIONAL  
PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF Fe-Ni-Co-Al-Nb ALLOYS**

*M.Y. PANCHENKO, O.A. KUTS*

National Research Tomsk State University  
E-mail: [panchenko.marina4@gmail.com](mailto:panchenko.marina4@gmail.com)

*Annotation.* The effect of aging time at 973 K on the stress-induced thermoelastic  $\gamma$ - $\alpha'$ -martensitic transformation and superelasticity in tension in single crystals of ferromagnetic Fe-28 % Ni-17 % Co-11.5 % Al-2.5 % Nb (at.%) alloy was investigated. It was established that maximum value of superelasticity at  $\gamma$ - $\alpha'$ -martensitic transformation up to 8.5% were reached in one-hour aged crystals. The increase in time of aging up to 5-7 hours leads to the reduction of value of superelasticity to 6% and value of stress hysteresis more than by 3 times.

В последнее время идет интенсивная разработка новых высокопрочных сплавов на основе железа с эффектами памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности (СЭ) для использования их в качестве сенсоров, датчиков и актюаторов. Известно, что для того чтобы  $\gamma$ - $\alpha'$  ( $\gamma$  – гранецентрированная кубическая решетка,  $\alpha'$  – объемноцентрированная тетрагональная решетка) мартенситные превращения (МП) в сплавах на основе железа Fe-Ni-Co-Al-X (X=Ti,Ta) были термоупругими необходимо выделение дисперсных частиц упорядоченной  $\gamma'$ -фазы [1]. Частицы  $\gamma'$ -фазы повышают уровень прочностных свойств высокотемпературной фазы, уменьшают величину термического гистерезиса  $\Delta T=A_f-M_s$  в 10-15 раз ( $M_s$  – температура начала прямого МП при охлаждении,  $A_f$  - температура конца обратного МП при нагреве) и приводят к смене нетермоупругого  $\gamma$ - $\alpha'$  МП к термоупругому с ЭПФ и СЭ, величина которых в данных сплавах составляет 2-13 % [1]. Следовательно, они представляют интерес с точки зрения их практического применения, и поиск оптимальных термических обработок в сплавах на основе железа для реализации больших обратимых деформаций остается актуальным.

Целью настоящей работы является исследование влияния времени старения при  $T=973$  К на развитие  $\gamma-\alpha'$  МП и СЭ в монокристаллах сплава Fe–28Ni–17Co–11,5Al–2,5Nb (ат. %) при деформации растяжением. Для исследования были выбраны монокристаллы, ориентированные вдоль [001]-направления, поскольку кристаллы данной ориентации при растяжении обладают максимальным теоретическим значением деформации решетки при  $\gamma-\alpha'$  МП  $\varepsilon_0[001]=8,7\%$  [1].

На рис. 1 представлены результаты исследований температурной зависимости осевых напряжений  $\sigma_{кр}$  для [001]-монокристаллов сплавов Fe–Ni–Co–Al–Nb, состаренных при 973 К в течение 1, 5 и 7 ч. На зависимости  $\sigma_{кр}(T)$  наблюдаются две стадии. На первой стадии, которая связана с развитием МП под нагрузкой, наблюдается линейный рост  $\sigma_{кр}$  с увеличением  $T$  в соответствии с соотношением Клапейрона-Клаузиуса [2]:

$$d\sigma_{кр}/dT = -\Delta S/\varepsilon_0 = -\Delta H/\varepsilon_0 T_0, \quad (1)$$

здесь  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  – соответственно, изменение энтропии и энтальпии при МП,  $\varepsilon_0$  – деформация превращения,  $T_0$  – температура химического равновесия фаз.

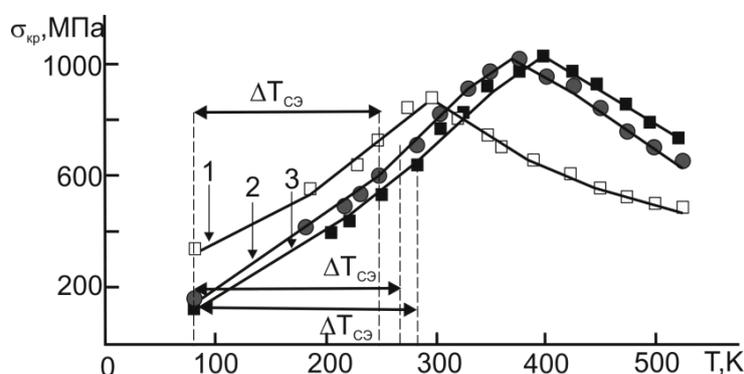


Рисунок - 1 Температурная зависимость критических напряжений  $\sigma_{кр}$  и температурный интервал СЭ  $\Delta T_{сэ}$  для [001]-монокристаллов сплава Fe–28%Ni–17%Co–11,5%Al–2,5%Nb (ат.%), состаренных при 973 К, при деформации растяжением: кривая 1 – время старения 1 ч; 2 – 5 ч; 3 – 7 ч

Вторая стадия характеризуется нормальной зависимостью  $\sigma_{кр}(T)$ , которая обычно наблюдается при деформации скольжением и описывает пластическую деформацию высокотемпературной  $\gamma'$ -фазы. Максимум на зависимости  $\sigma_{кр}(T)$  достигается при температуре  $M_d$  ( $M_d$  – температура, при которой напряжения образования мартенсита под нагрузкой равны напряжениям начала пластической деформации высокотемпературной фазы). Из рис.1 видно, что с увеличением времени старения происходит рост температуры  $M_d$ , напряжений  $\sigma_{кр}(M_d)$  и наблюдается сдвиг кривых  $\sigma_{кр}(T)$  в область высоких температур испытания. Следовательно, увеличение времени старения приводит, во-первых, к повышению температуры  $M_s$ , во-вторых, к упрочнению высокотемпературной фазы. Величина  $\alpha=d\sigma_{кр}(T)/dT$ , как видно из рис.1, не зависит от времени старения и лежит в интервале значений 2.6 – 2.8 МПа/К.

На рис. 2 представлены результаты исследования СЭ в зависимости от времени старения и величины заданной деформации растяжением при  $T=77$  К в цикле. СЭ в [001]-монокристаллах Fe–Ni–Co–Al–Nb наблюдается при всех исследованных

временах старения, но температурный интервал проявления СЭ  $\Delta T_{СЭ}$ , максимальная величина обратимой деформации  $\varepsilon_{СЭ}$  и значения механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  зависят от времени старения. В монокристаллах, состаренных в течение 1–7 ч минимальная температура, при которой наблюдается СЭ, оказывается равной 77 К (рис.2). Это является качественным подтверждением того, что температуры  $A_f$  и  $M_s$  оказываются ниже 77 К. Максимальная величина СЭ 8.5 % наблюдается в монокристаллах, состаренных в течение 1 ч, при температуре 77 К, и равна теоретически рассчитанной величине деформации решетки  $\varepsilon_0=8.7\%$  для [001]-ориентации при деформации растяжением для  $\gamma-\alpha'$  МП [1]. С увеличением времени старения до 5 ч и 7 ч обратимая деформация уменьшается до 6 % и при деформации  $\varepsilon \geq 6\%$  происходит разрушение кристаллов. При старении в течение 1 ч СЭ в [001]-монокристаллах  $\Delta T_{СЭ}=178\text{ К}$ , при 5 ч  $\Delta T_{СЭ}=192\text{ К}$ , а при старении в течение 7 ч  $\Delta T_{СЭ}$  возрастает до 208 К.

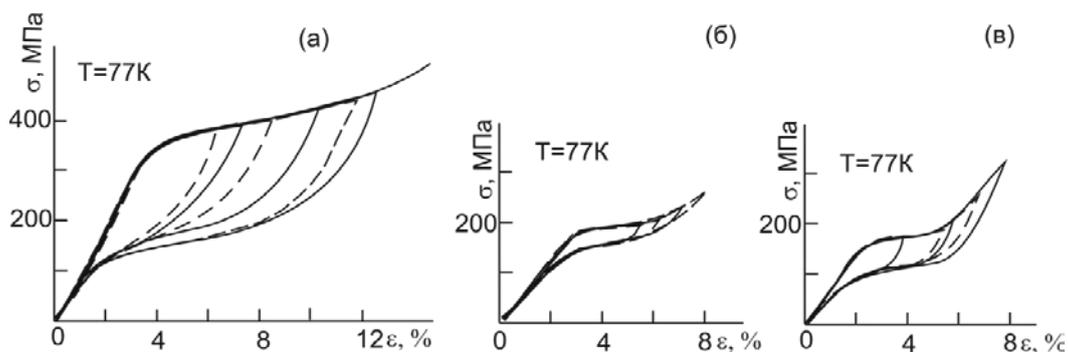


Рисунок 2 - Кривые «напряжение-деформация» для [001]-монокристаллов сплава Fe–28 % Ni–17 % Co–11.5 % Al–2.5 % Nb (ат. %), состаренных при 973 К, при деформации растяжением: (а) – старение 1 ч; (б) – 5 ч; (в) – 7 ч; температура испытания 77 К

Максимальные значения механического гистерезиса  $\Delta\sigma$ , который определяли как разницу между напряжениями для прямого и обратного  $\gamma-\alpha'$  МП под нагрузкой на середине петли СЭ, при старении в течение 1 ч составляет 200 МПа при заданной деформации  $\varepsilon=2\%$  и 220 МПа при  $\varepsilon=8\%$ . Необходимо отметить, что  $\sigma(\varepsilon)$  кривая при старении в течение 1 ч представляет собой одну стадию линейного упрочнения с  $\Theta=d\sigma/d\varepsilon=1300\text{ МПа}$  для прямого и обратного превращения (рис.2 а). При увеличении продолжительности старения до 5 ч и 7 ч, во-первых, происходит уменьшение величины  $\Delta\sigma$ , соответственно, в 5 и 3 раза (рис. 2). Во-вторых, на зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  при  $\sigma > \sigma_{кр}$  наблюдается две стадии: первая стадия характеризуется  $\Theta$  близким к нулю и вторая стадия при  $\varepsilon > 3\%$  с  $\Theta=2000\text{ МПа}$  (рис. 2 б, в). Следует отметить, что, из-за зависимости температуры  $M_s$  от времени старения в состаренных монокристаллах наблюдается различие в  $\sigma_{кр}$  для развития  $\gamma-\alpha'$  МП под нагрузкой при  $T=77\text{ К}$ . В кристаллах, состаренных в течение 1 часа при 973 К,  $\sigma_{кр}$  имеет наибольшее значение, равное 380 МПа, которое уменьшается до 170 и 150 МПа для монокристаллов, состаренных в течение 5 ч и 7 ч, соответственно.

Таким образом, экспериментально установлено, что увеличение времени старения при 973 К от 1 до 7 часов в [001]-монокристаллах Fe–Ni–Co–Al–Nb сопровождается повышением температуры  $M_s$  и  $M_d$ , упрочнением высокотемпературной  $\gamma$ -фазы, что приводит к увеличению температурного интервала проявления СЭ от 178 до 208 К. Величина СЭ  $\varepsilon_{СЭ}$  и величина

механического гистерезиса  $\Delta\sigma$  в [001]-монокристаллах зависит от времени старения. Максимальное значение  $\varepsilon_{сэ}=8.5\%$  при  $T=77\text{ K}$ , которое оказывается равным по величине теоретически рассчитанной величине деформации решетки  $\varepsilon_0=8.7\%$  при растяжении для [001]-кристаллов при  $\gamma\text{-}\alpha'$  МП наблюдается при старении  $973\text{ K}$ , 1 ч. Увеличение продолжительности старения до 5 ч и 7 ч, приводит к уменьшению  $\varepsilon_{сэ}$  до 6 % и величины  $\Delta\sigma$  в 5 и 3 раза, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-29-00012.*

#### **Список литературы**

1. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelasticity. // Science, 2010, V.327, N.3. P.1488-1490.
2. Otsuka K. and Wayman C.M. Shape Memory Materials. - Cambridge University Press, 1998. -284 p.

### **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ X18AG23F3**

V.A. МОСКВИНА<sup>1</sup>, E.G. АСТАФУРОВА<sup>2</sup>, Г.Г. МАЙЕР<sup>2</sup>, Е.В. МЕЛЬНИКОВ<sup>2</sup>, В.С. КОШОВКИНА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [moskvina\\_valya@mail.ru](mailto:moskvina_valya@mail.ru)

### **PECULIARITIES OF THE INFLUENCE BY HIGH-PRESSURE TORSION ON STRUCTURE AND STRENGTH PROPERTIES OF HIGH-NITROGEN AUSTENITIC STEEL**

V.A. MOSKVINA<sup>1</sup>, E.G. ASTAFUROVA<sup>2</sup>, G.G. MAIER<sup>2</sup>, E.V. MELNIKOV<sup>2</sup>, V.S. KOSHOVKINA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: [moskvina\\_valya@mail.ru](mailto:moskvina_valya@mail.ru)

*The microstructure and microhardness of high-nitrogen austenitic steel Fe-18Cr-23Mn-2,7V-0,2C-0,7N (in wt. %) after upset and high-pressure torsion (HPT) (6GPa) for 1/4, 1/2, and 1 revolutions at room temperature have been investigated. As the result of severe plastic deformation, steel microhardness increases by 1.5 times after HPT. Slip, twinning, formation of localized deformation microbands,  $\gamma\text{-}\varepsilon$ -phase transformation, and precipitation hardening are the main deformation mechanisms under HPT. At the same time, the level of solid solution hardening of steel remains high after deformation.*

Улучшение комплекса физико-механических характеристик конструкционных сталей одна из основных задач современного материаловедения, и её традиционно решают с использованием методов термомеханической обработки, легированием, дисперсионным твердением, созданием градиентных структур и покрытий и др. В последние десятилетия активно развивается подход, связанный с достижением в конструкционных материалах высокопрочного ультрамелкозернистого структурного состояния за счет измельчения их структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–2]. Несмотря на большое количество исследований по влиянию ИПД на физико-механические свойства металлических материалов, работ

по влиянию глубокого деформирования на структуру и свойства сталей немного из-за того, что существуют технологические трудности формирования субмикроструктурных состояний в них. Высокоазотистые аустенитные стали также могут быть использованы в качестве перспективных материалов для развития методов ИПД. Азот как легирующий элемент превосходит другие элементы по аустенитообразующей и упрочняющей способности, понижает энергию дефекта упаковки стали и способствует развитию механического двойникования [3-4]. Дополнительное легирование таких сталей ванадием, вероятно, будет способствовать еще большим эффектам упрочнения за счет дисперсионного твердения и позволит улучшить термическую стабильность таких систем.

Данная работа направлена на установление механизмов деформации высокоазотистой ванадийсодержащей хромомарганцевой аустенитной стали при интенсивной пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением.

В качестве объекта исследования была выбрана сталь Fe-18Cr-23Mn-2,7V-0,2C-0,7N, мас. % (X18AG23Ф3). Исходные заготовки (диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм) закаливали в воду после часовой выдержки при 1200°C. Деформацию заготовок проводили методом кручения под квазигидростатическим давлением [2] (КГД, 6 ГПа) на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре на N=0 (осадка без поворота бойка), N=1/4, N=1/2 и N=1 оборот.

Анализ микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа Technai G2 FEI при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы, вырезанные в виде дисков диаметром ≈3мм, утоняли механически до толщины ≈100 мкм и далее электролитически струйной полировкой на приборе Tinupol-5 в охлажденном электролите (95% ледяной уксусной (CH<sub>3</sub>COOH)+5% хлорной кислоты (H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub>)) до получения тонких участков, пригодных для электронно-микроскопического анализа. Анализ микроструктуры после КГД проводили на середине радиуса диска.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса с использованием микротвердомера Duramin 5 при нагрузке на индентор 200 г. Среднее значение микротвердости вычисляли по измерениям, проведенным на середине радиуса диска. Для анали-

за однородности структуры стали после КГД также проводили измерение микротвердости вдоль диаметра образцов.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (с монохроматором).

В исходном состоянии сталь X18AG23Ф3 имеет структуру преимущественно аустенита (рис. 1) со средним размером зерна 100 мкм. Параметр решетки аустенита до деформации составляет 0,3638 нм, что свидетельствует о высокой концентрации атомов азота и углерода в

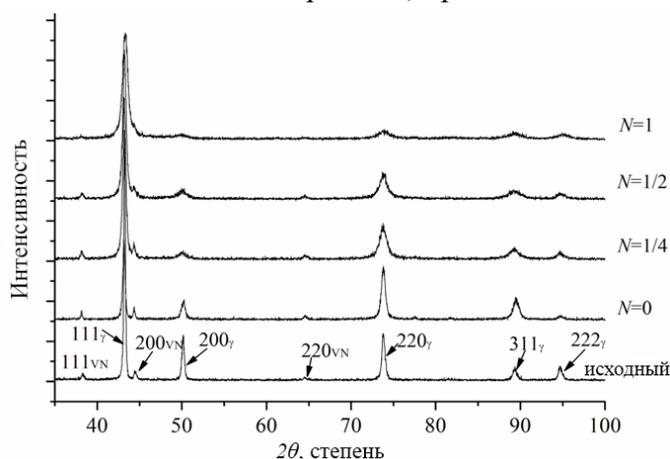


Рисунок 1 - Рентгенограммы для стали X18AG23Ф3 в исходном состоянии, после осадки (N = 0) и кручения на разное количество оборотов (N = 1/4, N = 1/2, N = 1)

твердом растворе после закалки. Наряду с аустенитом наблюдали крупные частицы кубической формы с длиной грани 5 мкм (рис. 2а), а на электронно-микроскопических изображениях – сферические частицы диаметром 20-30 нм и 100-150 нм (рис 2б). На рентгенограмме, соответствующей исходному состоянию стали, также наблюдали рефлексы, отличные от аустенитной фазы, с межплоскостными расстояниями, соответствующими частицам VM (M=N, C) и параметром решетки 0,41 нм (рис. 1). Методом магнитофазового анализа установлено присутствие небольшой доли  $\alpha$ -железа в структуре стали.

После осадки и кручения на один полный оборот происходит фрагментация структуры, наблюдается уширение рентгеновских линий и формирование текстуры в аустените – преобладание плоскостей типа  $\{111\}$  в плоскости наковален (рис. 1). Несмотря на значительное уширение линий после одного оборота кручением, на рентгенограмме по-прежнему можно выделить отражения, соответствующие частицам и  $\alpha$ -фазе, но их параметры сложно определить из-за размытия линий и их низкой интенсивности (рис. 1). После деформации параметр решетки аустенита изменяется в пределах ошибки измерения, это свидетельствует о том, что концентрация атомов внедрения (азота и углерода) в твердом растворе остается неизменной при деформации кручением под давлением. Скалярная плотность дислокаций ( $\rho$ ), определенная на основе анализа уширения рентгеновских линий, возрастает от  $4 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  после осадки до  $2 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$  после кручения на один оборот. Таким образом, накопление дислокаций является одним из механизмов, ответственных за деформацию и фрагментацию структуры и упрочнение стали при КГД.

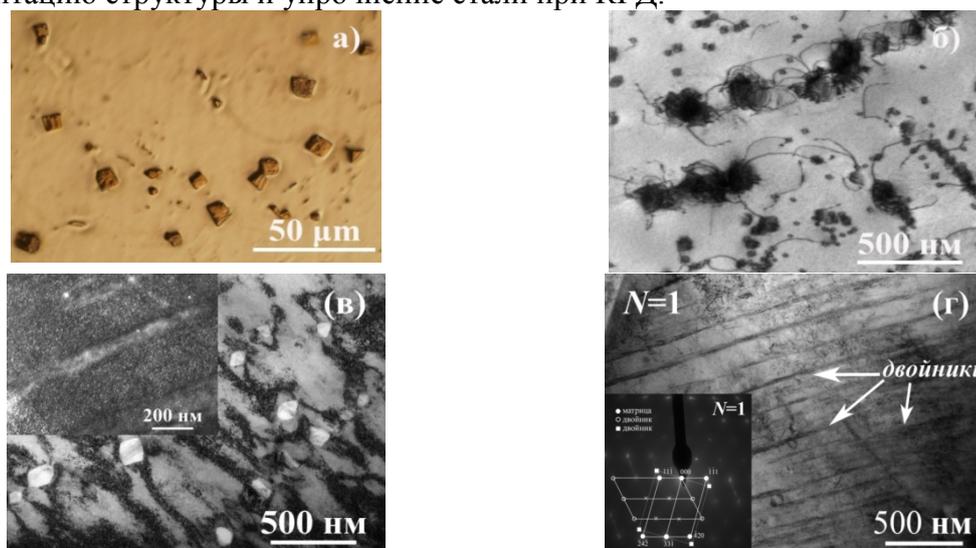


Рисунок 2. Металлографическое (а) и электронно-микроскопические (б - г) изображения структуры стали X18AG23F3 в исходном состоянии (а, б) и после КГД на один оборот (в, г). Вклейка на (в) – темнопольное изображение в рефлексе нитрида ванадия (VN)

Типичные электронно-микроскопические изображения структуры стали X18AG23F3 в деформированном состоянии представлены на рисунке 2 в, г. После осадки и кручения на один оборот в структуре стали наблюдается высокая плотность дислокаций, микрополос локализованной деформации (ширина  $\sim 100$  нм) и

двойников (рис. 2 г) с толщиной пластин в десятки нанометров. С увеличением степени деформации число локализованных полос увеличивается. Микродифракционные картины для областей структуры, которые содержат высокую плотность двойниковых границ, близки к точечным – содержат практически неразмытые матричные отражения, рефлексы, возникающие из-за двойного отражения, и тяжи, обусловленные формированием тонких двойниковых пластин. Наряду с двойникованием на таких участках наблюдали отражения, межплоскостные расстояния для которых соответствовали  $\epsilon$ -мартенситу и аустениту. Помимо отражений от аустенита и  $\epsilon$ -мартенсита наблюдали точечные микродифракционные картины от частиц на основе ванадия, размер которых составлял 100-150 нм. После одного оборота кручением на темнопольных изображениях наблюдали контраст (рис. 2 в, вклейка) от частиц размером 5 нм в теле зерен, которые также могут давать весомый вклад в упрочнение стали. Таких частиц не наблюдали в исходном состоянии, после осадки ( $N=0$ ), а также после кручения в четверть ( $N=1/4$ ) и в половину оборота ( $N=1/2$ ), то есть их появление обусловлено интенсивной пластической деформацией. Мелкодисперсная фаза, вероятно, возникла из-за растворения частиц – нитридов и карбидов, которые в исходном состоянии имели размер 20-30 нм (рис. 2 б).

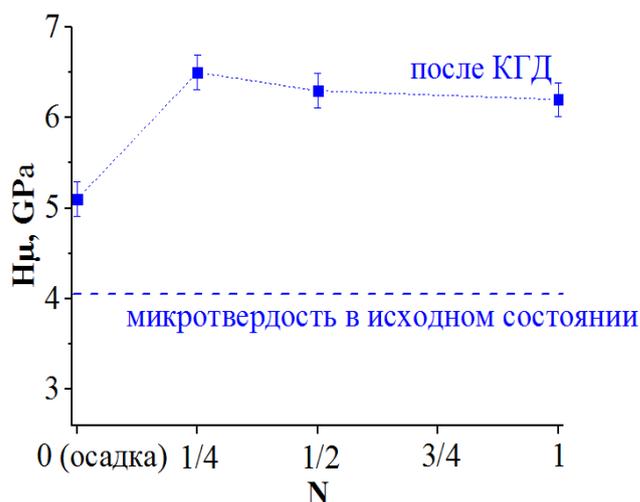


Рисунок 3 - Распределение значений микротвердости для стали X18AG23F3 в исходном состоянии и после КГД на разное количество оборотов (значения на середине радиуса дисков)

сделать следующие выводы:

- в результате деформации микротвердость стали возрастает от 4,1 ГПа в исходном состоянии до 5,1 ГПа после осадки и 6,2 ГПа после кручения на один оборот (на середине радиуса дисков). Распределение микротвердости по диаметру дисков остается квазиоднородным после пластической деформации, и степень однородности увеличивается с ростом степени деформации.

- уровень твердорастворного упрочнения в стали сохраняется высоким после деформационных обработок, при этом основными механизмами, определяющими фрагментацию структуры и деформационное упрочнение стали, являются скольжение, двойникование,  $\gamma$ - $\epsilon$ -фазовое превращение, образование полос локализованной деформации и дисперсионное твердение. Активное развитие механического двой-

Микротвердость стали возрастает с ростом степени пластической деформации от 4,1 ГПа в исходном состоянии до 5,1 ГПа после осадки, до 6,5 ГПа после  $N=1/4$ , до 6,3 ГПа после  $N=1/2$  и до 6,2 ГПа после кручения на один оборот (рисунок 3). Таким образом, микротвердость стали возросла в 1,5 раза после кручения на один оборот по сравнению с исходным состоянием.

На основе анализа данных по деформационному упрочнению аустенитной высокоазотистой стали X18AG23F3 при осадке и кручении под высоким давлением (6 ГПа) при комнатной температуре можно

нирования способствует деформационному упрочнению за счет создания высокой плотности высокоугловых специальных границ (двойниковых) и препятствует формированию разориентированной зеренно-субзеренной структуры с границами общего типа и, таким образом, способствует однородности структуры и микротвердости по образцу.

#### Список литературы

1. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. Prog. Mater. Sci. 45, 103 (2000).
2. A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Prog. in Mat. Sci. 53, 893 (2008).
3. V. Gavriljuk, H. Berns. High nitrogen steels. New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (1999) 378 p.
4. T.-H. Lee, C.-S. Oh, S.-J. Kim, S. Takaki. Deformation twinning in high-nitrogen austenitic stainless steel. Acta Mater. 55 (2007) 3649–3662.

### ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ НАГРУЖЕНИЯ

А.Д. ПШЕНИЧНЫЙ<sup>1,2</sup>, Н.Л. САВЧЕНКО<sup>1,2,3</sup>, Т.Ю. САБЛИНА<sup>1</sup>, И.Н. СЕВОСТЬЯНОВА<sup>1</sup>,  
С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [sevir@ispms.tsc.ru](mailto:sevir@ispms.tsc.ru); [adpshenichny@gmail.com](mailto:adpshenichny@gmail.com)

### DEFORMATION AND FRACTURE OF POROUS CERAMICS FROM ALUMINUM OXIDE DIFFERENT SCHEMES OF LOADING

A.D. PSHENICHNIY<sup>1,2</sup>, N.L. SAVSHENKO<sup>1,2,3</sup>, T.Y. SABLINA<sup>1</sup>, I.N. SEVOSTYANOVA<sup>1</sup>,  
S.N. KULKOV<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science

<sup>2</sup>Tomsk State University

<sup>3</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: [sevir@ispms.tsc.ru](mailto:sevir@ispms.tsc.ru); [adpshenichny@gmail.com](mailto:adpshenichny@gmail.com)

**Annotation.** This work investigates the behavior of porous alumina (within the porosity range of 18% to 70%) ceramics when subjected to deformation by compression and shearing. The analysis of strain-deformation curves showed that there was a transition from a typically brittle state for relatively dense ceramics, to a pseudo-plastic one with a high rate of porosity. The values of the effective elasticity modulus, effective shear modulus and Poisson's ratio decrease with an increase in volume in the pore space of ceramics, which correlates with the appearance of plural cracking during the deformation of ceramics with a high level of porosity.

**Введение.** Высокопористые керамики находят широкое применение в различных областях техники и медицине, в частности в качестве заменителей костной ткани. Известно, что увеличение пористости хрупких материалов ведет к деградации их прочностных и упругих характеристик, таких как предел прочности при сжатии, модуль Юнга, модуль сдвига [1]. Исследование эволюции повреждений в объеме пористого хрупкого материала на разных масштабных уровнях и последующего

разрушения представляет значительный интерес с точки зрения иерархии структур деформации и разрушения в хрупких материалах [2].

Объектом изучения в настоящей работе является пористая керамика  $Al_2O_3$ , с объемом порового пространства от 10 до 70%. Такой высокий уровень пористости в материале достигается за счет использования в качестве исходного материала порошка  $Al_2O_3$  в виде микронных полых сфер с наноразмерным размером стенок.

Цель настоящей работы – изучение взаимосвязи между такими параметрами как пористость, предел прочности при сжатии, эффективными модулями Юнга, сдвига, измеренными в процессе механического нагружения при сжатии и сдвиге, и структурами разрушения и деформации в объеме керамики из оксида алюминия.

**Материалы и методика проведения исследований.** Керамику  $Al_2O_3$  с разным значением пористости (10-70%) изготавливали из порошков  $Al_2O_3$ , полученных методом плазмохимического синтеза. Спекание керамических образцов осуществляли на воздухе в диапазоне температур от 1000 до 1650°C с изотермической выдержкой 1 час. Плотность спеченных образцов измеряли геометрическим методом. Структуру образцов после спекания изучали методами оптической металлографии.

Образцы подвергали механическим испытаниям на сжатие и сдвиг на универсальной испытательной машине Instron- 1185 с записью кривой нагружения на диаграмную ленту, скорость нагружения  $(2 - 3) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Эффективные модули упругости и сдвига определяли как тангенс угла наклона касательной к прямолинейному участку кривой зависимости « $\sigma - \varepsilon$ ». Для определения коэффициента Пуассона керамики ультразвуковым методом измеряли скорости прохождения в ней продольной и поперечной звуковых волн с использованием ультразвукового дефектоскопа на фазированной антенной решётке. Коэффициент Пуассона ( $\mu$ ), модуль Юнга ( $E$ ) и модуль сдвига ( $G$ ) вычисляли по следующим формулам:

$$\mu = \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{2 \times (V_L^2 - V_T^2)} \quad (1)$$

$$E = V_L^2 \times \rho \quad (2)$$

$$G = \frac{E}{2(\mu + 1)} \quad (3)$$

где  $V_L$ - скорость продольной волны,  $V_T$ - скорость поперечной волны,  $\rho$ - плотность материала.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Анализ кривых «напряжение-деформация» показал, что имеет место переход от типично хрупкого разрушения для относительно плотных образцов до псевдо-пластичного при высоком уровне пористости. При этом вид кривых « $\sigma - \varepsilon$ » и характер разрушения образцов зависит от объёма порового пространства. В керамике  $Al_2O_3$  с пористостью 10-30 % деформационные кривые представляют собой линейные зависимости, вплоть до множественного разрушения материала, (рисунок 1а, кривая 1). Увеличение пористости более 30% приводит к отклонению от линейности перед разрушением (рисунок 1а, кривые 2,3).

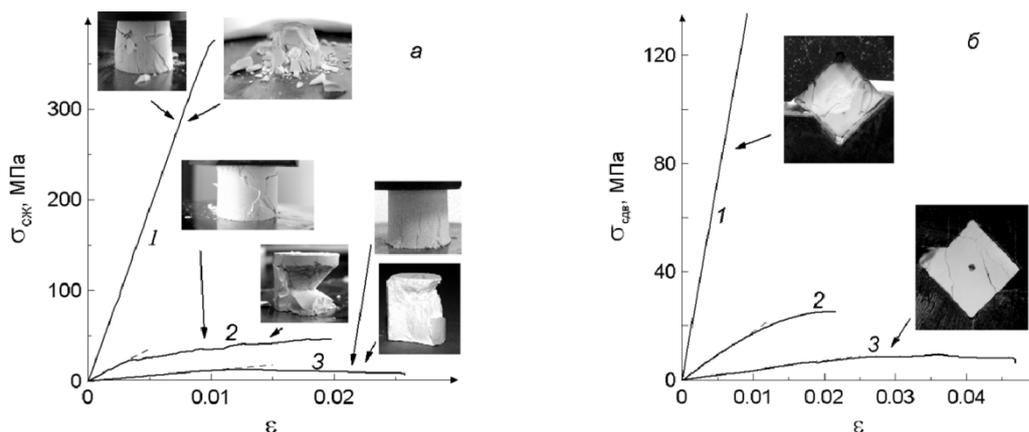


Рисунок 1 – Диаграммы “напряжение – деформация” и макрофотографии образцов  $Al_2O_3$ , полученные после испытаний: (а) на сжатие для  $Al_2O_3$  с пористостью: 20% (кривая 1), 50% (кривая 2) и 65 % (кривая 3); (б) на сдвиг для  $Al_2O_3$  с пористостью: 20% (кривая 1), 50% (кривая 2), 70 % (кривая 3).

При испытаниях образцов с пористостью менее 30% на сдвиг в структуре появлялись магистральные трещины, расположенные под углом  $45^\circ$  к направлению приложенной нагрузки (рисунок 1,б). В образцах с пористостью выше 30 % процесс деформации не сопровождался появлением явно выраженной магистральной трещины вплоть до стадии окончательного разрушения.

В исследуемых интервалах пористости значения предела прочности при сжатии (рисунок 2,а), предела прочности при сдвиге (рисунок 2,б) а так же эффективные модули упругости и сдвига (рисунок 2,в) керамики уменьшаются с увеличением пористости. Как видно из рисунка 2,в с увеличением пористости происходит сближение абсолютных значений эффективных модулей упругости и сдвига, что говорит об уменьшении их значений.

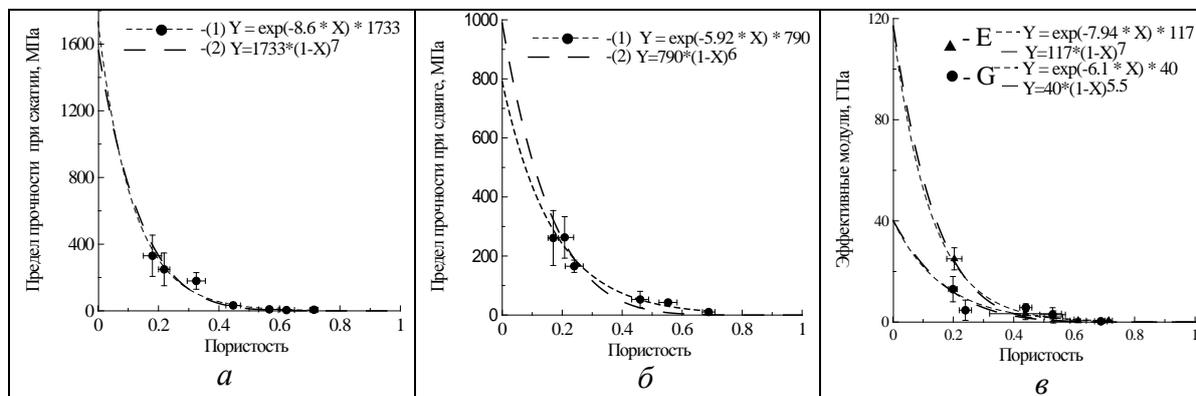


Рисунок 2 – Зависимость значений: (а) предела прочности при сжатии, (б) предела прочности при сдвиге, (в) эффективных модулей упругости (1) и сдвига (2) от объема порового пространства керамики из оксида алюминия

Определение коэффициента Пуассона посредством измерения скоростей звуковых волн показало, что с ростом объема порового пространства с 10 до 40% значения коэффициента Пуассона керамики уменьшаются с 0.23 до 0.15, рисунок 3,а. Значения модулей упругости и сдвига, рассчитанные в соответствии с формулами (2) и (3) так же как и значения эффективных модулей, измеренных при механических испытаниях, уменьшаются с ростом пористости (рисунок 3,б,в).

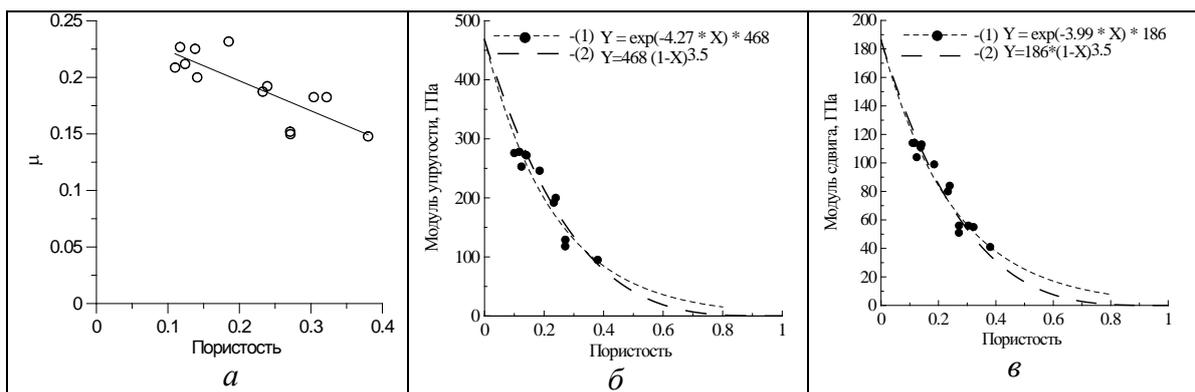


Рисунок 3 – Зависимость значений: (а) коэффициента Пуассона, (б) модуля упругости и (в) модуля сдвига, определенных с помощью ультразвукового метода, от объема порового пространства керамики  $Al_2O_3$

С увеличением объема пор в образцах керамики при испытаниях на сжатие изменяется характер накопленной деформации. Это приводит к смене схемы макроразрушения таким образом, что объем конусообразных зон разрушения по отношению ко всему образцу уменьшается, при этом трещины, приводящие к зарождению подобных зон, начинают распространяться не из углов образца, как обычно происходит в случае низкопористого материала, а в его объеме, в местах наибольшего скопления микротрещин. Схематичные изображение формирования зон разрушения и векторов действующих при сжатии сил для пористой керамики демонстрирующей хрупкое и квазипластичное поведение представлено на рисунке 4. Как следует из рассмотрения разложения векторов действующих сил при испытаниях на сжатие, рисунок 4,б,г, сила  $F_n$  действует по нормали к приложенной нагрузке, а сила  $F_{тр}$  пытается скомпенсировать силу, растягивающую образец при сжатии и направленную перпендикулярно  $F_n$ . При таком рассмотрении появление на боковых сторонах высокопористых образцов множества трещин, направленных преимущественно параллельно оси нагрузки обусловлено процессами обособления областей материала на периферии цилиндрического образца, на которые действуют в основном сила  $F_n$  (рисунок 4,г).

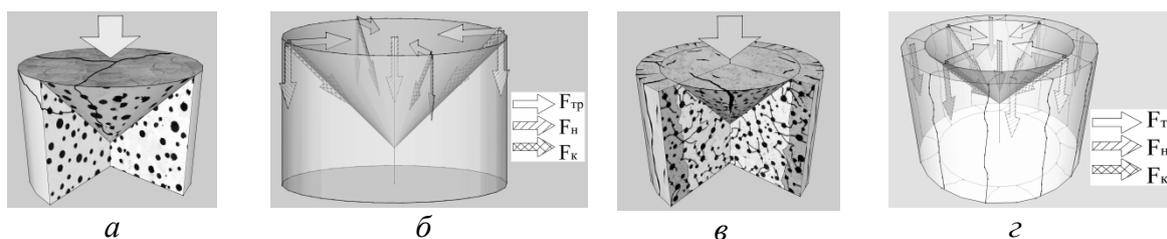


Рисунок 4 – Схематичные изображения формирования зон разрушения (а,в) и векторов действующих при сжатии сил (б,г) для пористой керамики демонстрирующей хрупкое (а,б) и квазипластичное (в,г) поведение

**Заключение.** Анализ кривых “напряжение-деформация” пористой керамики из оксида алюминия показал, что при деформации сжатием и сдвигом имеет место переход от типично хрупкого разрушения для относительно плотной керамики до псевдо-пластичного при её высоком уровне пористости, вследствие появления микротрещин при нагружении.

Значения предела прочности при сжатии, эффективных модулей упругости и сдвига, измеренных при сжатии, а также значения коэффициента Пуассона, измеренные неразрушающим ультразвуковым методом, уменьшаются с увеличением объёма порового пространства керамики  $Al_2O_3$ .

Показано, что с ростом пористости в керамике  $Al_2O_3$ , несмотря на проявление эффектов квазипластичности за счет возникающих множественных микротрещин, растет сопротивление сдвиговым напряжениям.

#### Список литературы

1. Ren F., Case E.D., Morrison A., Tafesse M., Baumann M.J. Baumann Resonant ultrasound spectroscopy measurement of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio as a function of porosity for alumina and hydroxyapatite //Philosophical Magazine. -2009. -V. 89. -Т.14. -Р. 1163–1182.
2. Стефанов Ю.П. Режимы дилатансии и уплотнения развития деформации в зонах локализованного сдвига // Физ. мезомех. – 2010. - Спец выпуск 13. - С.44-52.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МОН, соглашение №14.607.21.0069 - RFMEFI60714X0069.*

### ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ КРУПНОГАБАРИТНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

*Д.В. НОНЯК<sup>1,2</sup>, А.А. БЕРДЫЧЕНКО<sup>2</sup>, О.Л. ПЕРВУХИНА<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

<sup>2</sup>Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова

E-mail: [nonyak@bk.ru](mailto:nonyak@bk.ru)

### PECULIARITIES OF BOND FORMATION AT EXPLOSIVE WELDING OF LARGE BIMETALLIC BILLETS

*D.V NONYAK<sup>1,2</sup>, A.A BERDYCHENKO<sup>2</sup>, O.L PERVUKHINA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS

<sup>2</sup>Polzunov Altai state technical university

E-mail: [nonyak@bk.ru](mailto:nonyak@bk.ru)

*Annotation. In this article, we present the results of a research of molten zones obtained in the course of explosive welding in the area of the connection of large bimetallic billet.*

Сварка взрывом является универсальным способ изготовления биметаллических заготовок. Эта технология позволяет получать изделия с высокой прочностью соединения слоёв биметалла в различном сочетании с сохранением их свойств например, коррозионной стойкости. Метод сварки взрывом нашел применение при плакировании стали алюминием, титаном, цирконием, никелевыми сплавами и нержавеющей стали. Расширение области применения сварки взрывом в энергетической, атомной и химической промышленности требует повышения качества получаемых с её помощью сварных соединений. Особую актуальность вопрос каче-

ства приобретает при увеличении размера плакируемых изделий, так как с ростом площади плакирования наблюдается изменение свойств сварного соединения [1].

Целью настоящей работы является исследование изменения структуры и химического состава локальных участков оплавленного металла, образующихся при получении сваркой взрывом длинномерного биметаллического листа 09Г2С + 08Х18Н10Т, по мере удаления начала процесса сварки.

Объектом исследования являлся лист биметалла габаритами 29(24+5)×2000×12900 мм. Плакирование проводили по параллельной схеме сварки при скорости детонации 2450 м/с. Для исследования структуры сварного соединения была произведена вырезка образцов на разных расстояниях от начала процесса сварки. Изучение микроструктуры осуществлялось методами оптической и электронной микроскопии.

При изучении структуры соединения сварного шва было обнаружено, что соединение имеет волнообразный характер с примерно одинаковыми параметрами волны и отдельными литыми включениями вплоть до удаления от начала процесса сварки на 8000 мм (рисунок 1, а). С дальнейшим удалением от точки инициирования наблюдается увеличение площади литых включений, которые сливаются в сплошную прослойку оплавленного металла в зоне соединения (рисунок 1, б). Подобное явление наблюдается при сварке соединения титан + титан, но гораздо раньше, на удалении от начала процесса сварки порядка 1000–1200 мм [2]. Возникновение такой прослойки зачастую приводит к ухудшению прочностных свойств соединения, расслоению зоны соединения после сварки взрывом, а при сварке титана даже к разрушению плакирующего слоя [1, 3].

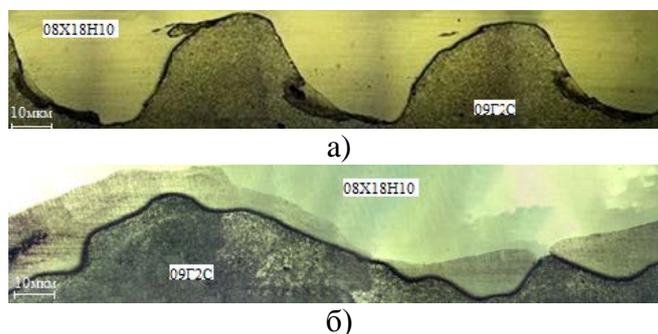


Рисунок 1 – Микроструктура зоны соединения биметаллического листа 09Г2С+08Х18Н10Т на разных расстояниях от начала процесса сварки (×100): а) 1000 мм; б) 9000 мм

В литых зонах соединения биметалла 09Г2С+08Х18Н10Т были обнаружены газовые поры (рисунок 2, а) и усадочные трещины (рисунок 2, б). Трещины и поры в литых включениях не выходят за их пределы. Основная причина образования трещин – быстрая кристаллизация литых включений в замкнутом объеме. Образование пор связано с выделением при кристаллизации расплавов газа, растворённого в них в процессе образования сварного соединения в результате взаимодействия расплавов с атмосферой в сварочном зазоре. Величина этих дефектов и характер распределения определяются размерами литого включения, которые увеличиваются с удалением от начала процесса сварки.



Рисунок 2 – Дефекты в литой зоне соединения ( $\times 100$ ): а) газовая пора; б) усадочные трещины

В результате анализа химического состава установлено, что по содержанию хрома, никеля, кремния, титана и марганца литые включения соответствуют химическому составу стали 08X18H10T (табл. № 1).

Таблица 1 – Химический состав %

	Si	Cr	Mn	Ni	Ti
Прослойка оплавленного металла	$0,75 \pm 0,10$	$9,05 \pm 1,40$	$1,40 \pm 0,20$	$4,00 \pm 0,60$	$0,15 \pm 0,020$

На рисунке 3 показано распределение никеля, хрома и железа на границе исследованного сварного соединения со сплошной прослойкой расплава.

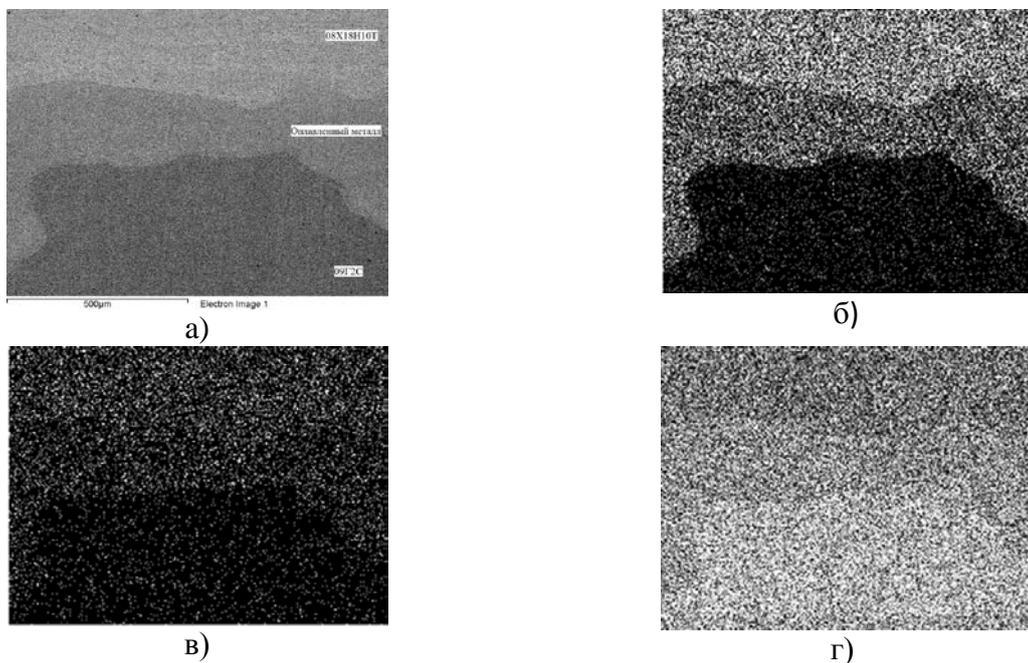


Рисунок 3 – Распределение химических элементов, полученное на растровом сканирующем электронном микроскопе: а) исследуемое место соединения; б) распределение Cr; в) распределение Ni; г) распределение Fe

В результате проведённых исследований был выявлен рост усреднённой толщины оплавленного металла  $\delta_{пл}$  с удалением от начала процесса сварки  $L$  (рисунок 4). Усреднённую толщину оплавленного металла оценивали, как отношение суммы площади литых включений в плоскости исследуемого образца к длине шлифа.

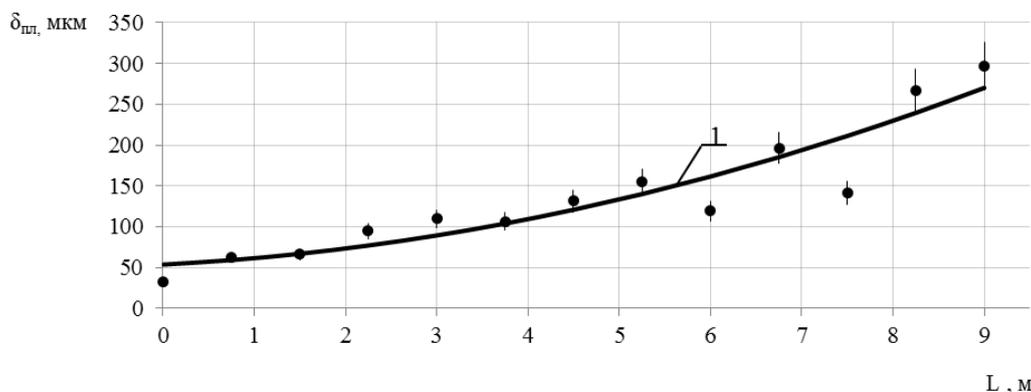


Рисунок 4 – Изменение усреднённой толщины слоя оплавленного металла  $\delta_{пл}$  с удалением от начала процесса сварки  $L$ , зарегистрированное на листе биметалла 09Г2С+08Х18Н10Т, где 1 – квадратичное приближение экспериментальной средней толщины слоя оплавленного металла по методу наименьших квадратов

Увеличение количества оплавленного металла свидетельствует о росте энергии, затрачиваемой на образование сварного соединения. Следовательно, с удалением от начала процесса сварки в области образования соединения начинает действовать какой-то источник энергии, зависящий от длины сварки. Таким источником, по мнению ряда авторов [1, 3, 4], является ударно-сжатый газ, движущийся по сварочному зазору впереди точки контакта, который может увеличивать сварочный зазор, что влечёт за собой увеличение скорости соударения свариваемых пластин [4], и прогревать поверхности пластин до соударения [3, 4].

Ранее считалось, что изменение структуры сварного соединения, приводящее к снижению его свойств при плакировании крупногабаритных листов, наблюдается только при плакировании титаном. Однако проведённые исследования показали, что аналогичные изменения структуры соединения происходят и при плакировании нержавеющей стали с той разницей, что критические изменения происходят на гораздо большем удалении от начала процесса сварки.

#### **Выводы:**

1. При плакировании крупногабаритных листов стали с удалением от начала процесса сварки происходит рост параметров волн сварного соединения, увеличение размеров оплавленных участков и газовых пор в них. На расстоянии порядка 8000 мм от начала процесса оплавленные участки сливаются в сплошную прослойку. Эти изменения структуры сварного соединения, аналогичны изменениям, наблюдаемым при плакировании титаном, с той разницей, что критические изменения (образование сплошной литой прослойки) наступают на гораздо большем удалении от начала процесса сварки.
2. Литые включения состоят из хрома, никеля, кремния, титана, марганца, что близко к химическому составу плакирующего слоя стали.

### Список литературы

1. Кудинов, В. М. Сварка взрывом в металлургии / В. М. Кудинов, А. Я. Коротеев. – М.: Металлургия, 1978 – 165 с.
2. Бердыченко А. А. Теоретические основы технологии сварки взрывом в среде защитных газов / А. А. Бердыченко, Л. Б. Первухин // Сварка взрывом и свойства сварных соединений. Межвузовский сборник научных трудов / ВолГТУ, Волгоград–2002 – с. 134–151.
3. Бердыченко. А. А. Трудности сварки взрывом крупногабаритных листов биметалла с плакирующим слоем из титана и пути их преодоления / А. А. Бердыченко, Л. Б. Первухин // Ползуновский альманах. № 3, 2008. – С. 25–27.
4. Sil'chenko T.Sh. Infringement of collision geometry during explosive cladding of long-sized plates / T.Sh.Sil'chenko, S.V. Kuz'min, V.I. Lysak, and Yu.G. Dolgii // Shock-Assisted Synthesis and Modification of Materials / Edited by A.A. Deribas and Yu.B. Scheck – Moscow. – 2006 – P. 116-117.

### МИКРОМЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СЛОИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT6 ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

*Н.С. СУРИКОВА<sup>1</sup>, Э.В. МАНЖИНА<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### MICROMECHANISMS OF DEFORMATION AND FRACTURE IN A LAYERED VT6-BASED MATERIAL UNDER SHOCK LOADING

*N.S. SURIKOVA<sup>1</sup>, E.V. MANZHINA<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University

**Annotation.** The paper studies the phase composition, microstructure, and mechanisms of plastic deformation and fracture under shock loading in a layered material obtained by pressure welding of VT6 titanium alloy sheets. Under shock loading at 20 and 196 °C, the material is delaminated into sheet piles and this changes their fracture rate. At fracture surfaces, the initial crystal structure experiences structural phase decomposition resulting in dynamic rotations. In crystalline sublayers of the fracture surfaces and delamination, the material is fragmented. The effects are more pronounced at T = -196 °C.

**Keywords:** layered material, titanium alloy, shock loading at 20 and –196 °C, structural decomposition at fracture surfaces, fragmentation in sublayers.

### Введение

Ударная вязкость слоистого материала зависит как от микромеханизмов деформации и разрушения непосредственно пластин титанового сплава, так и от микромеханизмов деформации и разрушения материала в областях твердофазного соединения. Поэтому данная статья является продолжением исследований, начатых в работе [1] и нацелена на изучение структурно-фазовых превращений в зонах разрушений слоистого материала из сплава VT6 после ударной деформации и их зависимости от температуры.

### Материал и методики эксперимента

Исследования проводили на слоистом материале, полученном в [1] сваркой под давлением тринадцати листовых заготовок сплава ВТ6 промышленного проката с размерами 220x 105x 0.8 мм при температуре 750 °С. До сборки в пакет поверхности соединяемых листовых заготовок механически полировали на войлочном круге с использованием пасты ГОИ до шероховатости  $R_a = 0.4$  мкм, затем промывали в химически чистом ацетоне. Заготовки укладывали в пакет, так чтобы угол между направлениями прокатки в соседних листах составлял 90°. Нагрев, выдержку под давлением и охлаждение пакета осуществляли в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Па.

На ударный изгиб испытывали слоистые образцы стандартных размеров 10x 10x 15 мм по ГОСТ 9454-78. Геометрия нагружения образцов соответствовала образцам с «тормозящим» трещину расположением поверхностей раздела слоев. Величина пористости в зоне твердофазного соединения  $L_p$  была большой и составляла 0.32.

Испытания на ударный изгиб проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота на маятниковом копре Tinius Olsen IT542M с записью диаграммы ударного нагружения в координатах «усилие - перемещение» [1]. Внешний вид образцов, разрушенных в результате ударного изгиба, приведен на рисунок 1.



Рисунок 1 – Внешний вид слоистых образцов из сплава ВТ6 с относительной протяженностью пор 0.32, деформированных ударным нагружением при 20<sup>0</sup> С (а) и –196<sup>0</sup> С (б)

Исследование микроструктуры и фазового состава сплава выполняли на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и рентгеновской установке ДРОН-7.

Фольги для электронной микроскопии готовили методом струйной полировки на модифицированном приборе ПТФ. Использовали охлажденный электролит состава 95 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 15 %  $\text{HClO}_4$  при напряжении на электродах 75 В. Микромеханизмы разрушения исследовали на сканирующем растровом микроскопе Philips SEM 515. В работе с помощью оптического интерферометра белого света New View 6300 по профилю поверхности излома непосредственно под надрезом количественно оценивали величину шероховатости изломов. Рассчитывали универсальную наиболее часто используемую характеристику шероховатости  $R_a$  по формуле

$$R_a = 1/l \int_0^l |y(x)| dx \quad (1)$$

где  $y(x)$  — функция, описывающая профиль рельефа на базовой длине

### Результаты исследования и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг показали (рисунок 2), что микроструктура листов сплава ВТ6 после сварки пакета состоит в основном из зерен  $\alpha$ -фазы глобулярной формы со средним размером  $\sim 3,5$  мкм, окружен-

ных межкристаллитными прослойками  $\beta$ -фазы. На рисунке 2 *в* в темнопольном изображении, полученном в рефлексе  $110_{\beta}$ , показаны межкристаллитные прослойки  $\beta$ -фазы в зернах А и С. В редких случаях более тонкие прослойки  $\beta$ -фазы присутствовали внутри зерен  $\alpha$ -фазы. Содержание остаточной нестабильной  $\beta$ -фазы в сплаве после сварки пакета составляло примерно 7 % от общего объема материала. В отдельных зернах  $\alpha$ -фазы (рисунке 2 *г*) наблюдалась достаточно высокая плотность дислокаций  $\rho \sim 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , что может свидетельствовать о протекании высокотемпературной пластической деформации в благоприятно ориентированных относительно внешне приложенного напряжения зернах при сварке пакета. На контурах экстинкции видна рябь (области предвыделения), а иногда мелкие частички выделившейся фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$ -фазы), что свидетельствует о спинодальном распаде однородного твердого раствора зерен  $\alpha$ -фазы [2, 3].

Для изучения влияния ударного нагружения на структуру и разрушение слоистого титанового материала из деформированных образцов вырезали фольги двух типов: параллельно поверхности разрушения и параллельно поверхности твердофазного соединения в зоне расслоения листовых заготовок (см. рисунок 1).

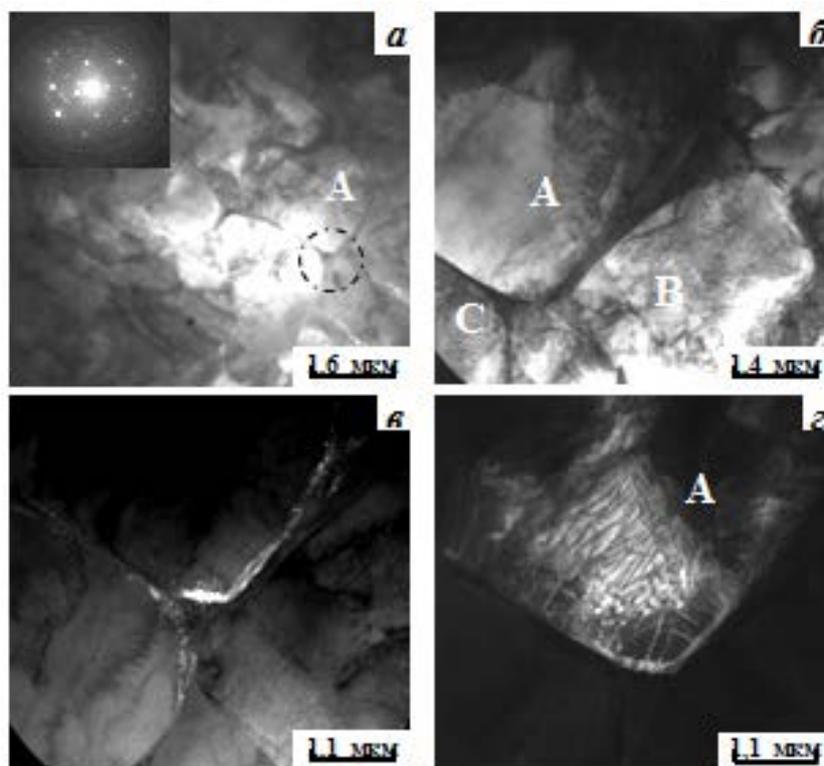


Рисунок 2 – Структура листовой заготовки титанового сплава после сварки, продольное сечение. *а*, *б* – светлопольные изображения, буквами А, В, С обозначены отдельные зерна, дифракция со стыка трех зерен (область очерченная пунктирным кругом); *в* – темнопольное изображение в рефлексе типа  $110_{\beta}$  фазы Тi, светятся области  $\beta$ -фазы; *г* – темнопольное изображение в рефлексе типа  $100_{\alpha}$  фазы

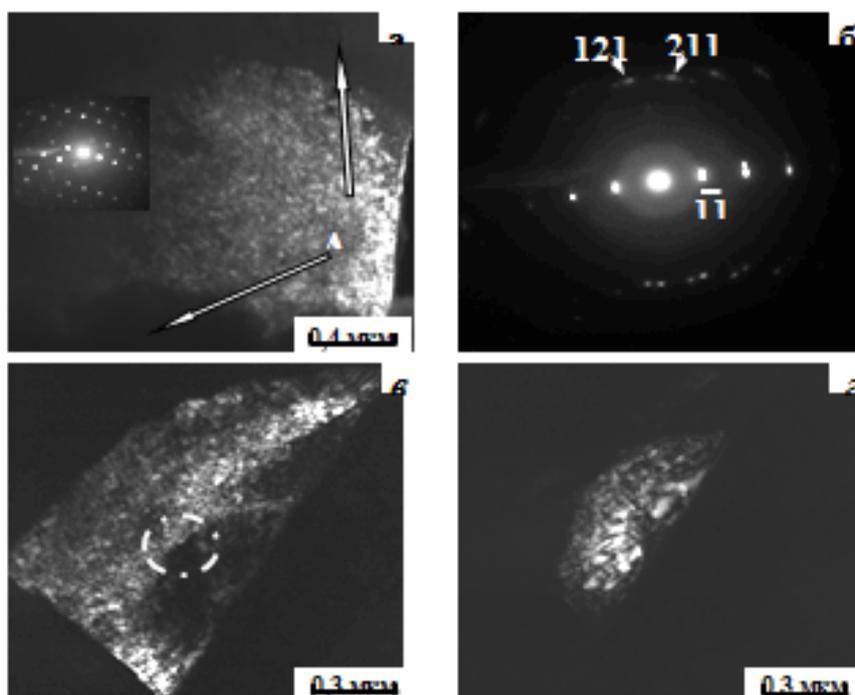


Рисунок 3 – *а* – Деформационная структура в пластине титанового сплава под поверхностью расслоя, темнопольное изображение. Буквой А обозначены границы окисной пленки; *б* – микродифракция к рис. *в* и *г*, *с* участка, очерченного белой окружностью, наблюдаются две зоны [11-3]  $\alpha$ -фазы; *в*, *г* – темнопольные изображения в рефлексах  $1\bar{1}0$  от разных субзерен.

Из рисунка 1 видно, что вязкость образца, деформированного при комнатной температуре ( $KCU \sim 3.2$  МДж/м<sup>2</sup>), намного больше, чем вязкость образца, деформированного при температуре  $-196$  °С ( $KCU \sim 2.09$  МДж/м<sup>2</sup>). Поскольку при низкотемпературном ударе образец, состоящий из тринадцати листов, расслаивается на пять более мелких пакетов, а при  $20$  °С — только на три. При этом четыре мелких пакета листов при  $-196$  °С испытывают разрушение по схеме нормального отрыва, один пакет разрушается вязко. При  $20$  °С разрушение по схеме нормального отрыва происходит только в двух мелких пакетах, третий мелкий пакет деформируется пластически сильным изгибом без разрушения.

При электронно-микроскопическом исследовании зоны твердофазного соединения в листах, расслоившихся после удара при  $T = 20$ °С, оказалось, что на поверхностях листов титанового сплава присутствует слой окисной пленки, которая имеет периодические просветы, очевидно, в местах пор, существовавших на поверхности соединения (рисунок 3). Материал листа под порой (светящаяся область на рисунок 3, *а*) имеет высокую скалярную плотность дислокаций  $\rho \sim (1 \text{ } ^2) \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> и малоугловую субструктуру, разориентированную на углы до  $5^\circ$  (рисунок 3, *б-г*). Такая высокая плотность дислокаций обусловлена, вероятно, как дислокациями, осуществляющими пластическую деформацию внутри листовых заготовок при ударном изгибе и накопившимися в приграничной зоне, так и дислокациями несоответствия на межфазной границе «окисная пленка - лист титанового сплава». Ди-

фракционных картин, характерных для частиц фазы  $Ti_3Al$  ( $\alpha_2$ -фазы), здесь не наблюдалось.

Для анализа окисных слоев, образующихся на поверхностях листовых заготовок при сварке, с торцевой поверхности недеформированного слоистого образца, была снята рентгенограмма, приведенная на рисунке 4.

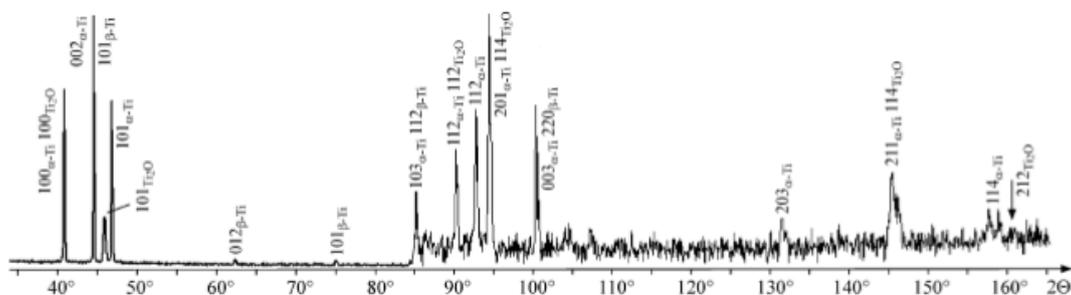


Рисунок 4 – Рентгенограмма с поперечного сечения слоистого образца из сплава ВТ6 до деформации ударным изгибом

Видно, что кроме максимумов, близких к отражениям ГПУ  $\alpha$ -фазы титана с параметрами решетки  $a=2,92 \text{ \AA}$  и  $c=4,67 \text{ \AA}$  и ОЦК  $\beta$ -фазы титана с параметром  $a=3,307 \text{ \AA}$ , присутствуют отражения от окисной ГПУ фазы  $Ti_2O$  с параметрами, близкими к  $a=2,959 \text{ \AA}$  и  $c=4,845 \text{ \AA}$ . Образование окисла  $Ti_2O$  обусловлено, очевидно, присутствием  $\alpha$ -стабилизаторов в сплаве титана [2] и давления, приложенного при сварке пакета. Соотношение интенсивностей рентгеновских пиков обеих фаз не совпадают с табличными, очевидно, из-за наличия текстуры в листовых заготовках сплава ВТ6.

Рентгенограмма, полученная с поверхности расслоения листовых заготовок после ударной деформации (поверхность твердофазного соединения), показала наличие только максимумов, близких к отражениям  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Однако при программном анализе рентгенограммы было установлено, что некоторые максимумы широкие и «стремятся разделиться на части». Поэтому авторы сделали предположение, что на отдельные максимумы  $\alpha$ -фазы накладываются максимумы от окисной пленки  $TiO_2$  (рутил), богатой кислородом, которая имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a=4,58 \text{ \AA}$  и  $c=2,95 \text{ \AA}$  [4]. Ряд межплоскостных расстояний в кристаллической решетке  $\alpha$ -фазы титанового сплава имеют значения близкие к межплоскостным расстояниям окисла  $TiO_2$ .

Анализируя приведенные результаты, можно сделать вывод, что в процессе сварки пакета на поверхности листовых заготовок из сплава ВТ6 формируются окисные пленки. Непосредственно к поверхности листов примыкает оксидный слой  $Ti_2O$ , а далее следует тонкий окисный слой богатый кислородом  $TiO_2$ . Разделение материала на слои при ударном нагружении происходит, фактически, в результате разрушения хрупких оксидных слоев, сформировавшихся на поверхности твердофазного соединения. Отсутствие интерметаллидных частиц  $Ti_3Al$  вблизи поверхности раздела листов, очевидно связано с тем, что титан расходуется на образование оксидных фаз.

Деформационную структуру листовых заготовок сплава ВТ6 после разрушения при ударном изгибе слоистых образцов исследовали на фольгах, вырезанных параллельно поверхностям разрушения листов в зонах предразрушения. На рисунке

5 показан пример структуры в зоне предразрушения слоистого материала при комнатной температуре.

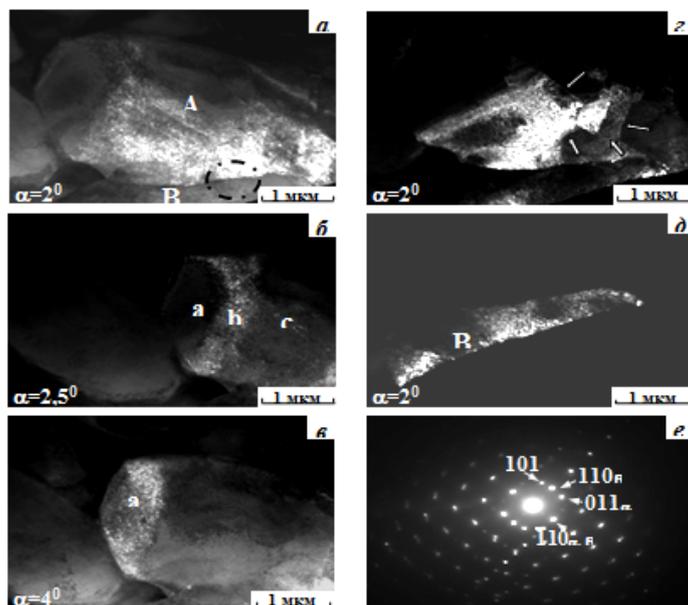


Рисунок 5 – Деформационная структура в зоне разрушения слоистого материала из титанового сплава ВТ6 после ударного изгиба при  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Темнопольные изображения в отражениях  $101$   $\alpha$ -фазы (а, б, в),  $011$   $\alpha$ -фазы (г) и  $110$   $\beta$ -фазы (д) при разных углах  $\alpha$  наклона фольги в гониометре электронного микроскопа. На микродифракции (е), полученной от очерченной области (рис. а), две зоны находятся в отражающем положении:  $[11\bar{1}]_{\alpha}$  зона  $\alpha$ -фазы и  $[001]_{\beta}$  зона  $\beta$ -фазы титана

На темнопольном изображении в отражении  $101_{\alpha\text{-Ti}}$  видно, что внутри зерна  $\alpha$ -фазы (А) наблюдается высокая плотность дислокаций  $\rho \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  (рисунке 5 б, в), непрерывные (рисунке 5 б, в) и дискретные (рисунке 5 г) разориентировки кристаллографических плоскостей. Малоугловые субграницы с углом разориентации до  $\sim 1^{\circ}$  градуса хорошо выявляются в рефлексе  $011_{\alpha\text{-Ti}}$  на рисунке 5 г (указаны белыми стрелками). В межкристаллитных прослойках  $\beta$ -фазы (область В на рисунке 5 д) также наблюдается дислокационное скольжение, хотя прочностные характеристики  $\beta$ -фазы выше (700-1200 МПа), чем  $\alpha$ -фазы (560-700 МПа) [3]. Очевидно, деформация в  $\alpha$ -зерне приводит к тому, что большое количество дислокаций скапливается на межфазной  $\alpha/\beta$  границе, увеличивая уровень внутренних локальных напряжений в этой зоне. Когда уровень суммарных напряжений (внешних и внутренних) превысит уровень критических напряжений для дислокационного скольжения в решетке  $\beta$ -фазы, начинается пластическая деформация межкристаллитных прослоек.

Это подтверждается анализом поведения контура экстинкции. На рисунке б показаны темнопольные изображения зерна  $\alpha$ -фазы в рефлексе  $1\bar{1}1_{\alpha}$  при разных углах наклона гониометра, можно различить также межкристаллитную прослойку  $\beta$ -фазы. В области, очерченной белой окружностью, контур, соответствующий от-

ражающим плоскостям  $(1\bar{1}1)$   $\alpha$ -фазы, сохраняет свое положение при наклоне фольги в интервале углов  $16 \div 20,54^\circ$ .

На всех изображениях (рисунок 5 и 6) вблизи контуров экстинкции можно видеть мелкие частицы  $\alpha_2$ -фазы размером до  $\sim 20$  нм, которые свидетельствуют о распаде  $\alpha$ -твердого раствора при комнатной температуре деформации.

Деформация слоистого материала при температуре  $-196^\circ\text{C}$  отличается тем, что низкая температура и деформация ударным изгибом инициирует фазовое  $\beta \rightarrow \alpha$  превращение и усиливает распад  $\alpha$ -фазы в листах сплава ВТ6. Об этом свидетельствует отсутствие межкристаллитных прослоек  $\beta$ -фазы вокруг  $\alpha$ -зерен и увеличение размера частиц фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}$  (в отдельных областях материала они достигали размера  $\sim 50$ - $150$  нм). Субзеренная структура характеризовалась большими (до  $\sim 5^\circ$ ) углами разориентации, чем субструктура, формирующаяся в процессе деформации при комнатной температуре.

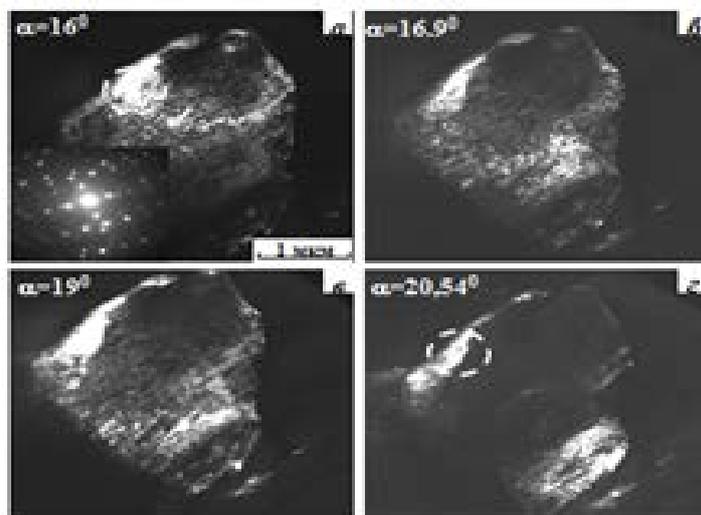


Рисунок 6 – Темнопольное изображение зерна в рефлексе 1-11  $\alpha$ -фазы при разных углах наклона фольги в гониометре, на дифракции присутствуют несколько зон рефлексов от двух соседних  $\alpha$ -зерен:  $[141]\alpha$ -фазы и  $[231]\alpha$ -фазы

В темном поле в рефлексе от частиц  $\alpha_2$ -фазы при разных углах наклона фольги можно видеть, что соседние области в  $\alpha$ -зерне разориентированы на углы  $\sim 2,5^\circ$ .

Это свидетельствует о том, что в условиях низкой подвижности дислокаций при криогенной температуре и высокой скорости деформации значительный вклад в пластическую деформацию связан с фрагментацией кристаллической структуры. Это хорошо согласуется с известными литературными данными, что в условиях больших пластических деформаций фрагментация материала является основным механизмом пластической деформации ОЦК- и ГЦК-металлов [5, 6].

Непосредственно в зонах разрушения листов ВТ6 при температуре  $-196^\circ\text{C}$  наблюдаются разные структурно-фазовые состояния: усиливается распад  $\alpha$ -твердого раствора с выделением частиц  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , формируются мартенситные  $\alpha'$  и  $\alpha''$ -фазы, появляются пластинчатые выделения интерметаллидной фазы  $\text{TiAl}_3$ , имеющей тетрагональную гранецентрированную решетку [7]. Пространственно-ориентированные выделения частиц  $\text{Ti}_3\text{Al}$   $\text{TiAl}_3$  могут быть связаны с распадом  $\alpha$ -

твёрдого раствора в полосах адиабатического сдвига, которые обычно развиваются при ударном нагружении [8].

### **Заключение**

Слоистый материал представляет собой многоуровневую иерархически организованную систему, в которой, кроме кристаллической 3D подсистемы пластин сплава ВТ6, важную роль играет планарная 2D подсистема, состоящая из поверхностей твердофазного соединения. Именно планарная подсистема контролирует микромеханизмы деформации и разрушения слоистого материала.

Влияние «гормозящего» трещину расположения поверхностей раздела слоев зависит от температуры деформации. При  $T_{\text{def}} = 20$  °С многослойный образец расслаивается на три мелких пакета, при этом один из них деформируется только пластически без разрушения. При  $T_{\text{def}} = 196$  °С образец расслаивается на пять мелких пакетов, которые все последовательно разрушаются. Это определяет более высокую жесткость напряженного состояния при разрушении, низкий коэффициент торможения трещины и, соответственно, более низкую ударную вязкость многослойных образцов при  $T_{\text{def}} = 196$  °С.

В кристаллических подслоях поверхностей разрушения и расслоения происходит фрагментация материала с дискретной разориентацией мезофрагментов. Возникают пространственно-ориентированные выделения микрочастиц  $Ti_3Al$  и  $TiAl_3$ , которые связываются со структурно-фазовым распадом сплава ВТ6 в полосах адиабатического сдвига.

### **Список литературы**

1. Саркеева А.А., Круглов А.А., Бородин Е.М. и др. Поведение при ударном нагружении слоистого материала из титанового сплава. //Физическая мезомеханика. – 2012. – Т. 15. – № 5. – С. 51-57.
2. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Пер. с немецкого. – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
3. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. Пер. с английского. – М.: Металлургия, 1988. – 223 с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Изд-во физико-математической литературы, 1961. – 863 с.
5. Коротаяев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсионное упрочнение тугоплавких металлов. – М.: Наука, 1989. – 208 с У.Д. Каллистер ,Д.Дж. Ретвич Материаловедение: От технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) – Спб.: Научные основы и технологии, 2011. – 896 с.
6. Быков В.А., Лихачев В.А., Никонов Ю.А., Сербина Л.Л., Шибалова Л.И. Фрагментирование и динамическая рекристаллизация в меди при больших и очень больших деформациях // ФММ. – 1987. – Т. 45 – №1. – С. 163–169.
7. Рыбин В. В. большие пластические деформации и разрушение металлов. - М.: Металлургия, 19Х6. 224 с.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗНОСА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИМЕЮЩИХ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫЕ Cu, BN**

*ВОЙЦИК В.Ф., КОНДРАТЮК А.А., ВИЦКЕ Р.Э.*  
Томский политехнический университет  
Институт физики высоких технологий  
E-mail: vvfsav@gmail.com

**COMPARATIVE ANALYSIS OF WEAR POLYMER COMPOSITES HAVING AS FILLER FINELY DISPERSED Cu, BN**

*VOYTSIK V.F., KONDRATUK A.A., VICKE R.E.*  
Tomsk Polytechnic University  
Institute of High Technologies  
E-mail: vvfsav@gmail.com

*Annotation:* fulfill technological regimes producing polymer based composites of UHMWPE with filler in the form of organic or inorganic dispersed particles. Investigate their mechanical characteristics.

**Введение**

В последние годы наметилась тенденция использования термопластичных полимеров в качестве матричного материала при создании композитов. К числу перспективных материалов в качестве термопластичных матриц относят сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) вследствие его высокой прочности, износо- и радиационной стойкости, возможности эксплуатации при низких температурах (до -200 °С) и других особых характеристик.

Композиционные материалы на полимерной основе с добавлением органических и неорганических наполнителей могут быть использованы для изготовления деталей с улучшенными физико-механическими характеристиками.

**Цель работы**

Исследовать влияние процентного содержания наполнителей на износ композитов. Определить количественный износ композитов с различными наполнителями с одинаковым процентным их содержанием. Определить изменение твёрдости полимерных композитов в зависимости от наполнителей и их содержания. Сравнить влияние дисперсности абразивов на сухой износ.

**Материалы и методики исследования**

В качестве объектов исследования были изготовлены методом компрессионного горячего формования композиты на основе порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с наполнителями Cu в количестве 3,7,10,13,50,81% весовых и BN в количестве 3,7,10,13,35,50% весовых. Общий вид ряда модельных образцов с содержанием наполнителя Cu представлен на рисунке 1, так же на рисунке 2 представлен общий вид модельной заготовки.

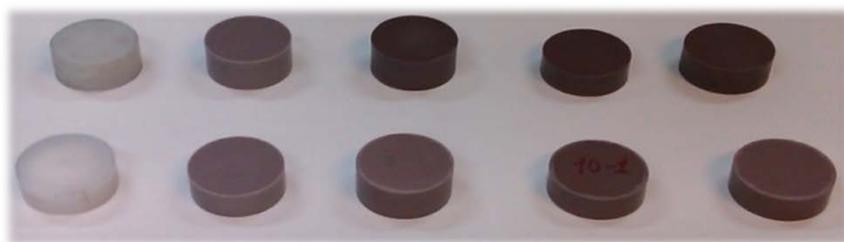


Рисунок 1 - Общий вид модельных заготовок с различным содержанием меди «ПМС-1», изготовленные методом горячего прессования

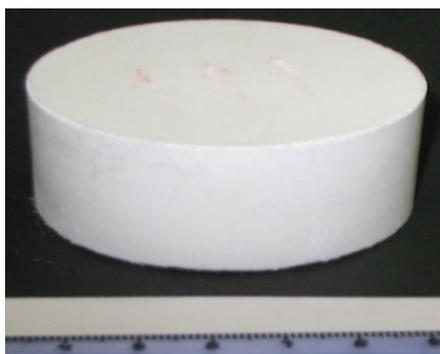


Рисунок 2 - Общий вид модельной заготовки композита СВМПЭ + ВН

С целью исследования поведения полученных нами полимерных композитов с разным процентным содержанием наполнителя и его вида, в условиях реальной эксплуатации при абразивном износе без смазки, были проведены испытания на износостойкость (в качестве абразива использовали порошок  $Al_2O_3$ ). Испытания проводились на установке «ИИП-1».

На первом этапе исследований на износ, было установлено влияние дисперсности абразивного материала при проведение эксперимента с образцом из чистого СВМПЭ. Абразив №1 - крупнодисперсный, №2 – мелкодисперсный.

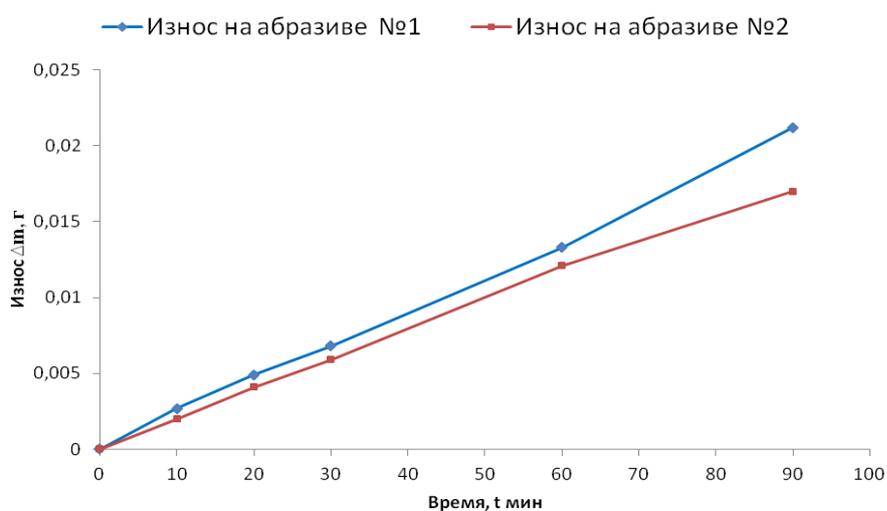


Рисунок 3 – Результаты исследования образца из чистого СВМПЭ на износ

Анализируя полученные данные, сделан вывод, что более крупнодисперсный абразив изнашивает композиционные полимеры интенсивнее, чем мелкодисперсный.

Далее были исследованы на износ образцы с наполнителем нитрида бора в диапазоне от 3 до 50% содержания наполнителя. Приведён сводный график на рисунке 4.

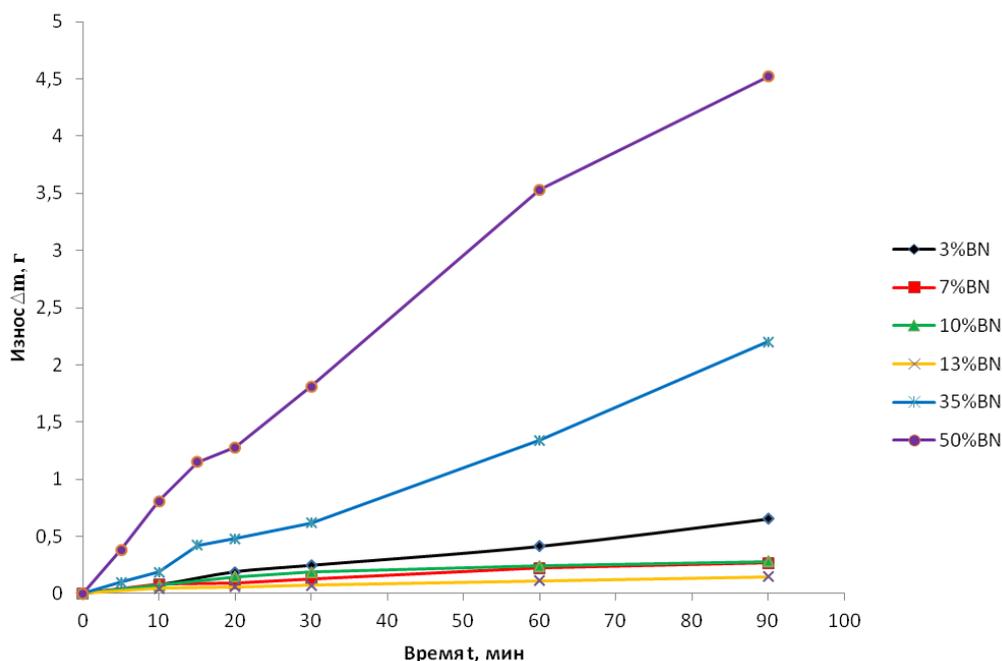


Рисунок 5 – Результаты исследования на износ образцов с наполнителем нитрида бора

С целью более полной визуализации, данных для каждого образцах представлены в виде отдельных зависимостей.

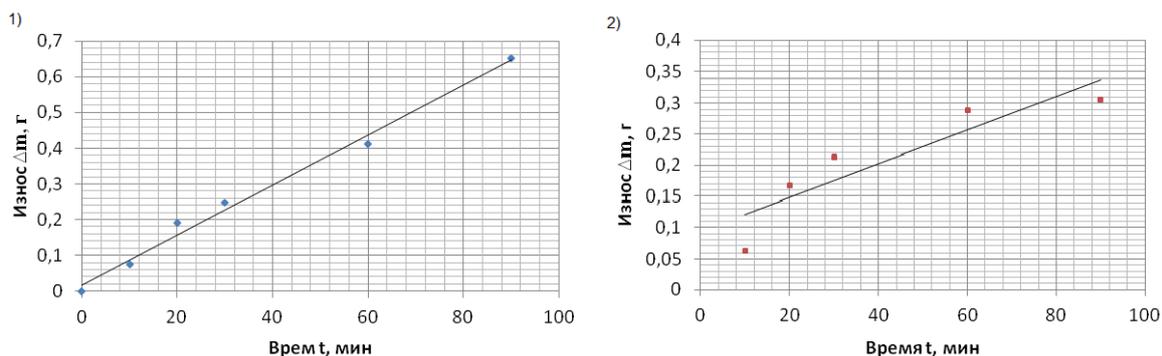


Рисунок 6 - Испытания на износ образца 1) СВМПЭ+3% BN, 2) СВМПЭ 7% BN

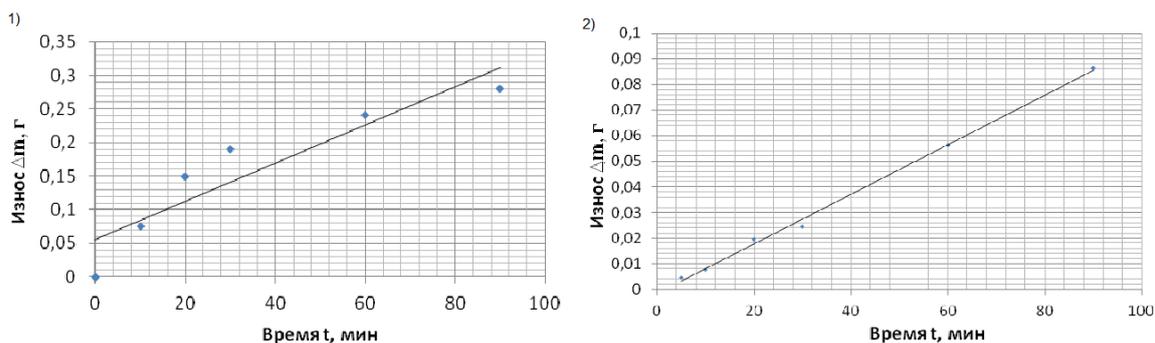


Рисунок 7 – Испытание на износ образца 1) СВМПЭ+10% BN, 2) СВМПЭ+13% BN

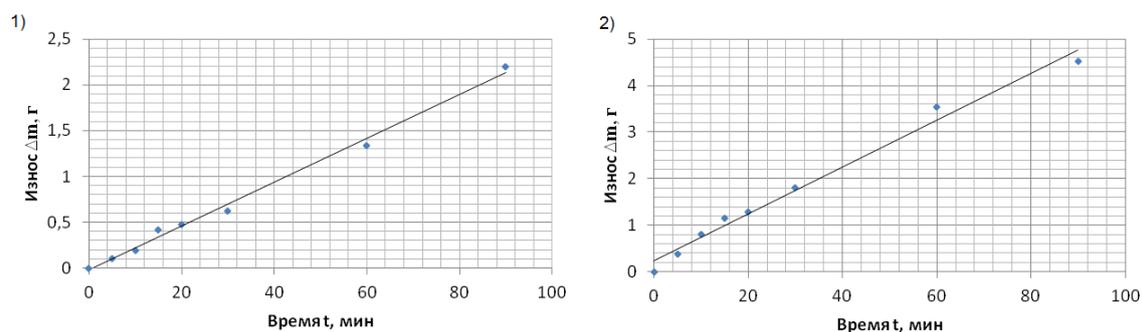


Рисунок 8 - Испытание на износ двух образцов СВМПЭ+50% BN

По результат исследования, в случае использования наполнителя в виде нитрида бора в количестве от 3 до 13% износ полимерных композитов уменьшается. При увеличении содержания наполнителя вплоть до 50% износ интенсифицируется.

По аналогии были проведены испытания для образцов с наполнителем Cu. Сводный график приведён на рисунке 9.

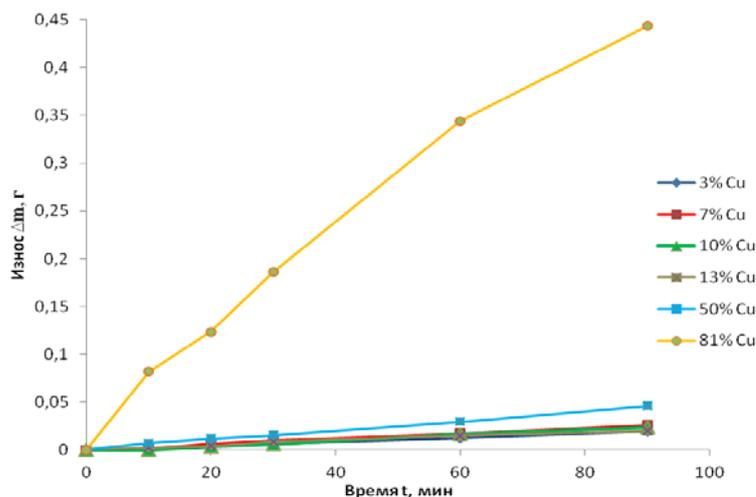


Рисунок 9 – Результаты исследования на износ образцов с наполнителем меди

С целью более полной визуализации, данных для каждого образцах представлены в виде отдельных зависимостей.

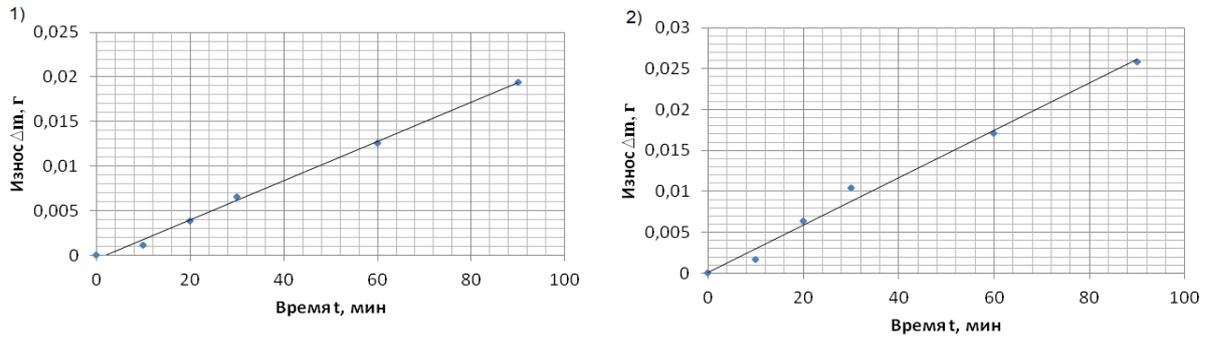


Рисунок 10 - Исследование на износ образцов 1)СВМПЭ+3% Cu, 2)СВМПЭ+7%Cu

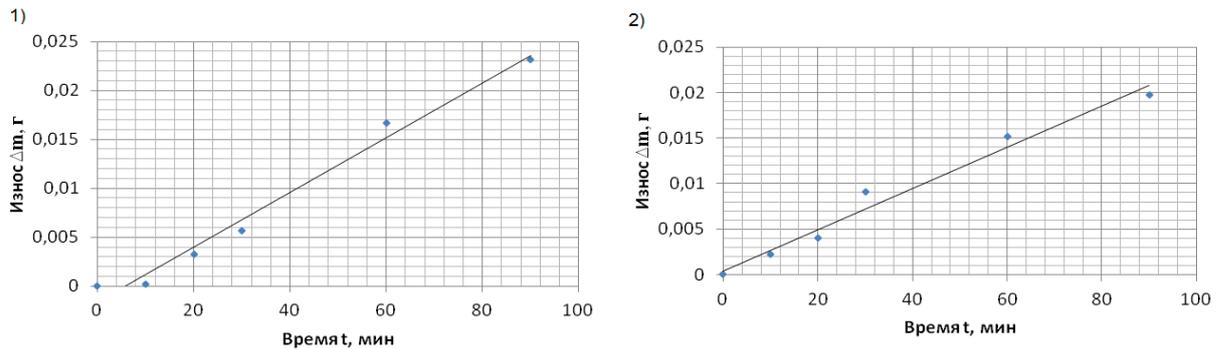


Рисунок 11 - Исследование на износ образцов 1)СВМПЭ+10% Cu, 2)СВМПЭ+13%Cu

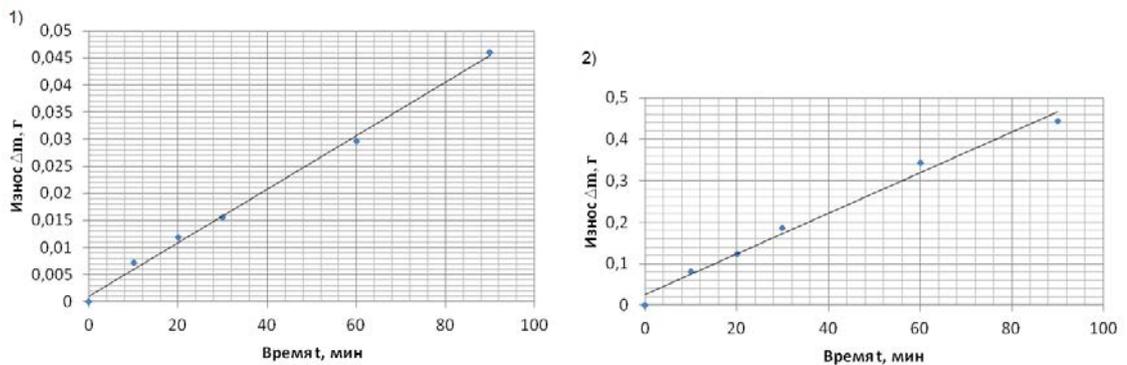


Рисунок 12 - Износ на образце СВМПЭ + 50 и 81% Cu

### Заключение

Применение в качестве наполнителя мелкодисперсной меди в количестве 3% приводит к уменьшению износа исследуемого образца по сравнению с чистым СВМПЭ. При дальнейшем увеличении содержания меди (до 13%) износ начинает монотонно увеличиваться и достигает максимум при содержании 81%.

В случае использования наполнителя в виде нитрида бора в количестве от 3 до 13% износ полимерных композитов уменьшается. При увеличении содержания наполнителя вплоть до 50% износ интенсифицируется.

### Список литературы

1. Бобович Б.Б Полимерные композиционные материалы, учебное пос. – М.: Изд-во МГИУ, 2009. – С. 59
2. Рогозина М.В., Недосекова О.Ю., Кондратюк А.А. Влияние составов полимерных композитов на физико-механические характеристики. Сборник научных трудов XIII Всероссийской школы-семинара с международным участием «Новые материалы. Создание. Структура. Свойства», Томск , 9-13 февраля 2013. – С. 151-160.

## МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПО ВОДОРОДУ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

*T.S. ПРЯМУШКО, Н.С. ПУШИЛИНА, В.Н. КУДИЯРОВ, Р.С. ЛАПТЕВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

## METHODS OF THE CREATION OF THE STANDART SAMPLES WITH HYDROGEN FOR THE SPECTROMETRIC DEVICES CALIBRATION

*T.S. PRIAMUSHKO<sup>1</sup>, N.S. PUSHILINA<sup>1</sup>, V.N. KUDIAROV<sup>1</sup>, R.S. LAPTEV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

*Annotation. A method for preparation of the samples with the specified concentrations of hydrogen (from 500 to 2500 ppm) for calibration of the high-frequency glow discharge optical emission spectrometer.*

**Введение.** Одними из широко распространенных конструкционных материалов в ядерной энергетике и авиастроении являются титан, цирконий и их сплавы. Основные технологические и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов имеют сильную зависимость от содержания примеси водорода, так как в процессе эксплуатации данные материалы подвергаются воздействию агрессивной внешней среды [1]. В результате чего происходит внедрение газообразных примесей, в частности водорода. Вследствие этого происходит возникновение дефектов, охрупчивание металлов и разрушение их поверхности. Проникновение водорода в металл характеризуется его неравномерным распределением от поверхности к объему. При этом на градиент концентрации водорода в материале оказывают влияние такие факторы как условия обработки поверхности, температура эксплуатации, количество дефектов и т.д. Определение концентрации водорода является довольно сложной задачей современного материаловедения, поскольку большинство аналитических методик не чувствительны к водороду.

Для проведения количественного послойного элементного анализа широкое применение нашли спектрометры плазмы тлеющего разряда [2], имеющие более высокую аналитическую точность измерений, а также высокую скорость сканирования (до 9 мкм/мин). Однако данный метод требует калибровки прибора по водороду. Для этого необходимы стандартные образцы с широким диапазоном содержа-

ния водорода (от 25 до 2500 ppm). Однако, содержание водорода в существующих эталонных образцах, как правило, составляет порядка 25 ppm, и такие образцы имеют неподходящую для исследования данным методом форму. В связи с этим, существует необходимость в создании стандартных образцов определенной формы с широким диапазоном концентраций водорода.

**Материалы и методы исследования.** В качестве материала исследования был выбран технически чистый титановый сплав ВТ1-0. Для качественного элементного анализа методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (RF GD-OES) необходимо, чтобы образцы имели плоскопараллельную форму, имели параметр шероховатости поверхности Ra не более 0,2 мкм. Исходя из этого, для исследования были подготовлены образцы цилиндрической формы диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Была проведена подготовка образцов методом механического шлифования на наждачных бумагах и полирования с алмазными пастами. Далее осуществлялся вакуумный отжиг при температуре 750 °С в течение 60 минут с последующим медленным охлаждением в вакууме.

Насыщение водородом из газовой среды осуществлялось с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LBP [3] при температуре 500 °С и давлении 2 атм. Насыщение осуществлялось в автоматизированном режиме до концентраций водорода 500, 1500 и 2500 ppm. Для расчета времени распределения водорода в образцах использовалась следующая зависимость [4]:

$$L \approx \sqrt{Dt}, \quad (1)$$

где  $t$  – время диффузии водорода;  $D$  – коэффициент диффузии водорода.

Зависимость коэффициент диффузии водорода от температуры описывается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $Q$  – энергия активации при диффузии (в первом приближении значения  $D_0$  и  $Q$  не зависят от температуры и концентрации водорода).

При расчете времени распределения были использованы следующие допущения: сорбция водорода осуществляется торцевыми поверхностями, и поглощение боковой поверхностью цилиндрического образца не учитывается.

Для титанового сплава ВТ1-0 значения предэкспоненциального коэффициента и энергии активации составляют  $D_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $Q = 42950 \text{ Дж/моль}$ . Исходя из этих данных, по формуле (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии водорода в титановом сплаве ВТ1-0 при различных температурах. Установлено, что для достижения равномерного распределения водорода по объему образцов осуществлялся гомогенизированный отжиг в среде гелия при температуре 500 °С в течение 90 минут с последующим медленным охлаждением в среде гелия до комнатной температуры.

Равномерность распределения водорода по объему образцов после насыщения контролировалось путем измерения концентрации на анализаторе RHEN602 в различных частях образцов по толщине (рисунок 1).

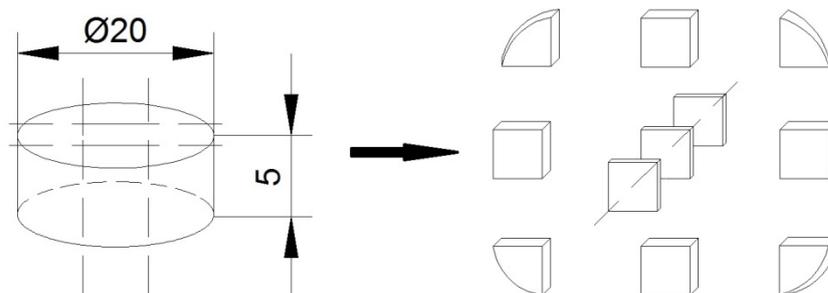


Рисунок 1 – Схема для определения однородности распределения элементов по объему образца

Исследование распределения водорода по глубине образцов методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (RF GD-OES) осуществлялось на спектрометре Profiler-2 фирмы Horiba. Profiler-2 представляет собой оптический эмиссионный спектрометр радиочастотного тлеющего разряда. В приборе сочетаются тлеющий разряд, возбуждаемый радиочастотным источником и спектрометр оптической эмиссии.

Непосредственно перед распылением для очистки поверхности от загрязнений проводилась плазменная очистка поверхности при мощности 5 Вт, давлении 650 Па, в импульсном режиме с частотой 3000 Гц в течение 60 с. Далее проводилось распыление поверхности в течение 10 минут при давлении 750 МПа и мощности 55 Вт.

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе отслеживалось равномерность распределение концентрации водорода по объему с помощью анализатора RHEN602 фирмы LECO. Абсолютного содержания водорода в исходном сплаве составило 0,01 масс.%. В таблице 1 представлены результаты серий измерений концентрации водорода по объему образцов после насыщения водородом.

Таблица 1 – Концентрация водорода в образцах после насыщения водородом, ppm  
Концентрация водорода по объему образцов, ppm

Концентрация водорода по объему образцов, ppm					
1		2		3	
513	520	1533	1495	2603	2559
475	480	1492	1489	2534	2512
537	509	1493	1547	2566	2589

Таким образом, для исследования распределения водорода по глубине образцов методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда были подготовлены образцы с концентрациями водорода ( $507 \pm 17$ ), ( $1513 \pm 21$ ) и ( $2553 \pm 31$ ) ppm.

На рисунке 2 показаны графики зависимости интенсивности сигналов от времени распыления для водорода и титана. Как видно из графика, линии интенсивности титана для всех образцов не меняют своей интенсивности (4-4,5 В) при увеличении времени распыления, что свидетельствует об однородности распределения

титана в образце. Линии распределения водорода для разных образцов имеют разные интенсивности и колеблются в пределах 0,025-1 В, однако с увеличением времени распыления интенсивность остается приблизительно одинаковой. Следовательно, распределение водорода в образце можно считать равномерным. Образец с концентрацией водорода 2500 ppm имеет наиболее интенсивную линию ( $\approx 1$  В), образцы с меньшими концентрациями имеют меньшие интенсивности линий (рисунок 2).

В ходе данного исследования были определены концентрации водорода и титана в массовых процентах, а также ошибка измерения. В таблице 2 представлены результаты исследования количественного состава образцов.

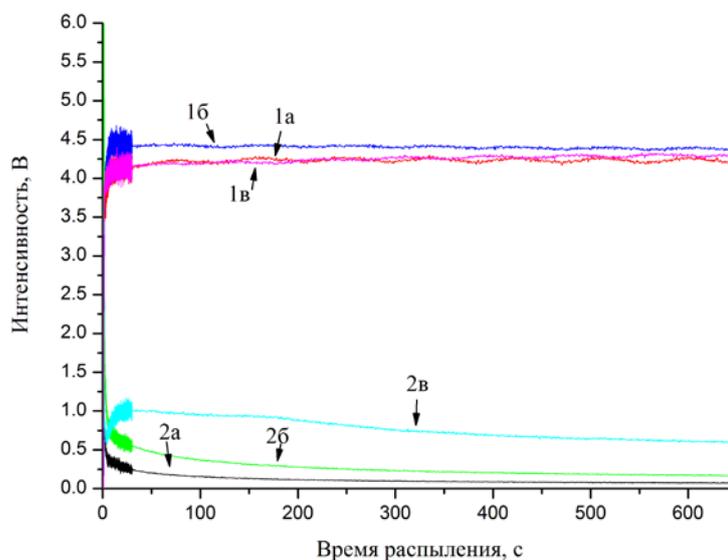


Рисунок 2 – Графики зависимости интенсивности линий титана (1) и водорода (2) от времени распыления поверхности образца с концентрацией 500 ppm (а); 1500 ppm (б) и 2500 ppm (в)

Таблица 2 – Результаты количественного элементного анализа методом RF GD-OES

Серия образцов, №	1	2	3
Водород, ppm	517±8	1524±20	2451±30

Погрешность при определении содержания водорода обусловлена, в частности, присутствием данного газа в аргоне (рабочий газ) и атмосфере измерительной камеры. Как видно из результатов исследования, метод RF GD-OES очень чувствителен к водороду, полученные данные соответствуют результатам исследования с помощью анализатора RHEN602 фирмы LECO.

**Заключение.** Таким образом, установлено, что метод RF GD-OES является перспективным методом для количественного элементного анализа водорода, результаты получены с точностью до 5%. Также показано, что для создания калибровочных образцов может быть использован метод наводороживания из газовой среды при высоких температурах и давлениях.

### Список литературы

1. С. Р. Liang, Н. R. Gong. Fundamental influence of hydrogen on various properties of  $\alpha$ -titanium. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010). P.3812-3816.
2. А.А. Пупышев. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование. Аналитика и контроль. Т. 11 (2007). С.74-130.
3. V.N. Kudiiarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation. Advanced Materials Research. Vol. 740(2013). P. 690-693.
4. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Е.С. Кодес. Водород и несовершенства структуры металла. Metallurgia. 1979.

### ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ИНИЦИИРУЕМОСТЬ СВС-ПРОЦЕССА В ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ «КАРБИД ТИТАНА-ТИТАН»

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: krinmax@gmail.com

### INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON INITIATION OF SHS PROCESS IN "TITANIUM CARBIDE - TITANIUM" SYSTEM

*M.G. KRINITSYN<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: krinmax@gmail.com

**Annotation.** The possibility of expanding the concentration range of titanium content during SHS process in powder mixtures "titanium - carbon" was investigated. SHS modes such as stratified combustion and thermal explosion were considerate.

**Введение.** Проблема порошков металлов и сплавов, пригодных для использования в аддитивных технологиях, является в настоящее время ключевой, в особенности для Российской промышленности. Собственные производства товарных металлических порошковых материалов, адаптированных для применения в аддитивных технологиях, в России отсутствуют, а товарные порошки зарубежных фирм практически недоступны из-за высокой стоимости либо использование их в производстве экономически нецелесообразно. Большой практический интерес представляют износостойкие покрытия на титановые сплавы, широко применяемые в авиакосмической технике. Цель нанесения покрытий – предотвращение схватывания, которое часто наблюдается в контактных парах титана практически со всеми металлическими материалами [1]. Для получения качественных износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет получать металлические порошки в промышленных масштабах. Порошки,

полученные этим способом, обладают высоким качеством при низкой себестоимости. Однако композиций порошков, которые возможно синтезировать с помощью СВС, не так много, а концентрационный интервал содержания компонентов в этих композициях достаточно узкий. Для расширения концентрационного интервала может быть использована предварительная механическая активация (МА) порошковых смесей.

**Материалы и методики.** В работе использовался порошок титана, полученный дроблением титановой губки – ТПП-8 (ТУ 1791-449-05785388-99, частицы <160 мкм), а также углеродная сажа марки П-803 (ГОСТ 7827-74, размер частиц <0,1 мкм). Композиционный порошок с расчетным (в предположении образования стехиометрического карбида титана) содержанием связки от 30 до 60 об.% был получен послойным горением на воздухе прессонок из не подвергнутой предварительной механоактивации порошковой смеси титана и сажи. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Сразу после прохождения фронта горения, полученный спек СВС продукта охлаждали в воде. Для четырех составов, на которых реализуется СВС без предварительной МА реакционных смесей (30, 40, 50 и 60 об.% Ti), были измерены максимальные температуры  $T_2$  и скорости движения фронта реакции  $v$  (скорости горения).

Механическая активация реакционной смеси из титана и сажи проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением [2]. Активировались порошковые смеси с расчетным содержанием связки 60 – 90 об.% Ti. Продолжительность процесса МА составляла 5 с. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см<sup>3</sup>. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 грамм, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м с<sup>-2</sup> (40 g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой.

Продукты синтеза были исследованы на оборудовании центра коллективного пользования ИФПМ СО РАН: проводили рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-7, Co K<sub>α</sub> излучение) и исследование металлографических шлифов методом оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT Zeiss, Германия).

**Результаты и обсуждение.** Рентгенофазовый анализ полученных СВС продуктов показал, что в образцах с расчетным содержанием связки 30 и 40 об.% связка отсутствует полностью, при этом параметр решетки карбида титана в этих образцах ниже табличного значения для карбида титана TiC, что говорит о том, что в образцах образуется нестехиометрический карбид титана. Карбид титана TiC<sub>x</sub> имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах в окрестности температуры плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется от эквимолярного состава (стехиометрический коэффициент  $X = 1$ ) до  $X = 0,5$ . Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана во всех случаях должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой.

Характер зависимости максимальной температуры и скорости горения прессонок из не активированных смесей титана и сажи от расчетного содержания титановой связки в СВС композите приведен на рис. 1. Очевидно, что с увеличением содержания инертной связки скорость горения и максимальная температура горения уменьшаются. Следует отметить, что максимальная температура горения для образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% близка к минимально возможной тем-

пературе запуска СВС-процесса. Используя линейную зависимость максимальной температуры горения от содержания титановой связки, полученную эмпирически (рис. 1), можно вычислить, что минимальная температура, допустимая для инициации СВС-процесса, достигается в образцах с 63 об.% содержания связки. Таким образом, при расчетном содержании связки 63 об.% и выше, инициирование процесса послыонного горения порошковых смесей без дополнительной обработки невозможно.

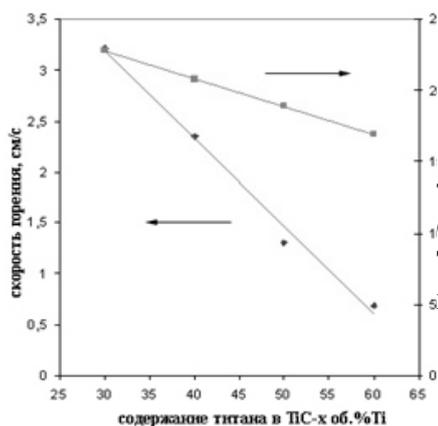


Рисунок 1 - Зависимость максимальной температуры и скорости горения Тi-С смесей от расчетного содержания Тi связки в ТiС+Тi композите (в предположении стехиометричности ТiС)

Уже при проведении синтеза образцов с расчетным содержанием связки 60 об.% наблюдалась нестабильность в инициации процесса – не всегда удавалось запустить волну горения. Поскольку содержание связки в этом случае близко к критически допустимому, то даже небольшие неоднородности порошковых смесей могут приводить к локальному превышению допустимого содержания титана и, соответственно, к невозможности протекания послыонного горения. При проведении СВ-синтеза образцов того же состава, но предварительно активированных, послыонное горение проходит стабильно. При этом максимальная температура горения смесей выше зафиксированной температуры для не активированной смеси.

В ходе активации из исходных частиц порошка образуются композитные агломераты, превосходящие исходные частицы по размеру и состоящие из чередующихся слоев исходных компонентов, вследствие чего повышается общая плотность смеси и увеличивается площадь контакта титана и углерода. Также в процессе МА повышается поверхностная энергия активируемых порошков [3, 4], что повышает их химическую активность и способствует протеканию реакции синтеза.

Таким образом, благодаря МА удалось расширить концентрационный интервал содержания титановой связки вплоть до расчетного значения 75 об.%. При дальнейшем увеличении титановой связки, не смотря на предварительную механическую активацию порошков, не удалось инициировать процесс СВС.

Синтез порошков с расчетным содержанием связки более 75 об.% был произведен в режиме теплового взрыва (ТВ) предварительно активированной и разогретой порошковой смеси. В данном режиме удалось синтезировать порошковые смеси с содержанием титановой связки вплоть до расчетного значения 90 об.%. Структура синтезированных порошков с 60 и 90 об.% титановой связки приведена на рис. 2. В образцах с 60 об.% связки четко видны светлые карбидные зерна, тогда как в образцах с 90 об.% связки выделить карбидные зерна гораздо сложнее, однако в структуре композита не наблюдается структурных элементов, характерных для чистого титана.



3. М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механически активированных смесей // Химическая физика, 2008, т.27, №1, с. 73-78.
4. Криницын М.Г., Прибытков Г.А., Корчагин М.А. СВС композиционные порошки «TiC – титановая связка» для наплавки и напыления // Инновационные технологии и экономика в машиностроении : сборник трудов VI Международной научно-практической конференции, Юргинский технологический институт. – Томск: ТПУ, 2015 – С. 90-94.

## **Секция 2**

# **Поверхностное упрочнение и защитные покрытия**



## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОТОКА ЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ СТАЛЬНОЙ ПРЕГРАДЫ

*Е.В. ПЕТРОВ, Д.В. НОНЯК*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

E-mail: [petrow-ewgeni@mail.ru](mailto:petrow-ewgeni@mail.ru)

## IMPACT OF HIGH-SPEED PARTICLES ON THE SURFACE LAYER STEEL OBSTACLE

*E.V. PETROV, D.V. NONYAK*

Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS

E-mail: [petrow-ewgeni@mail.ru](mailto:petrow-ewgeni@mail.ru)

*Annotation.* We present the results of a research impact of high-speed particles on the surface layer steel obstacle. As a result impact formed blanket of particles wolfram, represents a composite material consisting of wolfram, iron and their intermetallic compounds

Соударение высокоскоростного потока частиц со стальной преградой приводит к остановке большей части частиц и образованию на поверхности преграды структуры из кратеров и покрытия из остановившихся частиц. Однако, при размерах частиц порядка десятков микрометров (8–100 мкм), разогнанных энергией взрыва до скоростей в пределах 1000–3000 м/с, наблюдается проникновение частиц на глубины, превышающие исходный размер частиц в тысячи раз и воздействие на структуру материала преграды. Данное явление было обнаружено в 70-х годах 20 века советскими учеными при проведении опытов по упрочнению металлов с помощью взрывного воздействия и получило название – сверхглубокое проникание потока частиц [1]. Несмотря на то, что природа данного явления не установлена, его уже сейчас можно использовать в технологических процессах, в частности, для упрочнения металлических материалов.

Целью настоящей работы является исследование изменения поверхностного слоя стальной преграды после воздействия на него потока частиц вольфрама, разогнанных энергией взрыва.

В качестве объекта исследования выбрана конструкционная сталь 3. Форма образцов обуславливалась удобством проведения экспериментов и выбиралась цилиндрической диаметром 20 мм и высотой 30 мм. В качестве материала порошка выступал вольфрам, с размером частиц 10-16 мкм. Схема эксперимента была следующей: образец помещался в направляющий канал диаметром 22 мм и высотой 100 мм, сверху которого располагалось кольцо с порошком вольфрама массой 3 г. На кольцо устанавливался заряд взрывчатого вещества с детонатором. В качестве взрывчатого вещества использовался насыпной гексоген. Заряд взрывчатого вещества имел цилиндрическую форму диаметром 35 мм и высотой 100 мм, что отвечает условию реализации стационарной детонационной волны. Как известно при отношении  $l/d \geq 2 - 2.5$  параметры детонационной волны и время реакции в ее фронте не зависят от длины заряда [2]. При детонации ударная волна и продукты взрыва разгоняли порошок и вместе с ним воздействовали на исследуемый образец.

После взрывной обработки, образцы разрезались и изготавливались шлифы как продольно, так и поперечно направлению потока частиц.

При исследовании поверхности стальных преград с помощью рентгеноспектрального микроанализа было показано, что после воздействия потока частиц вольфрама на поверхности происходит формирование покрытия и образование переходной зоны. Толщина покрытия имеет неравномерное распределение по поверхности стальной преграды и варьируется в пределах от 10 мкм до 30 мкм (рис. 1).

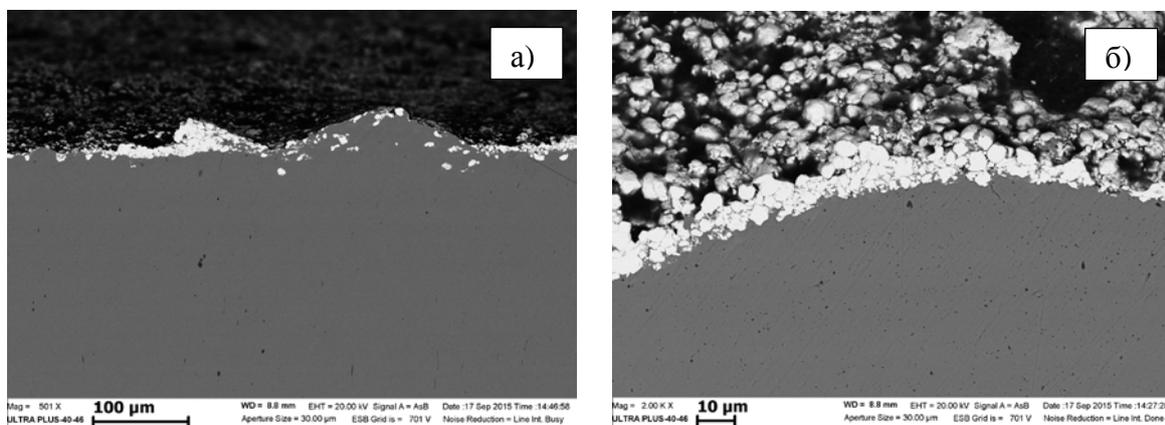


Рисунок 1 - микрофотографии поверхности образцов после обработки потоком частиц вольфрама а)  $\times 501$ ; б)  $\times 2000$

При выполнении работы были проведены две серии экспериментов:

- обработка поверхности образцов потоком частиц вольфрама, а затем обработка этой же поверхности только ударной волной;
- двукратная обработка поверхности образцов потоком частиц вольфрама.

При исследовании образцов, обработанных частицами вольфрама и ударной волной, было обнаружено, что при второй обработке поверхности ударной волной, поверхностный слой вольфрама уменьшается, а местами полностью удаляется с поверхности образца, хотя предполагалось, что обработка ударной волной упрочнит поверхность образцов.

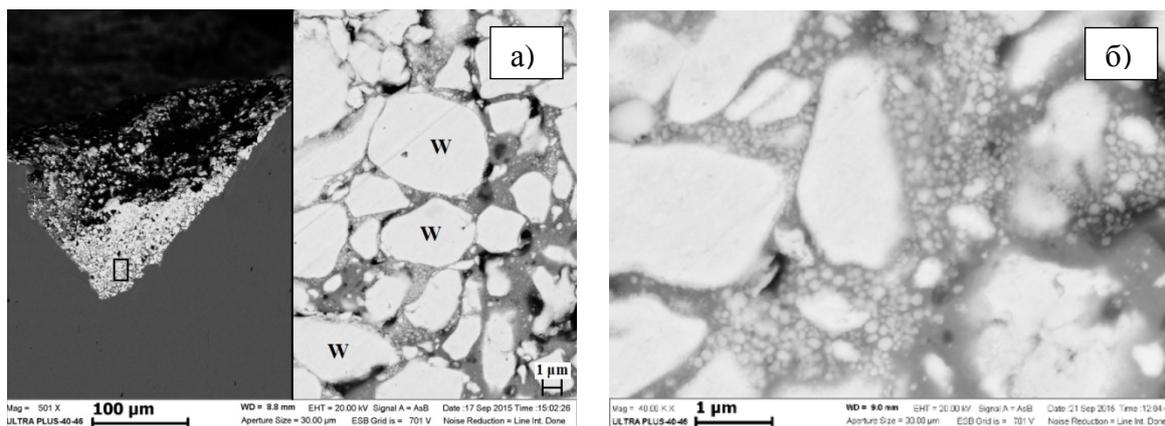


Рисунок 2 - микрофотографии слоя частиц вольфрама на поверхности образцов после обработки а)  $\times 501$ ; б)  $\times 40000$

На рисунке 2а показана поверхность образца, после двукратной обработки потоком частиц вольфрама, на котором видно, что частицы вольфрама окружены выделениями на границе раздела фаз W и Fe, которые свидетельствуют о протекании реакционной диффузии на межфазной границе с образованием интерметаллидных соединений на основе исходных компонентов. Такие же выделения на границе раздела фаз в результате диффузионного взаимодействия получены в работе [3] в СВС системе NiAl-W. На рисунке 2б видно, что реакционная диффузия приводит к образованию зародышей новой фазы на границе раздела между вольфрамом и железом глобулярной формы.

На рисунке 3а показано, что поверхностный слой образцов после двукратной обработки потоком частиц вольфрама состоит из частиц вольфрама, железа и их интерметаллидного соединения. Данные энергодисперсионного анализа представлены в таблице 1. При более крупном увеличении (рис. 3б) видно, что по границам зерен интерметаллидного соединения проявляется вольфрам в виде белых полос.

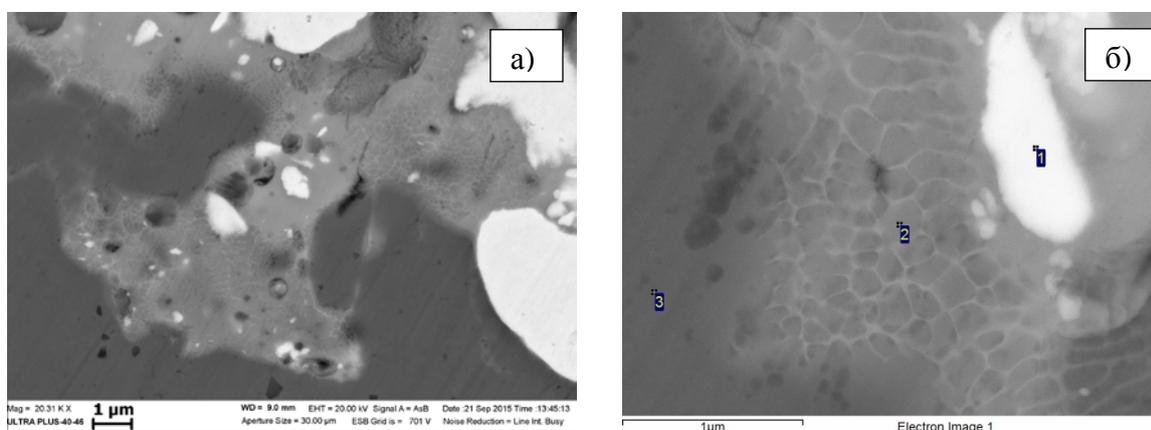


Рисунок 3 - микрофотографии интерметаллидных соединений в поверхностном слое образцов а)  $\times 2031$ ; б)  $\times 100000$

Таблица 1 – Микроанализ поверхностного слоя преграды (weight %)

Spectrum	C	Fe	W
1	24.17	12.95	62.89
2	26.79	59.90	13.30
3	25.01	74.99	---

Микротвердость образцов после обработки высокоскоростным потоком частиц вольфрама измерялась на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 100 г. Измерения микротвердости проводились в приповерхностном слое образцов, обработанных потоком частиц на расстоянии 0,5-1 мм от поверхности. Результаты измерений представлены в таблице 2, из которой видно, что упрочнение поверхностного слоя происходит при всех видах обработки высокоскоростным потоком частиц, что согласуется с полученными ранее данными при обработке потоками частиц стальных преград [4]. Однако самое большое увеличение микротвердости (на 35,9 %) происходит при двукратной обработке частицами вольфрама.

Таблица 2 – Значение микротвердости

Тип образца	Микротвёрдость, HV	Изменения твёрдости относительно исходного образца, %
Исходный	170	---
Обработка частицами вольфрама	206	↑21.2
Двукратная обработка частицами вольфрама	231	↑35.9
Обработка частицами вольфрама и ударной волной	200	↑17.6

В результате соударения высокоскоростного потока частиц вольфрама с поверхностью стальной преграды формируется поверхностный слой из частиц вольфрама, представляющий собой композиционный материал, состоящий из вольфрама, железа и их интерметаллидного соединения. При реакционной диффузии на границе раздела фаз вольфрама и железа образуются интерметаллидные соединения в виде глобулярных выделений.

Измерение микротвердости поверхностного слоя преграды после обработки потоком частиц вольфрама показало увеличение значений микротвердости при всех видах обработки.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-00571 а.*

#### **Список литературы**

1. С.М. Ушеренко. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Монография // Минск: НИИ ИП с ОП, 1998, 210 с.
2. А.Н. Дремин, С.Д. Савров, В.С. Трофимов, К.К. Шведов. Детонационные волны в конденсированных средах // Изд-во. Наука, 1970, 164 с.
3. А.Е. Сычев, D. Vrel, Ю.Р. Колобов, И.Д. Ковалев, Е.В. Голосов, А.С. Шукин, С.Г. Вадченко. Особенности структуро- и фазообразования в системе Ni-Al-W в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Композиты и наноструктуры, 2013, №2. С. 51-58.
4. Р.Г. Кирсанов, Е.В. Петров, А.Л. Кривченко. Особенности распределения твердости инструментальных сталей по объему в зависимости от угла падения потока частиц // Деформация и разрушение материалов, 2010, №6. С. 43-46.

## СТРУКТУРА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО – ЛУЧЕВОЙ СВАРКЕ

*К.А. КУРГАН<sup>1</sup>, В.А. КЛИМЕНОВ<sup>1,2</sup>, А.В. ЧУМАЕВСКИЙ<sup>3</sup>, А.А. КЛОПОТОВ<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Томский Государственный Архитектурно-Строительный Университет

<sup>2</sup>Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: kirill\_k2.777@mail.ru

## STRUCTURE OF WELDED JOINTS OF NANOSTRUCTURED TITANIUM ALLOY VT6 OBTAINED BY ELECTRON BEAM WELDING

*K.A. KURGAN<sup>1</sup>, V.A. KLIMENOV<sup>1,2</sup>, A.V. CHUMAEVSKII<sup>3</sup>, A.A. KLOPOTOV<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, 634002, Russia

<sup>2</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia

<sup>3</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: kirill\_k2.777@mail.ru

***Annotation.** The paper presents the results of structure studies the properties of welded joints, produced by electron beam welding of titanium alloy VT6 in nanostructured condition. Revealed three characteristic zones in the area of the weld: zone of the base metal, heat affected zone and the zone of molten metal. It is established that the boundaries between these zones are diffuse.*

**Введение.** В связи с техническим прогрессом неизбежно растут требования к функциональным свойствам новых изделий. Поэтому чтобы повысить статическую прочность и долговечность титана и его сплавов применяют методы интенсивной пластической деформации. Этот метод основан на уменьшении размера зерна и формировании ультрамелкозернистой (УМЗ) (средний размер зерна менее 1 мкм) или нанокристаллической (НК) структуры (средний размер зерна менее 0,1 мкм). Титановые сплавы в этом структурно-фазовом состояниях обладают более высоким комплексом функциональных свойств, чем титановые сплавы в обычном структурном состоянии [1,2].

УМЗ титан нашел свое применение в авиационно-космической промышленности и медицине [2]. Как известно, производство авиационно-космической техники и медицинских имплантатов, немислимо без использования различных видов сварки. Одним из наиболее перспективных видов сварки УМЗ титановых сплавов является электронно-лучевая сварка (ЭЛС). Это связано с тем, что при ЭЛС происходит локальный разогрев металла в области шва. Такие условия не оказывают сильного влияния на изменение УМЗ структуры [3].

Работ, посвященных исследованиям свариваемости высокопрочных сплавов ВТ6, ВТ14, ВТ15, ВТ22, ВТ23 различными методами (электродуговым, лазерным, плазменным и др.) достаточно много [4,5]. Однако на сегодняшний день в литературе нет структурных исследований сварного шва, полученного методом ЭЛС титановых сплавов в УМЗ состоянии.

В этой связи актуальными являются работы, направленные на изучение изменения микроструктуры в области сварного шва УМЗ титановых сплавов после применения ЭЛС.

Целью данной работы явилось изучение изменения микроструктуры в зоне шва при ЭЛС образцов с УМЗ структурой титанового сплава ВТ6.

**Материалы и методы исследования.** Исходным материалом исследования являются прутки  $\varnothing 6 \times 100$  мм из УМЗ  $\alpha + \beta$ -титанового сплава ВТ6, химический состав и механические свойства которого приведены в таблице №1 и таблице №2 соответственно.

Таблица 1 – Химический состав УМЗ титанового сплава ВТ6

Химический состав, масс. %									
C	Si	N <sub>2</sub>	Zr	Ti	O <sub>2</sub>	Al	Fe	H <sub>2</sub>	V
0,01	0,043	0,007	0,02	осн	0,156	6,3	0,19	0,003	3,9

Таблица 2 – Механические свойства УМЗ титанового сплава ВТ6 при комнатной температуре

Состояние	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
УМЗ титановый сплав ВТ6	1470	1180	7	60

УМЗ состояние титанового сплава ВТ6 было получено при помощи интенсивной пластической деформации на универсальной испытательной машине INSTRON методом abc – прессования в интервале температур  $(0,40 \div 0,35) \times T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавления титана равна 1933 К).

Для электронно-лучевой сварки, из прутков при помощи электроискровой резки, вырезались образцы цилиндрической формы толщиной равной 40 мм. Для осуществления ЭЛС применялась электронно-лучевая технологическая установка 4E120.

Для ЭЛС применялось стыковое соединение без разделки кромок и без зазора. Сварка производилась в нижнем положении.

Шлифы для металлографических исследований готовились в следующей последовательности:

1) Вырезка на электроискровом станке заготовок под микрошлифы из отобранных проб с подготовкой плоской поверхности.

2) Механическая шлифовка на шлифовальной бумаге с постепенно уменьшающейся зернистостью и последующая полировка с использованием алмазных паст. Полирование производят до получения зеркальной поверхности шлифа, который контролируется на оптическом микроскопе.

Для травления УМЗ сплава ВТ6 был использован раствор:  $[H_2O + HF]$  в пропорциях 9:1. Для травления шлиф погружают в ванночку с травителем на время – 5 секунд, затем промывают в дистиллированной воде. Признаком травления служит слабое потускнение шлифа.

Анализ макро- и микроструктуры проводили с помощью оптического микроскопа Olympus GX51, снабженного анализатором изображений SIAMS 700, и растрового электронного микроскопа Leo Evo 50.

**Результаты эксперимента и обсуждение.** Подбор режимов ЭЛС, согласно ОСТ 92-1151-81, выполнялся на образцах – имитаторах. На рис. 1 представлена структура образца, сваренного на окончательно подобранных параметрах режима для ЭЛС.

Структура сварного соединения сплава ВТ6 методом электронно-лучевой сварки характеризуется сложным зерненным строением литого металла в сочетании с

высокой плотностью микропор, в основном расположенных вдоль стыка соединяемых образцов (рис. 1).

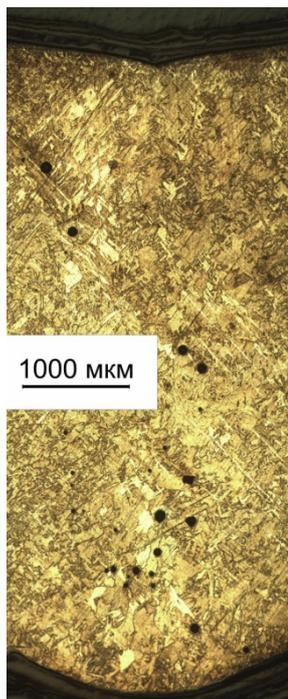


Рисунок 1 – структура сварного соединения, полученного методом электронно-лучевой сварки

Структура металла в граничной зоне соединения представлена зоной исходного наноструктурированного металла (зона 1 на рис. 2), зоной термического влияния (зона 2 на рис. 2) и зоной расплавленного металла (зона 3 на рис. 2). Зона термического влияния в данном случае существенно выше и составляет порядка 800 – 1000 мкм в ширину.

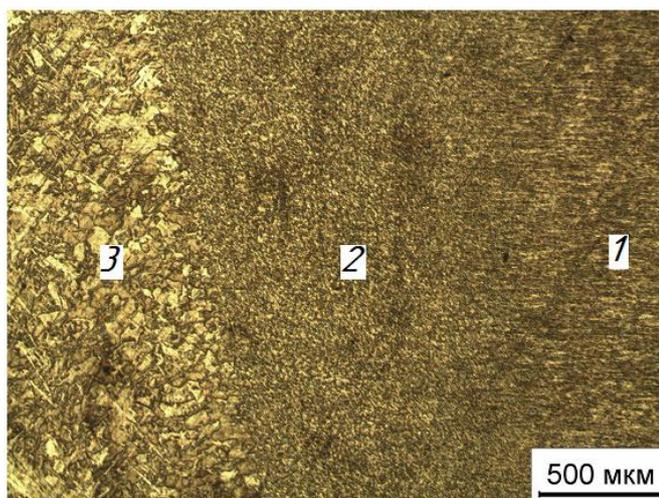


Рисунок 2 – приграничная область расплавленного металла (1 – основной металл с наноразмерными зёрнами; 2 – зона термического влияния; 3 – граничная область расплавленного металла)

При большем увеличении области границы между зоной расплавленного металла (зона 1 на рис. 3, а) и зоной термического влияния (зона 2 на рис. 3, а) виден характер сопряжения данных зон. Из представленного на рис. 3 изображения видно, что граница между данными зонами является размытой, хотя размер зерен изменяется резко: от крупных зерен внутри зоны расплавленного металла – к ультрамелкозернистой структуре в зоне термического влияния. При этом в граничной зоне расплавленного металла, зеренная структура не демонстрирует закалочных эффектов, присущих внутренней зоне расплавленного металла (рис. 3, б).

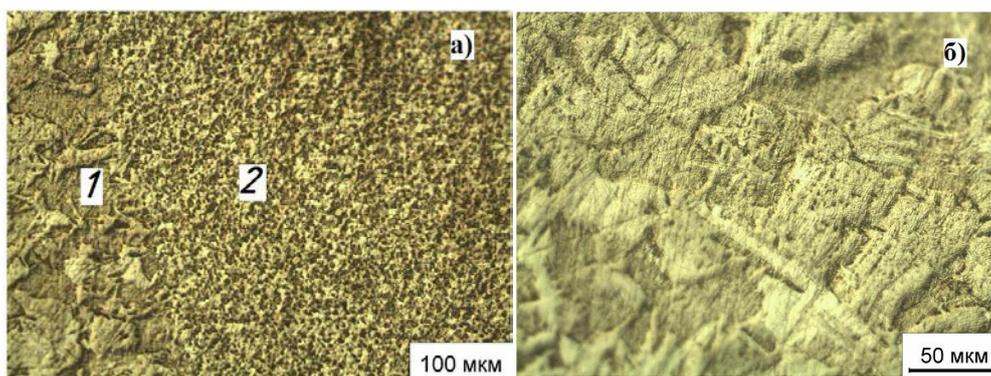


Рисунок 3 – а) граница между зоной термического влияния и ядром соединения; б) внутренняя область ядра соединения

Проведенные исследования показали, что структура металла в зоне электронно-лучевого воздействия претерпевает существенные изменения. В зоне расплавленного металла (зона 1) за счет высокой скорости охлаждения происходят закалочные процессы с образованием игольчатых «мартенситных» зерен. Граница между зоной расплавленного металла и зоной термического влияния (между зонами 1 и 2), а также между зоной термического влияния и основным металлом (между зонами 2 и 3) является размытыми. Это должно благоприятно влиять на прочностные свойства соединения. Но, при этом, в структуре шва вдоль линии стыка сваренных образцов наблюдается высокая концентрация микропор, которые могут уменьшить прочность сварного соединения.

Необходимо отметить, что на пористость оказывают значительное влияние режимы сварки, однако и полностью исключить поры при ЭЛС очень трудно. Здесь важно то, что при ЭЛС титановых сплавов прочностные и пластические свойства металла шва при статических нагрузках и его долговечность при циклических нагрузках во многом зависят от вида и размеров пор, образующихся при кристаллизации [6].

**Заключение.** Проведенные исследования структуры сварных швов с УМЗ структурой титанового сплава ВТ6, полученных ЭЛС, позволили выделить три характерные зоны: зона основного металла, зона термического влияния, зона расплавленного металла. Границы между этими зонами являются достаточно размытыми, что оказывает положительное влияние на прочностные свойства сварного соединения. В то же время наличие высокой концентрации микропор вдоль сварного шва, могут привести к высоким микронапряжениям и способствовать зарождению и раскрытию трещин.

Согласно литературным данным [6] микропористость определяется поступлением в сварочную ванну газов (в первую очередь водородом) во время сварки. При этом микропоры образуются в результате резкого изменения растворимости водорода в металле в момент затвердевания ванны.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке работ по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации и государственного задания в сфере научной деятельности (проект №11.351.2014/К).*

#### **Список литературы**

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, – 2000. – 272с.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. –М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
3. Зуев И. В., Рыкалин Н. Н., Углов А. А. Основы электронно-лучевой обработки материалов – М.: Машиностроение, 1978. - 239 с.
4. Шоршоров М.Х. Сварка титана и титановых сплавов –М.: Машиностроение, 1959. –133с.
5. Николаев Г.А. Сварка в машиностроении: Справочник. В 4-х – М.: Машиностроение, 1979. – 3 том/Под ред. Винокурова В. А., 1979. –567 с.
6. Овчинников В.В. Сварщик на лазерных и электронно лучевых сварочных установках. – М. : Издательский центр «Академия», 2008. – 64 с.

### **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС ПОРОШКОВ «КАРБИД ТИТАНА – ТИТАН»**

*М.Г. КРИНИЦЫН<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: krinmax@gmail.com

### **STRUCTURE AND PROPERTIES OF PROTECTIVE COATINGS PRODUCED BY ELECTRON BEAM DEPOSITION OF SHS COMPOSITE POWDERS "TITANIUM CARBIDE - TITANIUM"**

*M.G. KRINITSYN<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: krinmax@gmail.com

***Annotation.** A structure of Ti-TiC coatings with different contents of titanium binder, overlaid of composite powders, which were obtained by self-propagating high-temperature synthesis, was investigated. The structure was studied by X-ray analysis and metallography. A size of the carbide particles in coatings, hardness of coatings and rate of wear were measured.*

**Введение.** Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой изно-

состойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Толщина покрытий, наносимых на поверхность титана и его сплавов методами азотирования, оксидирования, хромирования, никелирования, вакуумно-дугового и магнетронного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить необходимый ресурс работы деталей с покрытиями. Кроме того, в большинстве перечисленных выше методов существует проблема адгезии - надежного сцепления покрытия с подложкой.

Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-7]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан-углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно.

Эта проблема контроля структуры наплавленного покрытия легко решается применением для наплавки композиционных порошков «TiC – титановая связка» с заранее заданными вышеперечисленными характеристиками структуры. Необходимо только подобрать такие технологические режимы наплавки, при которых не происходит перегрева гранул порошка с растворением карбидных включений в расплаве. В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод.

**Структура и свойства наплавленных покрытий.** Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80%. Микроструктура покрытий, наплавленных порошковыми смесями, содержащими композиционные порошки четырех исследованных составов, приведена на рис. 2. Структура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные титановой связкой. Размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке.

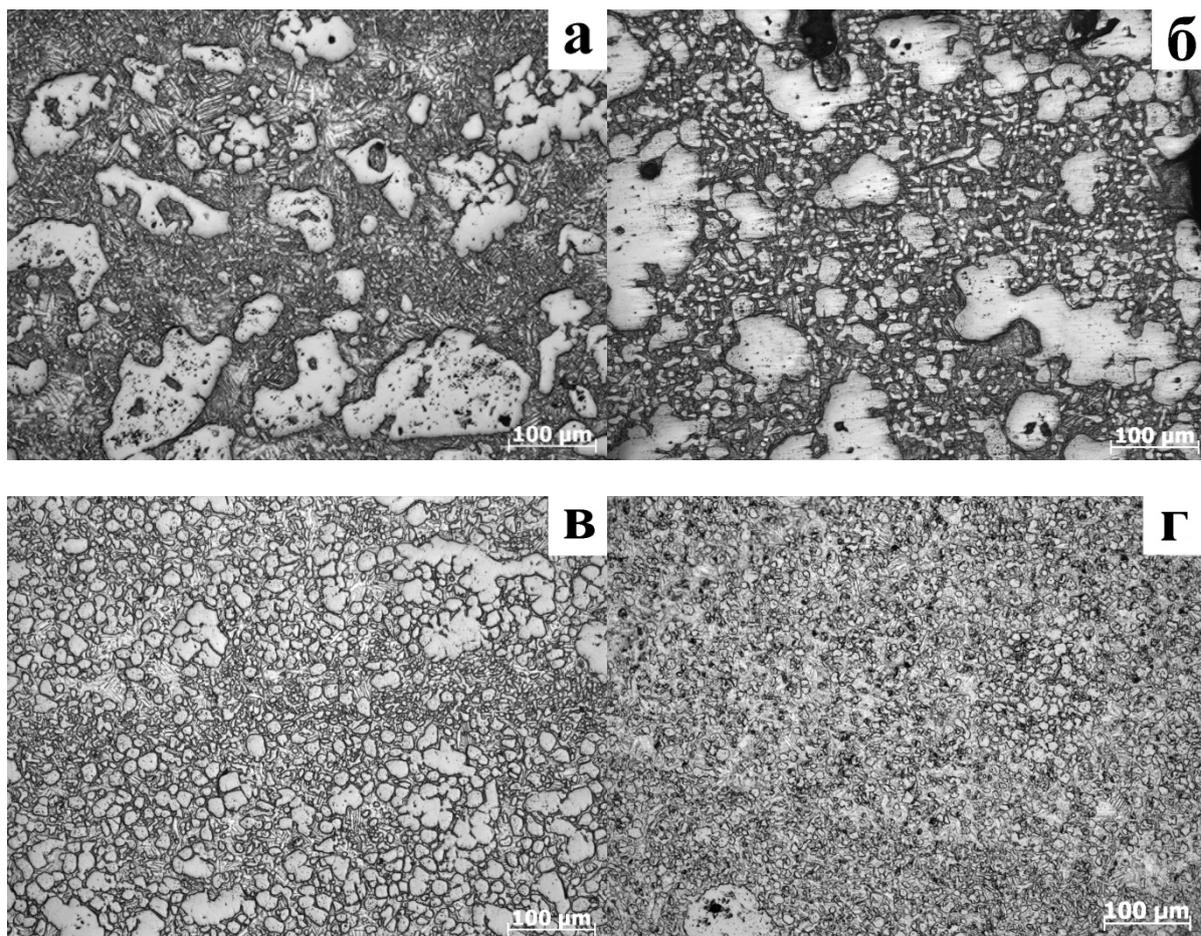


Рисунок 2 - Микроструктура наплавов  $TiC_x-Ti$  полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti с расчетным ( $x=1$ ) исходным содержанием титана: а) 30 об.%, б) 40 об.%, в) 50 об.%, г) 60 об.%

В покрытиях, наплавленных композиционным порошком с расчетным содержанием связки 30об.% Наблюдается значительная разница в размере карбидных частиц – с одной стороны это крупные ( $>100$  мкм) пористые частицы, с другой стороны мелкие ( $<20$  мкм) частицы в титановой связке. В связи с продолговатой формой многих мелких частиц, можно предположить, что большинство из них – титановые, с характерной для титана игольчатой формой, а зерна, имеющие более округлую форму - это карбидные зерна, отделившиеся от крупных частиц в процессе наплавления покрытия. В покрытиях остальных составов разброс по размеру карбидных частиц не так велик. Зависимость среднего размера зерна в исследуемых наплавленных покрытиях приведена на рис. 3.

Характер зависимости твердости покрытий от содержания связки в СВ-синтезированных порошках приведен на рисунке 4. Наблюдается тенденция на снижение твердости с увеличением содержания связки в порошках. Это можно объяснить, во-первых тем, что твердость нестехиометричного карбида ниже твердости стехиометричного, а с увеличением содержания связки в композиционных порошках карбид титана становится менее стехиометричным и во-вторых тем, что титановая связка обладает низкой твердостью, поэтому увеличение её содержания в композите приводит к снижению твердости в целом.

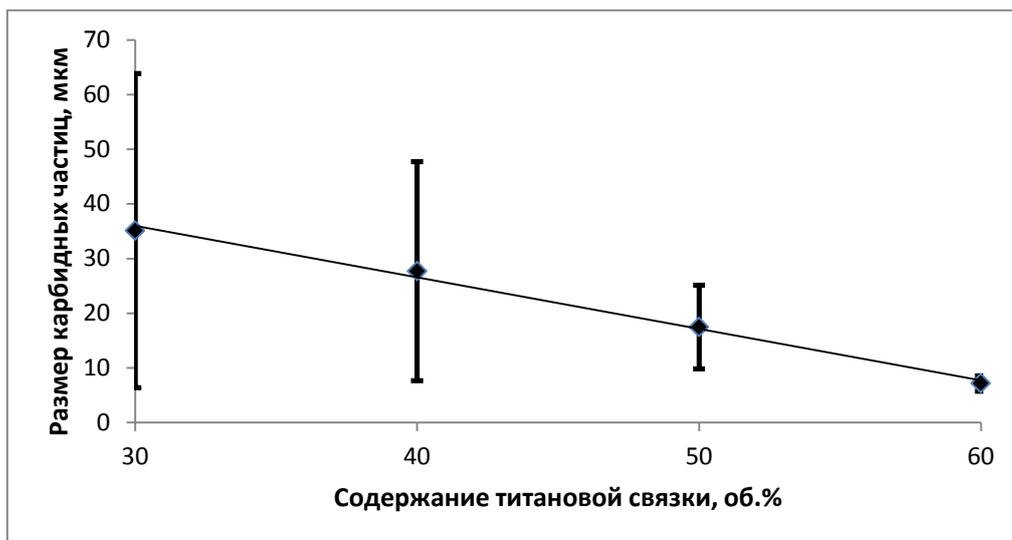


Рисунок 3 - Средний размер зерна в наплавках TiC+Xоб.%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti

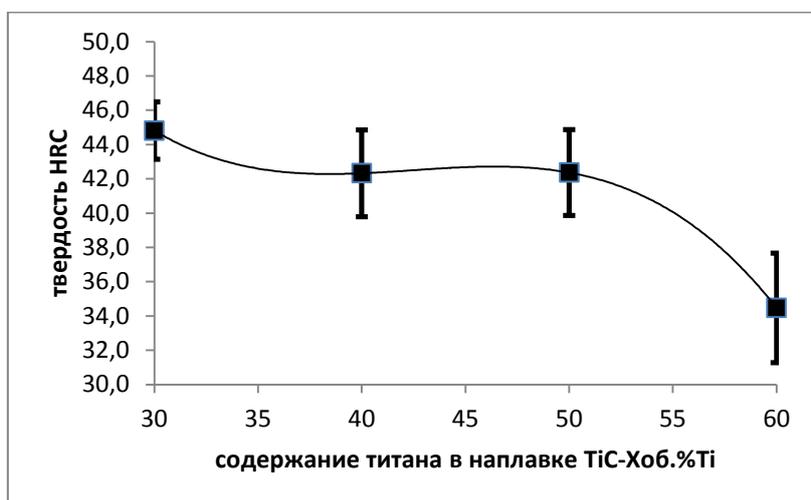


Рисунок 4 - Твердость наплавки TiC+Xоб.%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti

По результатам испытаний покрытий на абразивный износ (рис. 5) выявлена четкая корреляция структуры наплавленных покрытий с их износостойкостью. При одинаковом интегральном содержании связки в покрытиях наибольшую износостойкость имеет покрытие с дисперсными частицами карбида титана, равномерно распределенными в титановой матрице (рис. 2г). Минимальную износостойкость при изнашивании кварцевым песком имеет покрытие, состоящее из крупных карбидных частиц, окруженных титановой связкой (рис. 2а). Таким образом, при увеличении содержания титановой связки в порошковых композитах, несмотря на снижение твердости, покрытия увеличивают свою стойкость к абразивному износу. Для выяснения причин такой зависимости износостойкости от структуры требуются исследования механизма изнашивания.

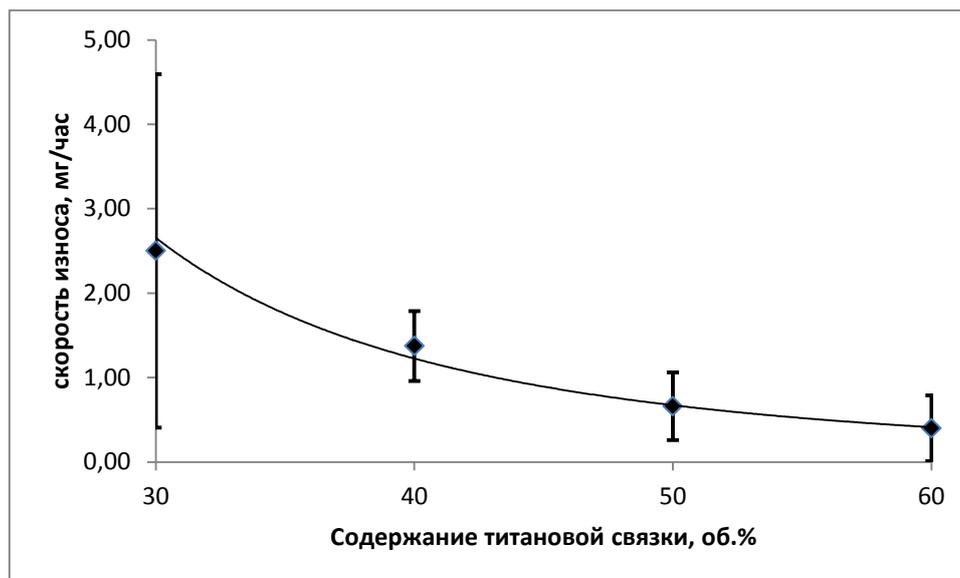


Рисунок 5 - Зависимость скорости износа от содержания титановой связки в наплавках TiC+Хоб.%Ti полученных на воздухе СВС синтезированием с дошихтовкой титаном до 80об.%Ti

Для определения областей эффективного применения наплавленных покрытий с различной структурой необходимо определение износостойкости при других видах испытаний на абразивный износ, а также триботехнические испытания в контактных парах с различными материалами.

#### Список литературы

1. Zwikker Ulrich, Titan und Titanlegierungen – Springer-Verlag, 1974. – 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engineering, 2011. – vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science. 2013, vol. 284, pp 472-481.
5. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineering Net Shaping. Scripta Materialia. 2003, vol. 48, iss. 9, pp 1337-1342.
6. V.E. Panin, S.I. Belyuk, V.G. Durakov, G.A. Pribytkov, N.G. Rempe Electron beam surfacing in vacuum: equipment, technology, coatings' properties. Welding production. 2000, vol. 2, pp. 34-38.
7. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2014. pp. 273-276.

8. G.A. Pribytkov, M.N. Khramogin, V.G. Durakov, and V.V. Korzhova. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel. *Welding international*. Vol. 22, No. 7, July 2008, pp. 465-467.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ СИЛУМИНА ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

*М.Е. РЫГИНА<sup>1</sup>, О.В. КРЫСИНА<sup>2</sup>, А.Д. ТЕРЕСОВ<sup>2</sup>, Ю.Ф. ИВАНОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)

E-mail: [L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)

## OPTIMIZATION OF PROCESSES ALLOYING SILUMIN BY IONIC-BEAM-PLASMA METHOD

*M.E. RYGINA<sup>1</sup>, O.V. KRISINA<sup>2</sup>, A.D. TERESOV<sup>2</sup>, YU. F. IVANOV<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

E-mail: [L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)

*Annotation.* The surface morphology, chemical composition, microstructure, nanohardness, and tribological properties of a film silumin on aluminum were investigated. The film (Al-25% Si) / substrate (Al-12% Si) has modified by ion-electron-plasma method. The wear resistance and hardness of a slight increase in 1.3 times.

**Введение.** Силумины (сплавы алюминий-кремний) занимают ведущие позиции во многих отраслях промышленности, несмотря на значительный прогресс материаловедения в области создания новых сплавов и композитов, превосходящих силумины по свойствам [1]. Это связано с их относительно низкой стоимостью и высокими удельными характеристиками. Основным недостатком силуминов – сравнительно низкие прочностные свойства и повышенная хрупкость, что существенно сужает сферу их применения.

Цель данного исследования заключается в разработке метода формирования поверхностного слоя силумина с повышенными прочностными и трибологическими свойствами.

**Материал и методики исследования.** На первом этапе обработки на образцы силумина марки АК12 (Al-12%Si) напыляли тонкую (0,5 мкм и 1,0 мкм) пленку силумина методом распыления образца силумина с концентрацией кремния 23 % высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, т.е. формировали систему пленка / подложка. На втором этапе систему пленка / подложка облучали высокоинтенсивным импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  и  $20 \text{ Дж/см}^2$ , длительности воздействия пучка электронов 150 мкс, количестве импульсов 5, частоте следования импульсов  $0,3 \text{ с}^{-1}$  с целью формирования поверхностного сплава на основе алюминия, обогащенного кремнием.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Анализируя результаты, представленные на рис. 1, можно отметить, что облучение системы пленка / подложка электронным пучком приводит к формированию на поверхности силумина морфологически разнообразной многофазной структура. Включения кремния при толщине пленки 0,5 мкм имеют глобулярную форму (рис. 1, а, б); при толщине пленки 1,0 мкм – островковую форму (рис. 1, в, г).

Результаты количественного анализа структуры поверхности системы пленка / подложка, облученной высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, представлены в таблице 1. Анализируя представленные в табл. 1 результаты, можно отметить, что электронно-пучковая обработка системы пленка/подложка приводит к формированию поверхностного слоя, концентрация кремния в котором существенным образом зависит и от толщины пленки, и от плотности энергии пучка электронов. При толщине пленки 0,5 мкм концентрация кремния в поверхностном слое несколько ниже концентрации кремния в исходном распыляемом силумине. При толщине пленки 1 мкм реализуется обратная ситуация.

Величина микротвердости модифицированного слоя определяется и концентрацией кремния в поверхностном слое (что и следовало ожидать) и плотностью энергии пучка электронов. Лучшим режимом модифицирования поверхностного слоя силумина АК12, позволяющим увеличить микротвердость в  $\approx 1,3$  раза, следует признать режим с параметрами 20 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup> при толщине напыляемого слоя 1 мкм.

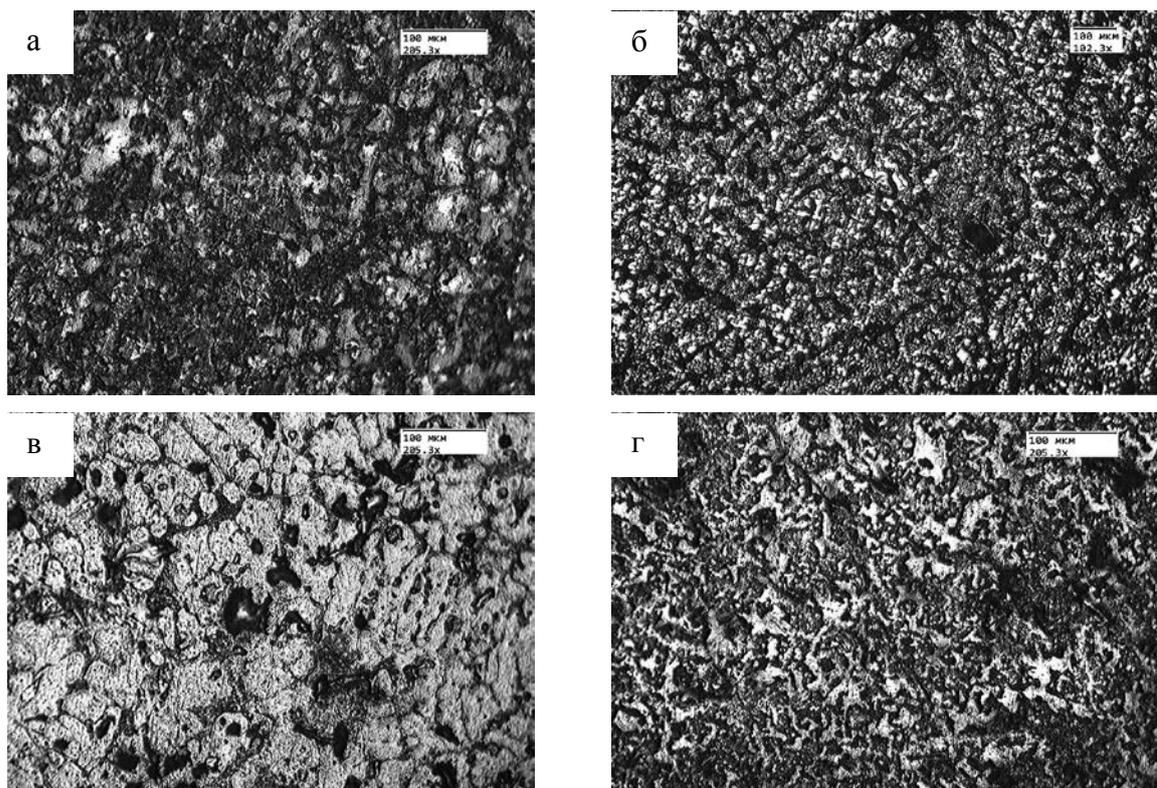


Рисунок 1 - Структура поверхности образцов системы пленка / подложка, облученной импульсным электронным пучком: а)  $E_S = 15$  Дж/см<sup>2</sup>,  $h=0.5$  мкм, б)  $E_S = 20$ ,  $h=0.5$ , в)  $E_S = 15$ ,  $h=1$ , г)  $E_S = 20$ ,  $h=1$  ( $h$  - толщина покрытия, мкм,  $E_S$  - плотность энергии пучка электронов, Дж/см<sup>2</sup>)

Таблица 1 - Концентрация кремния и величина микротвердости модифицированного электронным пучком поверхностного слоя системы пленка/подложка

Режим обработки образцов системы пленка /подложка	Содержание кремния на поверхности, %	Твердость, кг/мм <sup>2</sup>
Подложка, АК 12	12	125
$E_S=15$ Дж/см <sup>2</sup> , $h=0.5$ мкм	19,5	84
$E_S=20$ Дж/см <sup>2</sup> , $h=0.5$ мкм	20	104
$E_S=15$ Дж/см <sup>2</sup> , $h=1$ мкм	39,8	88,7
$E_S=20$ Дж/см <sup>2</sup> , $h=1$ мкм	31,8	165

В табл. 2 приведены результаты трибологических испытаний системы пленка/подложка, обработанной электронным пучком. Отчетливо видно, что модифицирование поверхности силумина при всех режимах облучения электронным пучком приводит к снижению скорости изнашивания. Наилучшим следует признать режим облучения 15 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>, толщина пленки 0,5 мкм, при котором скорость изнашивания снижается в  $\approx 1,3$  раза. Сопоставляя результаты, представленные в табл. 1 и табл. 2, можно отметить, что высокая твердость поверхностного слоя, формирующегося при облучении материала электронным пучком по режиму с параметрами 20 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup> при толщине напыляемого слоя 1 мкм не обеспечивает высокой износостойкости. Можно предположить, что высокая концентрация кремния в поверхностном слое приводит к охрупчиванию материала вследствие выкрашивания частиц кремния. Возможным способом снижения данного эффекта является измельчение включений кремния, т.е. формирование в поверхностном слое субмикро- нанокристаллической многофазной структуры.

Таблица 2 – Скорость изнашивания (V) и коэффициент трения ( $\mu$ ) модифицированного электронным пучком поверхностного слоя системы пленка/подложка. Режим облучения: 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>

$E_S$ , Дж/см <sup>2</sup>	$h$ , мкм	$V$ , 10 <sup>-6</sup> , мм <sup>3</sup> /(Н*м)	$V_0/V$	$\langle \mu \rangle$	$\langle \mu_0 \rangle / \langle \mu \rangle$
15	0,5	18630	1,31	0.648	0,94
15	1	22228	1,10	0.632	0,97
20	0,5	19416	1,25	0.633	0,97
20	1	21124	1,15	0.628	0,97
Исходный материал		24322		0.612	

Результаты наноиндентирования поверхностного слоя системы пленка/подложка, модифицированной электронным пучком с параметрами 15 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup> представлены на рис. 2. Отчетливо видно, что фиксируется упрочнение лишь тонкого поверхностного слоя. Однако этого оказывается достаточно для увеличения износостойкости материала.

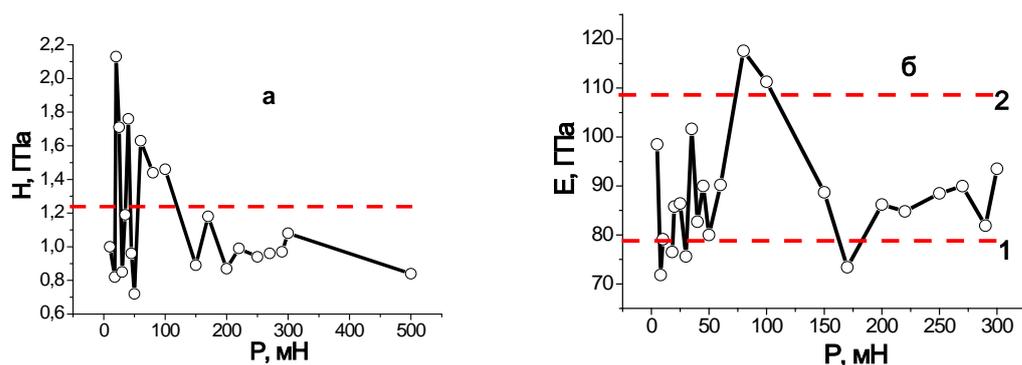


Рисунок 2-Зависимость твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  от нагрузки на индентор (метод наноиндентирования) поверхностного слоя силумина марки АК12, модифицированного путем напыления силумина (слой толщиной 0,5 мкм) и последующей обработки электронным пучком по режиму 15 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>. Штрихпунктирными линиями обозначены характеристики исходного силумина марки АК12 (для (б) – 1 – модуль Юнга силумина; 2 – модуль Юнга кремния).

**Заключение.** В результате выполненных исследований установлено, что ионно-электронно-плазменный метод позволяет осуществлять легирование поверхностного слоя силумина кремнием, переводя силумин эвтектического состава в заэвтектический. Выявлено, что модифицированные поверхностные слои характеризуются повышенными значениями твердости и износостойкости.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-29-00091).*

#### Список литературы.

1. Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов.- М.: МИСИС, 2008.-282 с.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОННО-ЭЛЕКТРОННО-ПЛАЗМЕННОГО МЕТОДА

*М.Е. РЫГИНА<sup>1</sup>, О.В. КРЫСИНА<sup>2</sup>, А.Д. ТЕРЕСОВ<sup>2</sup>, Ю.Ф. ИВАНОВ<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН)

E-mail: [L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)

### OPTIMIZATION OF PROCESSES ALLOYING ALUMINIUM BY IONIC-BEAM-PLASMA COATING

*M.E. RYGINA<sup>1</sup>, O.V. KRISINA<sup>2</sup>, A.D. TERESOV<sup>2</sup>, YU.F. IVANOV<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences

E-mail: [L-7755me@mail.ru](mailto:L-7755me@mail.ru)

**Annotation.** Modification of titanium (film) / aluminum (substrate) and silumin 25 wt.% (film)/aluminum systems are produced on the "SOLO" high-intensity pulsed electron beam at different modes of treatment. It leads to the formation of nanostructures. The hardness increased in 3 times and wear resistance in 7,5 times.

**Введение.** Легирование - это один из широко применяемых в промышленности способов придания металлу повышенных эксплуатационных, механических и др. свойств. Однако объемное легирование требует большого количества легирующего элемента. Ионно-электронно-плазменный метод, модифицируя сравнительно тонкий (десятки-сотни мкм) поверхностный слой, позволяет сократить количество легирующих элементов. Титан и кремний являются одними из главных добавок, которые используют для повышения твердости и износостойкости алюминия.

Основная цель данной работы – поиск оптимального режима ионно-электронно-плазменной обработки систем «титан (пленка)/алюминий (подложка)» и «кремний (пленка)/алюминий (подложка)», позволяющего кратно повысить твердость и износостойкость материала.

**Материал и методики исследования.** Материалы для системы «титан (пленка)/алюминий (подложка)»: подложка - алюминий марки А7; распыляли титан марки ВТ1-0. Синтез тонких (0,5 мкм) пленок Ti осуществлялся на специализированной вакуумной установке «ТРИО» в плазме дуговых разрядов низкого давления [1]. Система «кремний (пленка)/алюминий (подложка)»: подложка - алюминий марки А7; распыляли силумин заэвтектического состава (Al - 23 вес. % Si); толщина пленки 0,5 мкм и 1 мкм.

Модификацию системы «пленка/подложка» проводили интенсивными импульсным электронным пучком на установке «СОЛО» [1]; плотность энергии пучка электронов 10 Дж/см<sup>2</sup> и 15 Дж/см<sup>2</sup>, частота следования импульсов 0,3 с<sup>-1</sup>, число импульсов облучения изменяли в пределах от 3 до 30; длительность воздействия пучка электронов 50 мкс, энергия ускоренных электронов 18 кэВ.

Исследования элементного и фазового состава, дефектной структуры поверхности модифицирования проводили методами оптической (NEOFOT-32) и сканирующей электронной (SEM-515 Philips) микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000, съемка осуществлялась в медном отфильтрованном излучении Cu-K $\alpha$ 1; монохроматор СМ-3121). Прочностные свойства материала характеризовали микротвердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0,1 Н). трибологические свойства характеризовали величиной износостойкости и коэффициента трения.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Результаты исследования системы «титан (пленка)/алюминий (подложка)» показали, что наилучшие трибологические характеристики проявляются при режиме обработки с параметрами 15 Дж/см<sup>2</sup>, 3 имп., 50 мкс, 0,3 с<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 1) – скорость изнашивания модифицированного слоя снижается более чем в 7,5 раз (относительно алюминия А7). Однако с повышением твердости поверхностный слой показывает заметное снижение износостойкости. Данное явление вызвано особенностями структуры поверхности модифицирования.

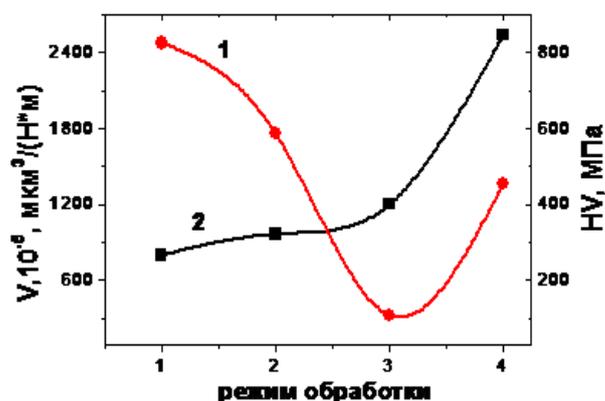


Рисунок 1- Скорость изнашивания (кривая 1) и микротвердость (кривая 2) поверхности технически чистого алюминия А7 (режим 1) и системы «пленка (Ti)/подложка (Al)» при различных режимов обработки электронным пучком с параметрами 2 – 10 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 10 имп.; 3 – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 3 имп.; 4 – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 50 мкс, 30 имп.

Характерные изображения структуры поверхности данной системы приведены на рисунке 2. При облучении электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов  $E_S=10 \text{ Дж/см}^2$  (10 имп.) и  $15 \text{ Дж/см}^2$  (3 имп.) пленка титана, нанесенная на поверхность алюминия, сохраняется, однако фрагментируется микротрещинами (рис. 2, а, б). Размеры фрагментов при  $E_S=15 \text{ Дж/см}^2$  в (3-4) раза меньше, по сравнению с образцом, облученным при  $E_S=10 \text{ Дж/см}^2$ . Объем микротрещин с поперечным размером  $\approx 10 \text{ мкм}$  заполняется расплавом алюминия, т.е. пленка титана вплавляется в поверхность образца алюминия. Параметр кристаллической решетки алюминия при  $E_S=10 \text{ Дж/см}^2$   $a = (0,4041 \pm 0.0001) \text{ нм}$ , что соответствует параметру решетки чистого алюминия; дополнительно к дифракционным максимумам алюминия и титана на рентгенограммах выявляются дифракционные максимумы фазы  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ; объемная доля интерметаллида  $\approx 20 \%$ , титана – 28 %.

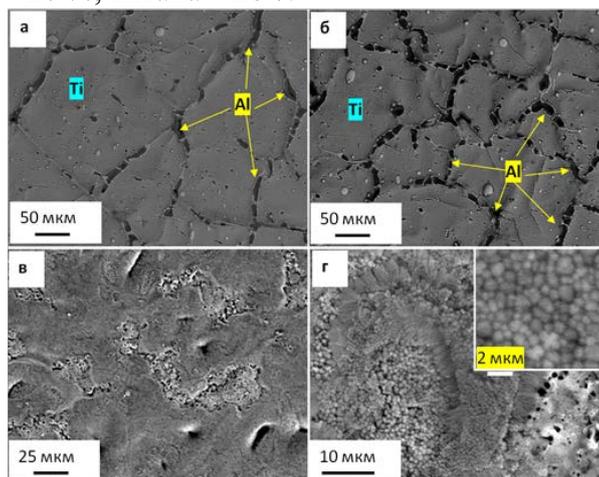


Рисунок 2-Структура поверхности системы пленка/подложка, облученной электронным пучком с параметрами а – 10 Дж/см<sup>2</sup>, 10 имп.; б – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 3 имп.; в, г – 15 Дж/см<sup>2</sup>, 30 имп.

Облучение при  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  (3 имп.) приводит к увеличению параметра решетки алюминия до  $a=(0,4050\pm 0.0001) \text{ нм}$ , что указывает на формирование сплава Al-Ti. Объемная доля интерметаллида  $\text{Al}_3\text{Ti}$  снижается до  $\approx 3 \%$ , объемная доля титана практически не изменяется ( $\approx 30 \%$ ). Увеличение количества импульсов воздействия с 3 до 30 при  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию структуры островкового типа (рис. 2, в, г). Области алюминия с пониженным содержанием титана имеют зернистую структуру с размерами (1 – 1,5) мкм; в областях, обогащенных титаном, размер зерен (0,3-0,5) мкм.

Анализируя систему «силумин (пленка)/алюминий (подложка)» можно отметить, что наибольшие показатели твердости проявляются при толщине напыляемой пленки 1 мкм и плотности энергии пучка электронов  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ . Увеличение плотности энергии пучка электронов до  $20 \text{ Дж/см}^2$  приводит (не зависимо от толщины напыляемого слоя силумина) к снижению микротвердости облученной поверхности. Подобным же образом изменяется и процентное содержание кремния в приповерхностном слое. Следовательно, одним из факторов, ответственных за увеличение микротвердости поверхностного слоя технически чистого алюминия А7 является формирование двухфазной (алюминий-кремний) структуры.

Характерные изображения структуры, полученные при данном эксперименте, приведены на рисунке 3.

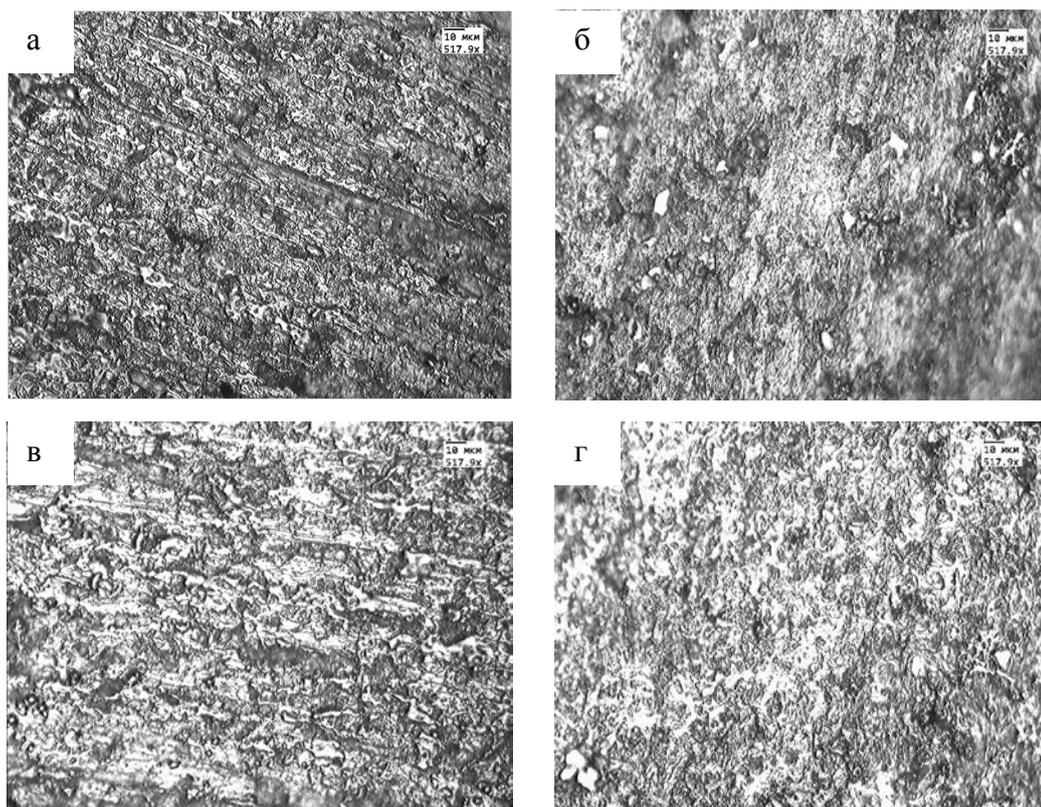


Рисунок 3 - Структура поверхности образцов системы пленка (Al-Si25%)/подложка (А7), облученной импульсным электронным пучком; а)  $E_s = 15$ ,  $h=0.5$ , б)  $E_s = 20$ ,  $h=0.5$ , в)  $E_s = 15$ ,  $h=1$ , г)  $E_s = 20$ ,  $h=1$  ( $h$ -толщина покрытия, мкм,  $E_s$ -плотность потока,  $\text{Дж/см}^2$ )

Таблица 1-Значение твердости системы «силумин (пленка)/алюминий (подложка)» при разных концентрациях кремния

Режим облучения	Твердость, МПа	Содержание кремния, %
Технически чистый алюминий	250	~0
$E_S = 15 \text{ Дж/см}^2$ , $h=0.5 \text{ мкм}$	425	29
$E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ , $h=0.5 \text{ мкм}$	370	6
$E_S = 15 \text{ Дж/см}^2$ , $h=1 \text{ мкм}$	548	35
$E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ , $h=1 \text{ мкм}$	470	30

Выполнены исследования зависимости твердости и модуль Юнга для образцов системы «силумин (пленка)/алюминий (подложка)» (толщина пленки 1 мкм), обработанной электронным пучком по режиму 20 Дж / см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп, 0,3 с<sup>-1</sup>. Результаты исследований представлены на рис. 4. В табл. 2 приведены трибологические характеристики данной системы.

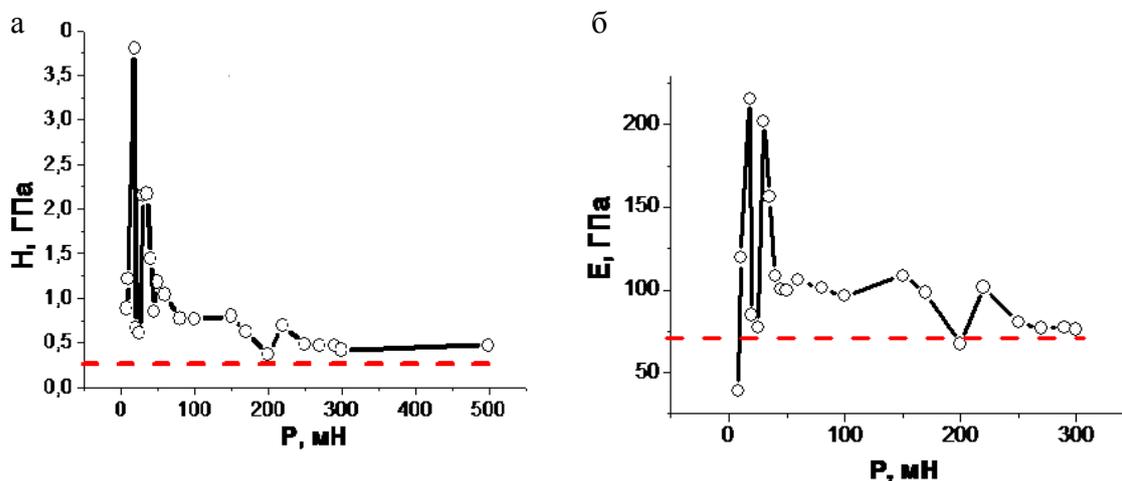


Рисунок 4-Зависимость твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  от нагрузки на индентор (метод нанопрофилирования) поверхностного слоя алюминия, модифицированного путем напыления силумина (слой толщиной 1 мкм) и последующей обработки электронным пучком по режиму 20 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>. Штрихпунктирными линиями обозначены характеристики исходного алюминия марки А7

Таблица 2-Значение твердости системы «силумин (пленка)/алюминий (подложка)» при разных концентрациях кремния

Режим	$V, 10^{-6}, \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	$V_0/V$	$\langle \mu \rangle$	$\langle \mu_0 \rangle / \langle \mu \rangle$
Технически чистый алюминий	7592		0.483	
$15 \text{ Дж/см}^2$ , $0,5 \text{ мкм}$	6080	1,25	0.385	1,25
$15 \text{ Дж/см}^2$ , $1 \text{ мкм}$	6566	1,16	0.4	1,21
$20 \text{ Дж/см}^2$ , $0,5 \text{ мкм}$	5466	1,39	0.353	1,37
$20 \text{ Дж/см}^2$ , $1 \text{ мкм}$	4790	1,59	0.311	1,55

Анализируя представленные в табл. 2 результаты можно отметить, что скорость изнашивания при оптимальном режиме облучения (20 Дж/см<sup>2</sup>, 150 мкс, 5 имп., 0,3 с<sup>-1</sup>) модифицированного материала уменьшается в 1,5 раза.

**Заключение.** Ионно-электронно-плазменный метод позволяет сформировать поверхностные слои, характеризующиеся повышенным значением твердости (более чем в 3) и износостойкости (более чем в 7,5 раз). Выявленный эффект обусловлен формированием многофазной многоэлементной структуры с относительно малым размером зерен.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 14-29-00091).*

#### **Список литературы.**

1. Модификация структуры и свойств эвтектического силумина электронно-ионно-плазменной обработкой / А.П. Ласковнев [и др.]; под ред. А.П. Ласковнева. – Минск: «Беларус. навука», 2013. – 287 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э110 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ**

*М.Н. БАБИХИНА*

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров  
Томский политехнический университет

E-mail: [m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

## **INVESTIGATION OF HYDROGENATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION RATE OF ZIRCONIUM ALLOY E110 COATED BY NICKEL LAYER**

*M.N. BABIKHINA*

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov  
Tomsk Polytechnic University

E-mail: [m.babihina@mail.ru](mailto:m.babihina@mail.ru)

***Abstract.** Investigation of temperature and pressure altering influence on hydrogen sorption rate of zirconium alloy E110 coated by nickel layer during hydrogenation at gas atmosphere was done in this work. It was shown that nickel coating on zirconium alloy results in significant hydrogen sorption rate increasing in temperature range 350 - 550 °C. The increasing of hydrogenation temperature from 350 °C to 550 °C at constant pressure 2 atm. leads to the hydrogen sorption rate increasing in 4.45 times for zirconium alloy coated by nickel layer. The increasing of hydrogenation pressure from 0.02 to 0.2 and from 0.2 to 2 atm. at constant temperature 550 °C leads to the hydrogen sorption rate increasing in 49.6 and 4.67 times respectively.*

**Введение.** Водород оказывает существенное влияние на физико-химические и механические свойства металлов и сплавов. Особенно актуальна эта проблема для циркониевых сплавов, которые эксплуатируются в активной зоне ядерного реактора [1-3]. Для проведения самых различных исследований необходимо подготавливать экспериментальные образцы с различными концентрациями водорода и с его различным распределением по объему материала. Однако при наводороживании циркониевых сплавов важно учитывать, что они покрыты оксидной пленкой, которая

снижает скорость сорбции водорода, а в ряде случаев может и полностью предотвратить проникновение водорода.

Увеличение скорости сорбции водорода возможно при нанесении слоя никеля на циркониевые сплавы. Никель имеет высокую физическую и химическую адсорбционную активность по отношению к водороду, и обладает высокой степенью проницаемости для водорода. Кроме того, оксидная пленка на никеле образуется хуже, чем на цирконии, что способствует абсорбции водорода.

С другой стороны на скорость сорбции водорода оказывают влияние параметры наводороживания. Так при наводороживании из газовой среды важными параметрами являются температура и давление водорода в реакционной камере. В настоящей работе проведено исследование влияния нанесения слоя никеля на скорость сорбции циркониевым сплавом Э110 при различных режимах наводороживания из газовой среды.

**Методика и материалы исследования.** Для исследования использовались прямоугольные плоские образцы циркониевого сплава Э110 (Zr1%Nb) размерами  $20 \times 20 \times 0,6$  мм. Образцы подверглись шлифованию для удаления оксидной пленки с помощью наждачной бумаги с маркировками по ISO-6344 1500 и 2000 для достижения шероховатости  $R_a \approx 0,05$  мкм [4]. Затем образцы подверглись ионной очистке, с последующим нанесением никеля. Ионная очистка и нанесение слоя осуществлялось методом магнетронного распыления [5] на вакуумной установке «Радуга-спектр». Наводороживание проводилось на установке Gas Reaction Controller LPB [6] при постоянном давлении 2 атм. и разных температурах в диапазоне 350-550 °С и при постоянной температуре 550 °С в диапазоне давлений водорода 0,02-2 атм.

**Результаты исследования.** На рисунке 1 представлены кривые сорбции водорода при давлении 2 атм. циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля в зависимости от температуры наводороживания.

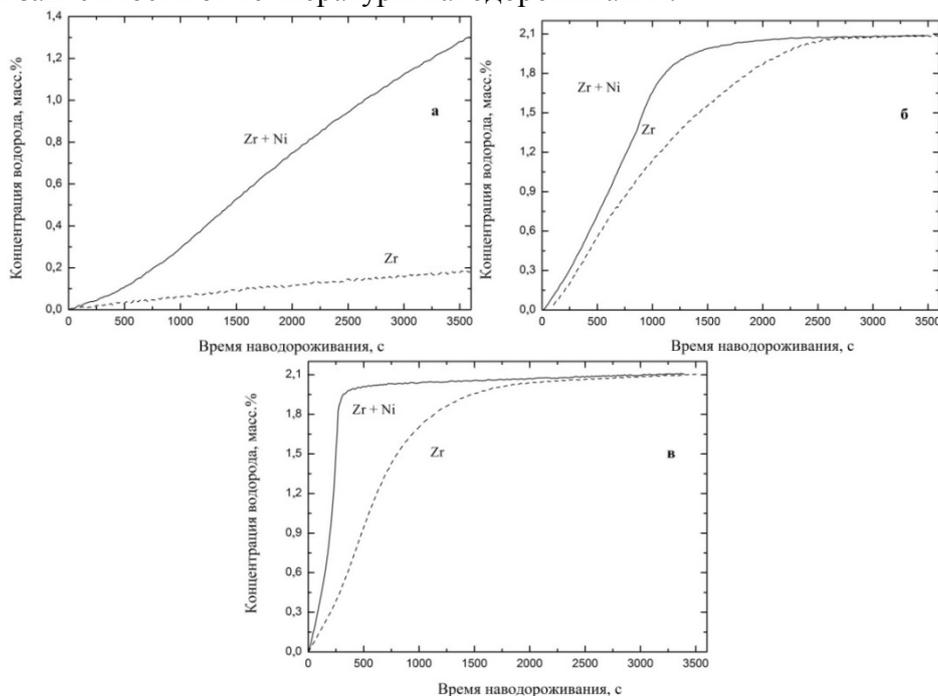


Рисунок 1 – Кривые сорбции водорода при давлении 2 атм. циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля в зависимости от температуры наводороживания: а) 350 °С; б) 450 °С и в) 550 °С

Из данных кривых видно, что с увеличением температуры увеличивается скорость сорбции водорода цирконием. Так же в данных графиках сравнивается скорость сорбции водорода цирконием со слоем никеля и без. Из полученных результатов видно, что никель увеличивает скорость проникновения водорода в материал.

Из данных кривых видно, что с увеличением температуры растет скорость сорбции водорода цирконием. Из полученных данных, представленных в таблице 1 видно, что Ni способствует увеличению скорости проникновения водорода в материал.

Таблица 1. Скорость сорбции водорода при различных температурах циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля

Температура, °С	Скорость сорбции (цирконий), $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с	Скорость сорбции (цирконий с никелем), $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с
350	0,05	0,40
450	0,90	1,68
550	1,55	5,79

На рисунке 2 представлены кривые сорбции водорода при постоянной температуре 550 °С и различных давлениях: 0,02 атм., 0,2 атм., 0,5 атм., 1 атм., 1,5 атм., 2 атм.

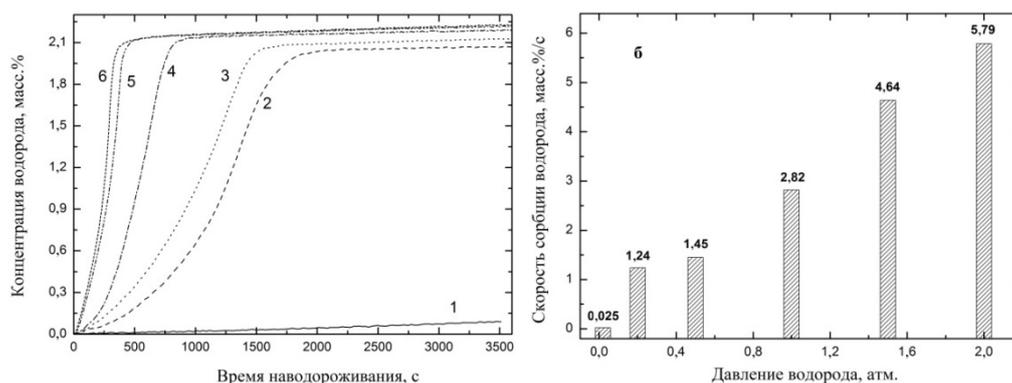


Рисунок 2 – Кривые сорбции водорода при температуре 550 °С циркониевым сплавом Э110 с нанесенным слоем никеля в зависимости от давления наводороживания: 1 – 0,02 атм.; 2 – 0,2 атм.; 3 – 0,5 атм.; 4 – 1 атм.; 5 – 1,5 атм.; 6 – 2 атм. (а) и скорость сорбции водорода при различных давлениях (б)

Из данных кривых видно, что с увеличением давления растет скорость сорбции водорода. Это связано с тем, что при повышении давления увеличивается скорость адсорбции водорода цирконием. Также данные результаты сведены в таблицу 2, которая подтверждает сделанные выводы.

**Заключение.** Исследование циркониевого сплава Э110 с нанесенным слоем никеля показало, что при увеличении давления до 2 атм. приводит к увеличению скорости сорбции до  $5,79 \times 10^{-3}$  масс.%/с при постоянной температуре 500 °С. Изменение давления от 0,02 атм. до 2 атм. при постоянной температуре 500 °С привело к увеличению концентрации водорода от 0,08 масс.% до 2,2 масс.%. Аналогичное исследование проводилось и для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля при постоянном давлении. Данная часть исследования показала, что при температуре 550 °С и постоянном давлении 2 атм. скорость сорбции водорода увеличивается

до  $1,55 \times 10^{-3}$  масс.%/с и до  $1,78 \times 10^{-3}$  масс.%/с для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно. Изменение температуры от 350 °С до 550 °С при постоянном давлении 2 атм. привело к увеличению концентрации водорода от 0,2 масс.% до 2,1 масс.% и от 1,3 масс.% до 2,1 масс.% для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно.

#### Список литературы

1. Воеводин В. Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – №. 2. – С. 10-22.
2. Steuwer A. et al. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides //Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – №. 1. – С. 145-152.
3. Nagase F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Т. 415. – №. 1. – С. 117-122.
4. Литовченко С. В. и др. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. – 2012.
5. Arnell R. D., Kelly P. J. Recent advances in magnetron sputtering //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 112. – №. 1. – С. 170-176.
6. Кудияров В. Н., Лидер А. М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP. – 2013. - №.10. – С. 3466-3471.

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИЛИКАТНЫЕ КРАСКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СОЙСТВАМИ

*ЛЕБЕДЕВА Е. Ю.<sup>1</sup>, КАЗЬМИНА О.В.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики высоких технологий

E-mail: [kriolanta@mail.ru](mailto:kriolanta@mail.ru)

### THE COMPOSITE SILICATE PAINTS WITH IMPROVED TECHNOLOGICAL PROPERTIES

*LEBEDEVA E.Y.<sup>1</sup>, KAZMINA O.V.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>National research Tomsk polytechnic university

<sup>2</sup>Institute of physics of high technologies

E-mail: [kriolanta@mail.ru](mailto:kriolanta@mail.ru)

**Annotation.** *The composition of one-packing silicate paint on the basis of liquid glass modified by acrylic dispersion in number of 5%, including inactive filler in number of 15% in the form of talc and chalk, zinc oxide ranging from 5 to 9% as a hardener, and an active silica component which contents changes depending on its nature was developed. Liquid glass compositions with usage of aerosol and activated quartz sand was received. They improved characteristics and increased viability approximately to one year.*

**Введение.** На сегодняшний день обычное лакокрасочное покрытие представляет всё больший интерес для исследователей, так как перестает выполнять только декоративные функции. Известны разнообразные составы покрытий, которые защищают, упрочняют окрашиваемую поверхность, предотвращают накопление влаги, и, как следствие, появление плесневых грибов. Однако данными свойствами

может обладать не каждый вид красок. Акриловые и масляные краски содержат достаточно летучих органических веществ, которые выгорают на солнце, а основные компоненты становятся питательной средой для различных микроорганизмов [1,2]. Кроме того, ввиду невысокого показателя адгезии к большинству силикатных поверхностей (кирпич, штукатурка, бетон), такие краски со временем накапливают воду, попадающую в микротрещины, что приводит к разрушению покрытия. Силикатные краски считаются незаменимыми для внутренней отделки, фасадных и реставрационных работ. При их использовании отсутствует характерный для большинства красок резкий запах [3].

Однако, быстрое отвердевание жидкостекольной композиции приводит к необходимости приготовления такой краски на месте ее применения путем смешивания сухой пигментной части с жидким стеклом. Готовая силикатная краска имеет срок хранения не более 3 суток, что значительно снижает популярность данного материала. Повысить жизнеспособность силикатной краски можно через введение в ее состав различных органических добавок [4]. Это удорожает конечный продукт и уменьшает его экологическую безопасность. Поэтому практический интерес представляют составы силикатных красок с высокой жизнеспособностью и пониженным содержанием летучих соединений, что позволяет сохранить пожаробезопасность и экологичность покрытия на основе жидкостекольной композиции.

Основное назначение неорганических наполнителей, входящих в состав краски, является улучшение физико-химических и технологических свойств краски. К группе активных наполнителей, введение которых увеличивает вязкость и вызывает отверждение жидкостекольной композиции, относится кремнеземистый материал. Его содержание в краске и вид влияет на ее жизнеспособность и устойчивость. Поэтому при разработке новых составов краски необходимо определить оптимальное количество и вид кремнеземистого компонента в композиции.

Цель данной работы – разработать состав одноупаковочной силикатной краски с пониженным содержанием органических добавок и повышенной жизнеспособностью.

**Материалы и методы исследования.** В качестве основы, выполняющей роль связующего для компонентов, входящих в состав краски, использовано промышленное калиевое жидкое стекло с плотностью  $1,3 \text{ г/см}^3$  и модулем три. Кремнеземистый наполнитель относится к группе активных компонентов и может быть введен в жидкостекольную композицию через материал различной природы, отличающийся по составу и дисперсности. Для сравнительного анализа в работе использованы такие кремнеземистые компоненты как кварцевый песок, маршалит, перлит, а также коллоидный кремнезем марки Аэросил – 175 (табл. 1). Отвердителем выбраны цинковые белила, основное назначение которых образовывать при взаимодействии с жидким стеклом нерастворимые силикаты. Неактивные наполнители и пигменты не вступают в реакцию с жидким стеклом, но придают композиции необходимые свойства, цвет и консистенцию. Для этих целей выбран кальций углекислый, тальк и диоксид титана. Для модифицирования силикатной краски в состав композиции дополнительно введена стирол - акриловая дисперсия, количество которой в составе краски не превышало 5 мас. %.

Таблица 1 - Характеристика кремнеземистого компонента

Кремнеземистый компонент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Природа компонента
Песок	53	100,00	1389	кристаллическая
Маршалит	169	30,00	1053	кристаллическая
Перлит	150	18,00	1100	аморфная
Аэросил – 175	175 10 <sup>3</sup>	0,04	130 г/л	аморфная

Жидкостекольная композиция готовилась в две стадии. На первом этапе сухая часть композиции подвергалась механоактивации на планетарной мельнице Pulverisette – 6 в течение 10 минут. Данная операция проводилась с целью перехода неактивной поверхности инертных материалов к химически активному состоянию, которое выражается в повышенной реакционной способности компонентов смеси. На втором этапе осуществлялась гомогенизация жидкой композиции, полученной с добавлением модифицированного жидкого стекла с последующей фильтрацией через сито 0315. О физико-химических процессах, протекающих в процессе эксплуатации покрытия, судили по данным исследования микроструктуры образцов с применением растрового электронного микроскопа (JCM – 6000). Оценку технологических свойств краски, таких как укрывистость, вязкость, степень меления и время высыхания проводили по стандартным методикам согласно ГОСТ 28196-89.

**Результаты и их обсуждение.** За основу выбран базовый состав композиции, включающий 10 мас. % талька и 5 мас. % мела, содержание силикатизатора, в роли которого выбран оксид цинка, изменялось в пределах от 5 до 9 мас. %. Содержание кремнезема в композиции изменялось от 0,1 до 0,25 мас. % (с шагом 0,25 %) в случае использования аэросила, и от 5 до 15 % (с шагом 5 %) при использовании кварцевого песка, маршаллита и перлита. Предварительные исследования вязкости композиции и ее жизнеспособности показали, что оптимальным является содержание в композиции 0,25 % аэросила и 15 % природных кремнеземистых компонентов. Количество акриловой дисперсии во всех составах оставалось постоянным 5 %. Именно на этих составах и проводились последующие эксперименты по определению технологических свойств жидкостекольных композиций. В таблице 2 приведены экспериментально полученные данные по укрывистости и степени меления, а также эксплуатационным характеристикам краски, включая адгезию покрытия к керамической подложке, его водопоглощение и комплексный показатель сорбционной водопроницаемости. Согласно этим данным наиболее оптимальными выглядят составы с кварцевым песком и аэросилом. Композиции этих составов имеют относительно низкую укрывистость, что отвечает за меньший расход краски и экономически целесообразно.

Таблица 2- Технологические и эксплуатационные свойства композиций и покрытий

Кремнеземистый наполнитель	Свойства композиции		Характеристики покрытия		
	Укрывистость, г/мм <sup>2</sup>	Степень меления, балл	Адгезионная прочность, МПа	Водопоглощение, мас. %	*Показатель кг/м <sup>2</sup> ч <sup>0,5</sup>
Песок	240	1,5	1,5	0,24	0,002
Маршалит	300	2,5	1,2	0,70	0,018
Перлит	270	2,0	1,3	0,30	0,015
Аэросил	220	1,0	1,7	0,15	0,009

\*Показатель - значение сорбционной влажности

Жидкостекольные композиции с наполнителем в виде активированного песка и аэросила рассмотрены на предмет микроструктуры. На электронных микроснимках покрытий (Рисунок 1) видно, что для состава с песком имеют место образования в виде глобулярных частиц округлой неправильной формы, а с аэросилом – иглообразные включения, отвечающие за волластонит.

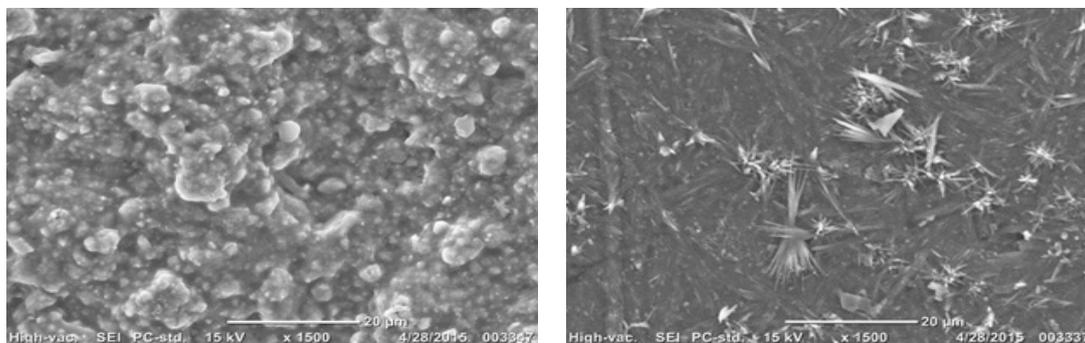


Рисунок 1 - Электронные микроснимки покрытий с наполнителем: а) кварцевый песок; б) аэросил

Наличие такой структуры подтверждается результатами рентгенофазового анализа. За счет игольчатой структуры, волластонит проявляет армирующие свойства, а высокая адгезия его к разным поверхностям обеспечивают повышенные показатели прочности и высокое сцеплением с основанием.

Жизнеспособность краски оценивалась стандартным методом, согласно ISO 9514:2005, путем измерения условной вязкости по воронке сразу после смешивания компонентов и после выдержки пробы в закрытой емкости в течение одного года. Время истекания свежеприготовленных композиций через воронку при температуре 20 °С составило 14 секунд для состава с песком и 16 секунд для состава с аэросилом. Измерения вязкости с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда показали, что вязкость композиций зависит от скорости сдвига. С уменьшением количества наполнителей, включая кремнеземистый компонент, с 50 до 30 %, вязкость системы уменьшается с 600 до 300 мПа·с при скорости сдвига 50 об/мин и температуре 30 °С. Это указывает на принципиальную возможность использования одноупаковочной силикатной краски с кремнеземистым наполнителем в виде активированного песка (15 %) или аэросила (0,25 %) в заданных временных пределах.

**Заключение.** Разработаны составы одноупаковочной силикатной краски на основе жидкого стекла с добавлением акриловой дисперсии в количестве 5 % и активного кремнеземистого компонента, содержание которого меняется в зависимости от его природы. Краски обладают улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками: морозостойкость – не менее пяти циклов, грибостойкость – менее одного балла, степень меления – не более 2 баллов. Укрывистость жидкостекольных композиций, включающих как аэросил, так и песок и не превышает 250 г/м<sup>2</sup>, что отвечает требованиям государственного стандарта. Опытные образцы с покрытиями разработанных составов обладают низким значением сорбционной влажности, причем минимальное значение имеют покрытия полученные с аэросилом. Это объясняется образованием в процессе твердения игольчатого волластонита, а также силикатообразованием оксидов цинка и кальция, что подтверждается данным рентгенофазового анализа. Жизнеспособность краски составляет не менее од-

ного года, по сравнению с двумя месяцами гарантийного срока хранения стандартной силикатной краски (без отвердителя).

#### Список литературы

1. Loganina, V.I. Polymer silicate paints for interior decorating // Contemporary Engineering Sciences. 2015, vol. 8, Issue 1-4, P. 171-177.
2. Vesely, D., Kalenda, P., Nemes, P. Nanoparticles of soluble alkaline silicates as corrosion inhibitors in water based polymer dispersions Materials Research Innovations. 2009, vol. 13, Issue 3, P. 302-304.
3. Shinkareva, E.V., Lazareva, T.G., Bychko, G.V. Flow properties of silicate paints for decorating glass articles Glass and Ceramics. 2004, vol. 61, Issue 3-4, P. 96-98.
4. Greenwood P. Modified silica sols: Titania dispersants and co-binders for silicate paints // Pigment and Resin Technology. 2010, vol. 39, Issue 6, P. 315-321.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

*М.С. ГОЛОВКО, Ч.А. КУЖУГЕТ*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

E-mail: [ymka05\\_08@mail.ru](mailto:ymka05_08@mail.ru)

*Annotation.* Regular surface nano-textures of aluminum oxide ceramics have been obtained with the use of laser and electron beam impacts. The geometry and phase composition of the nano-textures were investigated using the methods of electron microscopy and structure analysis.

Широкое применение алюмооксидная керамика находит в технологии изготовления подложек для интегральных схем. Реальная поверхность любых керамических изделий имеет большое количество дефектов: межзеренные поры, границы зерен, дефекты шлифовки, дислокации и различного рода загрязнения. Уменьшить количество дефектов можно с помощью различных электрофизических воздействий с использованием лазерных, ионных, электронных, плазменных и других обработок. Наряду с уменьшением шероховатости поверхности при проведении лазерной и электронной обработки наблюдается изменение химического состава приповерхностного слоя, т.е. модифицирование поверхности.

В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств алюмооксидной керамики ВК-94 следующих модификаций:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (необработанная поверхность оксида алюминия),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (обработанная поверхность лазерным и электронным пучками с плотностью мощности 103–104 Вт/см<sup>2</sup>). Исследование поверхности данных образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-1000 с разрешающей способностью 30 нм.

В результате воздействия излучения происходит три уровня текстурирования поверхности: макро- и микро- и нанотекстурирование. При воздействии лазерного и электронного излучений на необработанную поверхность керамики (рис.1 а) происходит ее макротекстурирование, которое связано с глобальным улучшением поверхности, заплавлением межзеренных пор и созданием полос сканирования (рис.1 б). Микротекстурирование при лазерной обработке связано с перекристалли-

зацией  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$ , которое приводит к изменению цвета поверхности вплоть до черного. Также при обработке поверхности лазером наблюдается нанотекстурирование, заключающееся в направленной перекристаллизации второй фазы ( $\gamma-Al_2O_3$ ) с образованием регулярной нанотекстуры «шеvronного типа». При электронной обработке происходит оплавление поверхности  $Al_2O_3$  с последующей перекристаллизацией материала, появлению кристаллитов и их увеличением (рис.1 в).

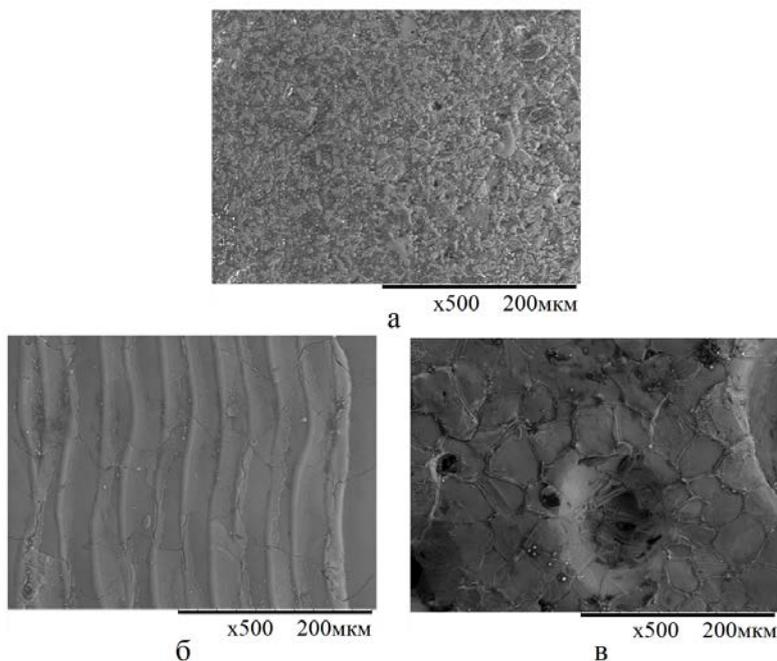


Рисунок 1 – а) изображение поверхности необработанной керамики; б) обработанной лазером; в) обработанной электронным пучком

На рисунке 2 приведен сравнительный анализ химического состава исследуемых образцов, полученный с помощью рентгеноспектрального анализатора Quantax 50.

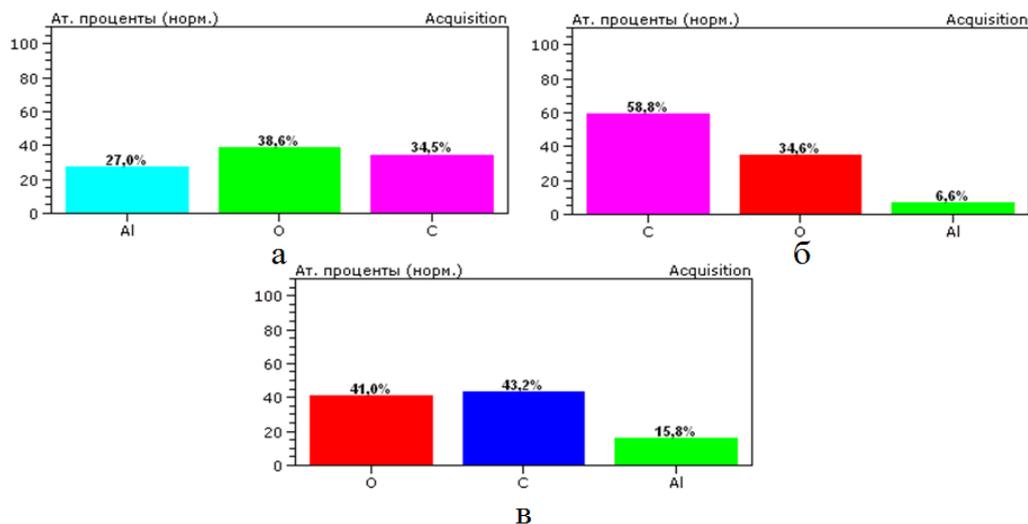


Рисунок 2 – а) химический анализ необработанного образца  $Al_2O_3$ ; б) после обработки лазером; в) после обработки электронным пучком

Как показано на рисунке 2, процентное содержание углерода в областях обработанной лазером и обработанной электронным пучком выше, чем у необработанного образца. Это предположительно объясняется тем, что при обработке поверхности  $Al_2O_3$  на поверхности образуются разорванные химические связи и при этом углерод адсорбируется из атмосферы. Вследствие этого обработанная поверхность керамики обладает повышенной адгезионной и адсорбционной способностями. Химическая активность  $Al_2O_3$   $\gamma$  – модификации при этом увеличивается по сравнению с необработанной керамикой.

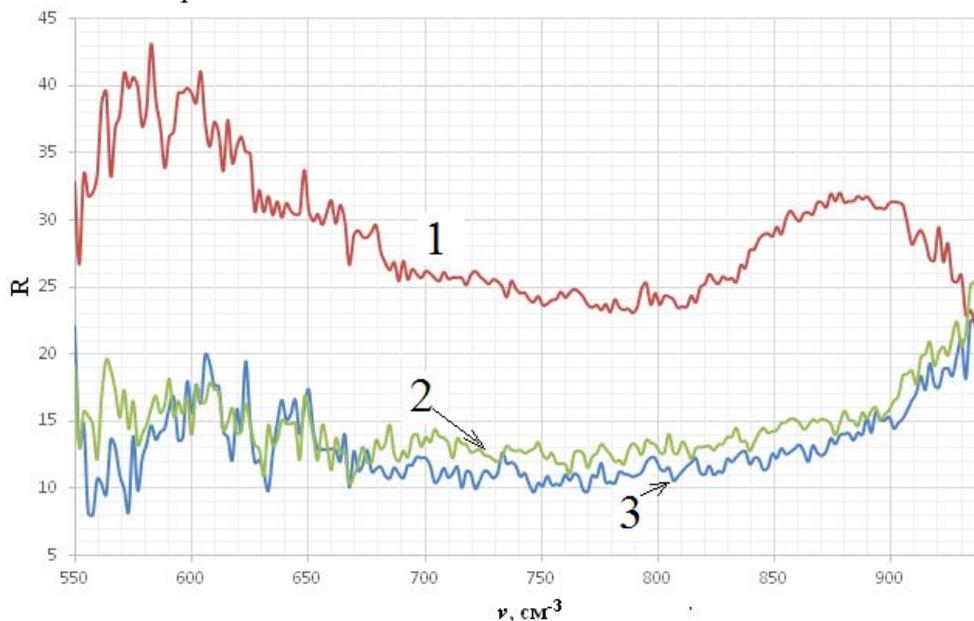


Рисунок 3 – 1) ИК-спектр не обработанной керамики  $Al_2O_3$ ; 2) обработанной электронным пучком; 3) обработанной лазером

Из рисунка 3 видно, что форма зависимостей графиков отличается незначительно. Данные спектры отличаются только коэффициентом отражения, так как представленные образцы имеют различные модификации. Обработанные образцы алюмооксидной керамики, несмотря на то, что по сравнению с необработанной керамикой они имеют более ровную текстурированную поверхность обладают меньшими значениями коэффициента отражения. Это объясняется тем, что при обработке на поверхности появляются микротрещины и поглощающие центры. Образец  $Al_2O_3$ , обработанный лазером имеет наименьший коэффициент отражения вследствие того, что при обработке он приобретает черный цвет.

Таким образом, появляется возможность управления оптическими, механическими и электрическими свойствами поверхности за счет ориентированных определенным образом структурных образований, а также существенным образом изменить каталитическую и адсорбционную способность поверхности, что является важными факторами при использовании алюмооксидной керамики при производстве гибридных интегральных схем.

### Список литературы

1. Исследование центров Льюиса и Брнестеда с помощью ИК – спектроскопии: доклад, тезисы доклада / Т. Х. Фам, М.С Головкин, Ч.А Кужугет // Научная сессия ТУСУР-2015. - Томск : В-Спектр, 2015, - ч. 2. - С. 301-304.

2. Нанотекстурирование поверхности алюмооксидной керамики с помощью лазерных и электронных пучков: доклад, тезисы доклада / Е. В Саврук // Доклады ТУСУРа. – 2010. - № 2 (22), - ч. 1. – С. 204-206.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ta_2O_5$ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

ЗАЙЦЕВА Е.И., ИПАТОВА Е.О.

Руководитель профессор каф.ФЭ Смирнов С.В

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

*Приводятся результаты исследования эллипсометрических параметров тонких наноразмерных пленок  $Ta_2O_5$ , установлена связь этих параметров с углом падения луча и шероховатостью поверхности.*

В последнее время наноразмерные пленки  $Ta_2O_5$  широко используются в микро- и нанoeлектронике благодаря своим электрофизическим свойствам.

В работе были исследованы пленки  $Ta_2O_5$  толщиной 100-200 нм на подложке монокристаллического кремния, полученные ВЧ магнетронным распылением мишени металлического тантала в атмосфере кислорода [4].

В работе проводились измерения пленок методом спектральной эллипсометрии.

Параметры  $\psi$  и  $\Delta$  являются основными оптическими параметрами в эллипсометрии. Они являются чувствительными к оптическим свойствам пленки, что позволяет определить ее структуру, состав и качество[2].

Для исследования использовался спектральный эллипсометрический комплекс «Эллипс 1891 САГ», работающий в диапазоне длин волн 350-1000 нм и предназначенный для проведения прецизионных измерений толщины однослойных и многослойных тонкопленочных структур, а также исследования спектральных оптических постоянных (показателя преломления и коэффициента поглощения), структурных свойств материалов (пористость; наличие, концентрация и распределение примесей в пленке) [3].

Измерения  $\psi$  и  $\Delta$  проводились на разных длинах волн: 400, 600 и 1000 нм и при углах падения луча от 45 до 70 градусов.

На рисунке 1.1 представлена зависимость параметра  $\psi$  от угла падения луча  $\alpha$ .

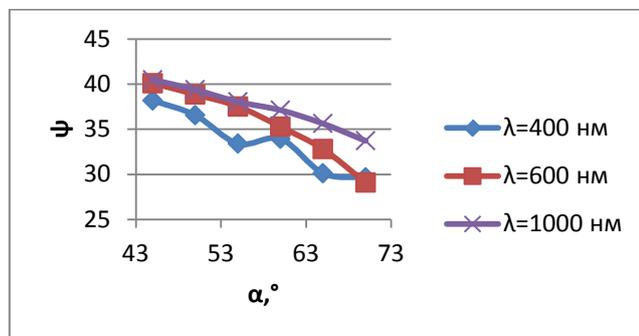


Рисунок 1.1 – Зависимость  $\psi$  от угла падения  $\alpha$

Как видно из рисунка 1.1 при увеличении угла падения луча параметр  $\psi$  убывает и стремится к минимальному значению.

На рисунке 1.2 представлена зависимость параметра  $\Delta$  от угла падения  $\alpha$ .

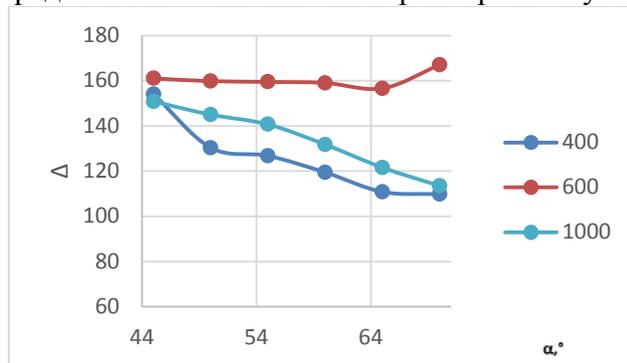


Рисунок 1.2 – Зависимость  $\Delta$  от угла падения  $\alpha$

Из рисунка 1.2 видно, что при увеличении угла падения параметр  $\Delta$  уменьшается. Вероятнее всего, причиной данного явления является шероховатость поверхности пленки. Фотографии профиля поверхности с высоким разрешением показали наличие неровностей на поверхности пленки высотой 10-15нм [1].

На рисунке 1.3 представлена морфология пленки  $Ta_2O_5$ .

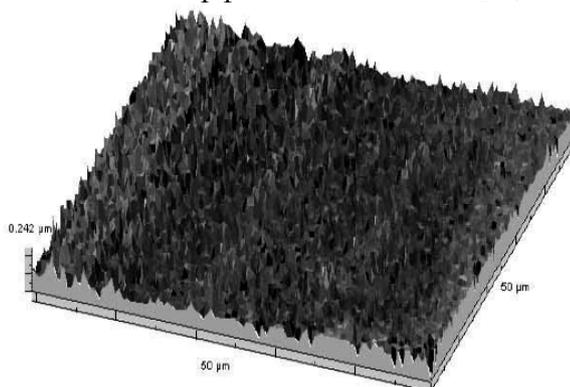


Рисунок 1.3 - Морфология пленки  $Ta_2O_5$

В результате данной работы установлено, что измеряемые эллипсометрические параметры, а, следовательно, и вычисляемые с помощью них показатель преломления и толщина пленки, являются функциями угла падения света. Проводя угловые измерения, можно получить информацию о шероховатости пленки. На основании чего можно сделать вывод о состоянии поверхности пленки.

#### Список литературы

1. Громов В.К. Введение в эллипсометрию/В.К. Громов - Ленинград 1986, - 190с
2. Швец В.А, Спесивцев Е.В. Эллипсометрия / Е.В Спесивцев, В.А Швец - Новосибирск 2013, - 87с
3. Резвый Р.Р. Эллипсометрия в микроэлектронике. – М.: Радио и связь, 1983. – 120с., ил.
4. Смирнов С.В., Чистоедова И.А., Литвинова В.А. Структуры и свойства тонких пленок тантала, полученных магнетронным распылением / Доклады Томского Государственного Университета Систем Управления и Радиоэлектроники, ТУСУР, 2005. №4, с.80-83.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И АБРАЗИВНОГО ИЗНОСА ВАЛИКА, НАПЛАВЛЯЕМОГО СТАЛЬЮ 25X5ФМС

*Д.А. ТИТОВ, Н.В. КИБКО*

Сибирский государственный индустриальный университет  
Институт металлургии и материаловедения  
E-mail: [titov.dima@mail.ru](mailto:titov.dima@mail.ru)

*D.A. TITOV, N.V. KIBKO*

Siberian state industrial university  
Institute of metallurgy and materials science  
E-mail: [titov.dima@mail.ru](mailto:titov.dima@mail.ru)

***Annotation.** The Influence of the introduction to composition of powder steel 25X5ФМС carbon-fluorine containing additives and nickel on the microhardness of martensite, hardness and abrasive wear of the deposited layer. Found that the use of carbon-fluorine containing material and the nickel enhances the microhardness of martensite and the hardness of the deposited layer, reduces the rate of abrasion.*

**Введение.** Для повышения стойкости прокатных валков на металлургических предприятиях широко применяется наплавка с использованием порошковой проволоки марки ПП-Нп-25X5ФМС по ГОСТ 26101-84, которая позволяет получать высокие значения ударной вязкости наплавленного металла при повышенных температурах. Однако применение данной проволоки обеспечивает анизотропию твердости наплавленного слоя и уменьшение эксплуатационной стойкости прокатных валков, что связано с присутствием недопустимых дефектов: пор, раковин и неметаллических включений [1].

Для изучения механических свойств и абразивного износа наплавляемой стали 25X5ФМС в лабораторных условиях были изготовлены образцы порошковых проволок. Взамен аморфного углерода использовали углеродфторсодержащую пыль (отходы металлургического производства) со следующим химическим составом, масс. %:  $Al_2O_3 = 21-46$ ;  $F = 18-27$ ;  $Na_2O = 8-15$ ;  $K_2O = 0,4 - 6\%$ ;  $CaO = 0,7- 2,3$ ;  $SiO_2 = 0,5-2,5$ ;  $Fe_2O_3 = 2,1-3,3$ ;  $C_{общ} = 12,5-30,2$ ;  $MnO = 0,07-0,9$ ;  $MgO = 0,06-0,9$ ;  $S = 0,09-0,19$ ;  $P = 0,10-0,18$  [2]. В состав ряда образцов проволоки вводили никель в количестве 0,50%, 0,56% и 0,81%.

Измерение твердости исследуемых образцов выполняли по методу Роквелла и Виккерса в соответствии с требованиями ГОСТ 9013-59 и ГОСТ 9450-76. Микротвердость мартенсита в структуре образцов определяли на цифровом микротвердомере модели HVS-1000 с автоматической поворотной головкой и цифровым отображением данных. Нагрузка на индентор составляла 1 Н.

Скорость истирания наплавленного слоя опытных образцов определяли путем проведения испытания на износ на машине 2070 СМТ – 1. При этом были выбраны следующие параметры: диапазон измерения частоты вращения вала нижнего образца (диапазон А) – 75-750 мин<sup>-1</sup>; диапазон измерения момента трения (диапазон I) – 1-10 Н·м.

В результате определения физико-механических свойств образца № 1 с использованием в качестве добавки аморфного графита установлено, что микротвердость мартенсита в структуре наплавленного металла составляет 385 НВ, твердость наплавленного слоя – 45,4 HRC, а скорость истирания - 0,00059 г/мин (таблица 1).

Таблица 1 - Микротвердость мартенсита в структуре исследуемых образцов, твердость и скорость истирания наплавленного слоя

№ образца	$\mu_n$ , HV	HRC	Скорость истирания, г/мин
		<i>среднее</i> <i>минимальное / максимальное</i>	
1	385	$\frac{45,4}{45,2 / 46,0}$	0,00059
2	387	$\frac{45}{45,0 / 45,5}$	0,00055
3	402	$\frac{45,7}{45,0 / 46,5}$	0,00053
4	476	$\frac{45,5}{45,2 / 45,8}$	0,00057
5	483	$\frac{46,1}{45,2 / 47,5}$	0,00053

Примечание: 1 – образец с добавлением графита аморфного; 2 – образец с добавлением углеродфторсодержащей пыли, 3 – образец с добавлением углеродфторсодержащей пыли и 0,50% никеля, 4 – образец с добавлением углеродфторсодержащей пыли и 0,56% никеля, 5 – образец с добавлением углеродфторсодержащей пыли и 0,81% никеля

Использование углеродфторсодержащей добавки (образец №2) взамен аморфного углерода практически не оказывает влияние на значения микротвердости мартенсита и твердость наплавленного слоя и незначительно снижает его абразивный износ.

Введение в состав проволоки углеродфторсодержащего материала и 0,50% никеля незначительно повышает микротвердость мартенсита и твердость наплавленного слоя, при этом скорость его истирания снижается на 10% по сравнению с образцом №1.

Добавление в шихту никеля в количестве 0,56% значительно повышает микротвердость мартенсита на 19%, практически не оказывает влияние на твердость наплавленного слоя и незначительно снижает скорость его истирания.

Использование 0,81% никеля в большей степени повышает микротвердость мартенсита (на 21%) и твердость наплавленного слоя, при этом снижает скорость его истирания на 10%.

Таким образом, введение в состав шихты углеродфторсодержащего материала и никеля взамен аморфного графита повышает микротвердость мартенсита в структуре стали 25Х5ФМС, увеличивает твердость наплавленного слоя и снижает его абразивный износ. Наибольший эффект повышения физико-механических свойств обеспечивается при использовании 0,81% никеля.

### Список литературы

1. Кондратьев И.А. Дуговая и электрошлаковая наплавка валков прокатных станов / И.А. Кондратьев, Рябцев И.А., Кусков Ю.М. // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2005. – № 4. – С. 14-17.
2. Kozyrev N.A. New carbon-fluorine containing additive for the welding fluxes / N.A. Kozyrev, R. E. Krukov, D.E. Kolmogorov // Mechanics and materials vol.682 (2014) – P. 495-498.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ГРАНИЦЕЙ РАЗДЕЛА МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Т.А. КОНСТАНТИНОВА, А.И. МАМАЕВ, А.К. ЧУБЕНКО, В.А. МАМАЕВА

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [konstantinova.ta9@gmail.com](mailto:konstantinova.ta9@gmail.com)

## CONSTRUCTION OF THERMOSTABLE COATING ON ALLOYS OF VALVE METAL TEXTURED BORDER RESOLVED BY MICRO PLASMA OXIDATION

T.A. KONSTANTINOVA, A.I. MAMAIEV, A.K. CHUBENKO, V.A. MAMAIEVA

National Research Tomsk State University

E-mail: [konstantinova.ta9@gmail.com](mailto:konstantinova.ta9@gmail.com)

*Annotation.* Is presented the development of construction of thermostable coating on alloys of valve metals by micro plasma oxidation. Spend the development a method of texturing the interface metal – coating. Investigated the process of coating damage and revealed the influence of texturing on the fracture behavior under thermal stress.

Под термостойкими покрытиями понимают покрытия, которые не разрушаются в течение заданного срока при температурах от 100 до 2000 – 3000 °С. Время службы таких покрытий зависит от условий эксплуатации и находится в пределах от нескольких секунд до многих тысяч часов. Основным свойством термостойких покрытий должна быть устойчивость к высоким температурам, к резким температурным толчкам и также к механическим ударам. Разработка и создание новых термостойких материалов, а также способов их нанесения, на сегодняшний день, является актуальной задачей в области авиационной и космической промышленности, в электронном приборостроении.

Для обеспечения устойчивости к высоким температурам в состав покрытия должны входить материалы, обладающие определенными теплофизическими свойствами, такими как высокая температура кипения и температура плавления, коэффициент теплового расширения и др.

В качестве материала основы были исследованы сплавы: титана – ВТ1-0, циркония – Э110. Эти материалы проявляют стойкость к температурным воздействиям (температуры плавления титана и циркония составляют 1608 °С и 1881 °С, соответственно). Особый интерес представляют сплавы магния (в настоящей работе был использован сплав МА2-1), которые являются перспективными для применения в космонавтике, так как позволяют снизить вес конструкции в 1,5 раза.

Для увеличения термостойкости этих материалов на их поверхность наносились наноструктурные неметаллические оксидные покрытия методом микроплазменного оксидирования [1,2]. Температуры плавления таких слоев составляют для оксидов циркония – 2680 °С, оксидов титана – 1780 °С.

Однако, одной только огнеупорности массы, из которой формируется покрытие, недостаточно для обеспечения устойчивости к высоким температурам. Необходимо выполнение следующего условия: сформировавшееся покрытие должно быть максимально сцеплено с поверхностью металла, т.е. при длительном воздействии высоких температур покрытие не должно отслаиваться от основы. Прочность сцепления покрытия с поверхностью металла позволяет достичь текстурирование границы раздела металл – покрытие [3].

В работе авторов [3] показано путем математического моделирования, что деформация текстурированной поверхности слоистого материала, образованного соединением двух материалов приводит к появлению трещин. Причем трещины возникают по-разному, в зависимости от вида текстуры: трещины могут быть ортогональными или кольцевыми. Появление кольцевых трещин в текстурированной поверхности покрытия приводит к снятию нагрузок, предотвращает развитие магистральных трещин и отслоение материала в слоистом неметаллическом неорганическом покрытии. В результате повышается стойкость самого материала покрытия при деформации.

С целью получения двухслойного термостойкого материала с заданной границей раздела фаз проведена разработка методов текстурирования поверхности. Текстурирование проводилось химически, электрохимически и путем микроплазменного осаждения с последующим стравливанием.

Текстурирование путем микроплазменного осаждения покрытия с последующим его стравливанием – это новый метод получения поверхности металла заданной текстуры, который подробно исследуется в настоящей работе. Суть метода заключается в нанесении керамического покрытия на обрабатываемый вентильный металл микроплазменным оксидированием в растворе. При нанесении покрытия данным методом за счет множества микроплазменных разрядов и сопутствующих процессов происходит текстурирование границы раздела металл – керамическое покрытие.

При этом очевидно, что, управляя параметрами электрического воздействия в период нанесения покрытия можно управлять параметрами данной текстуры. Последующее стравливание керамического слоя обеспечивает получение металлической поверхности с заданной текстурой. Процесс можно проводить многократно, добиваясь требуемых параметров текстуры. Таким образом, количество операций нанесения – стравливание также может являться фактором управления текстурой обрабатываемого материала.

Авторами получены и проанализированы профилограммы образцов, подвергающихся текстурированию, а также выявлены особенности каждого метода текстурирования. Установлено, что текстурирование методом микроплазменного осаждения с последующим стравливанием является предпочтительным, т.к. содержит достаточно факторов управления процессом и является относительно стабильным. Следовательно, этот метод определен как оптимальный способ управления границей раздела фаз двухслойных материалов.

Таким образом, на металл с определенной текстурой поверхности посредством дополнительного этапа микроплазменного воздействия наносится покрытие – формируется двухслойный материал с известной текстурой границы раздела металл – покрытие. На полученных образцах двухслойных материалов с различной текстурой границы раздела был исследован процесс разрушения покрытий и выявлено влияние текстурирования на характер разрушения в условиях термоудара. Проведение испытаний на термоудар проводилось в диапазоне температур от минус 60 °С до плюс 60 °С. Время выдержки на экстремальной температуре – 2 часа. Количество циклов – 10.

По результатам растровой электронной микроскопии (рисунок 1) подтверждено, что температурные нагрузки, превышающие предел прочности материала, приводят к последовательному снятию нагрузки путем образования микротрещин в пористом покрытии. Происходит образование кольцевых микротрещин, которые

при росте релаксируют сами на себя. Появление кольцевой трещины снимает нагрузку внутри покрытия и предотвращает появление магистральной трещины, приводящей к отслоению покрытия. Дальнейшее увеличение нагрузки вызывает появление макротрещин, а затем отслоение верхней части покрытия [3].

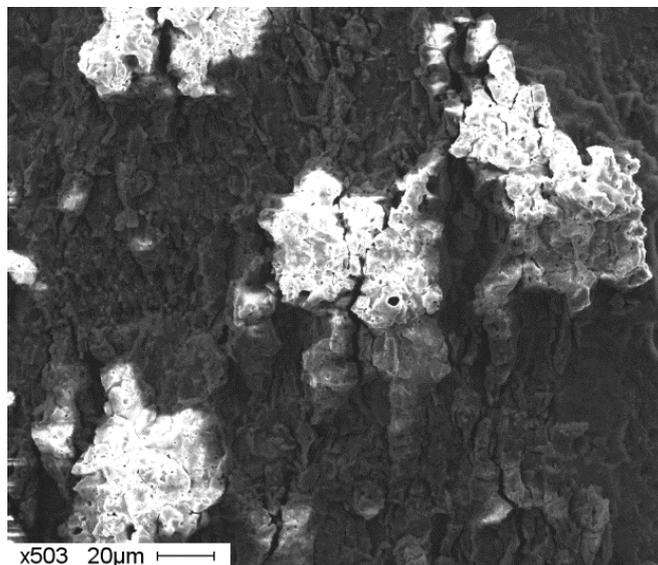


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности наноструктурного неметаллического покрытия, сформированного на образце из сплава магния после воздействия предельной температурной нагрузки

Таким образом, метод микроплазменного оксидирования позволяет получать наноструктурные неметаллические термостойкие покрытия на сплавах вентильных металлов с заданной текстурой границы раздела. Текстурирование границы раздела металл – покрытие обеспечивает устойчивость покрытия к отслоению и повреждению в условиях внешних воздействий на материал.

#### **Список литературы**

1. Мамаев А. И. и др. Формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: Учеб. пособие /А.И. Мамаев, В.А. Мамаева, Т.И. Дорофеева, В.Н. Бориков. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. – 360 с.
2. Мамаев А. И., Мамаева В. А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. – Новосибирск: СО РАН, 2005. – 255 с.
3. Механизм моделирования нагрузок деформации и разрушения слоистых неметаллических неорганических материалов с нано- и микроразмерным волновым текстурированием поверхности / А. И. Мамаев, Мамаева В.А., Дорофеева Т.И. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 9/3. С. 78 – 86.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСВОРИМОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

*Е.Л. БОЙЦОВА, Л.А. ЛЕОНОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.  
E-mail: [boi5@list.ru](mailto:boi5@list.ru)

## THE STUDY OF BIOCOMPATIBLE COATINGS SOLUBILITY IN BIOLOGICAL FLUIDS

*E.L. BOYTSOVA, L.A. LEONOVA*

Tomsk Polytechnic University, Lenina 30, Tomsk, 634050, Russia.  
E-mail: [boi5@list.ru](mailto:boi5@list.ru)

*Annotation. Studies of biological coatings on titanium, deposited by reactive sputtering, seem to be very relevant. The oxide coating medical implants, produced by electrochemical oxidation and thermal gas species, protect the metal substrate from the corrosive effects of fluids (blood, lymph, interstitial fluid) due to electrochemical protective action, significantly reducing the tendency to corrosion of implants. The aim of this work is to determine the conditions of solubility coatings.*

Оксидные покрытия, исследования которых обосновано широким применением их в различных технических направлениях, они служат для нужд микроэлектроники, машиностроения, нанотехнологиях, а так же для изготовления медицинских изделий типа ортопедических имплантатов или эндопротезов, функционирующих в костных структурах или живых тканях, предполагают повышение уровня их адаптации к окружающим условиям. Покрытия медицинских имплантатов, которые получают путем различных видов оксидирования, защищают металлическую подложку от коррозионного воздействия сред организма (лимфа, кровь, тканевая жидкость) благодаря своему электрохимическому защитному действию, этим существенно снижая предрасположенность имплантатов к коррозии.

Титановые покрытия способны улучшить антитромбогенные свойства сердечно-сосудистых имплантатов, стентов [1]. Это подтверждается в работах [2, 3] в которых, имеются положительные результаты клинического применения оксинитрида титана ( $TiNO_x$ ) в качестве покрытия для стентов из нержавеющей стали. У стентов с покрытием  $TiNO_x$  наблюдается рестеноз и другие вредные последствия замены сосуда в меньшей мере по сравнению с аналогичными стентами из медицинской стали без покрытия.

Покрытия оксинитрида титана на стентах и имплантатах подвергаются постоянному воздействию веществ, содержащихся в организме человека.

При взаимодействии покрытий с внутренней средой человека происходит выделение оксидов азота, которые вовлечены в многочисленные физиологические реакции и процессы, такие как: стабилизация кровяного давления, регуляция сердечно-сосудистой системы, функционирование механизмов памяти и формирование устойчивых патологических связей в нервной системе и многих других функций жизнеспособности органов в организме человека.



Однако в настоящее время не существует методических разработок взаимодействия поверхности материалов, находящихся в контакте с кровью, и окружающей средой в кровеносном сосуде. Поэтому в работе проводится ряд экспериментов, связанных с растворимостью покрытий в организме человека, для обнаружения действия продуктов растворения покрытия на здоровье человека.

Объектом нашего изучения являются Ti-O-N покрытия, получаемые методом реактивного магнетронного распыления.

Целью настоящей работы являлось исследование растворимости оксинитридного покрытия титана и обнаружение оксидов азота в растворителе.

Эксперименты по растворению оксинитридного покрытия в физиологических средах [4] проводились в модельных физиологических растворах.

Образцы биопокрытий были получены на стали марки 316L методом реактивного магнетронного распыления на лабораторной установке магнетронного напыления УВН-200МИ [5]. В качестве плазмообразующего газа использовался кислород (O<sub>2</sub>) и азот (N<sub>2</sub>). Параметры напыления покрытий: материал катода – Ti, рабочее давление в камере - Па, мощность - 1кВт, ток - 3А, скорость натекания рабочего газа – 5мл/мин, напряжение смещения от 0В до -100В. Соотношение парциального давления чистых газов N<sub>2</sub> и/или O<sub>2</sub>: p(O<sub>2</sub>)/p(N<sub>2</sub>)=1/1, время осаждения 90 мин и 180 мин. От величины и стабильности многих технических характеристик установки, которые между собой взаимодействуют, зависят стабильность разряда и воспроизводимость характеристик формируемых на образцах тонких пленок. Толщина покрытий составила величину ~200 нм. На рисунке 1 представлены данные электронной микроскопии.

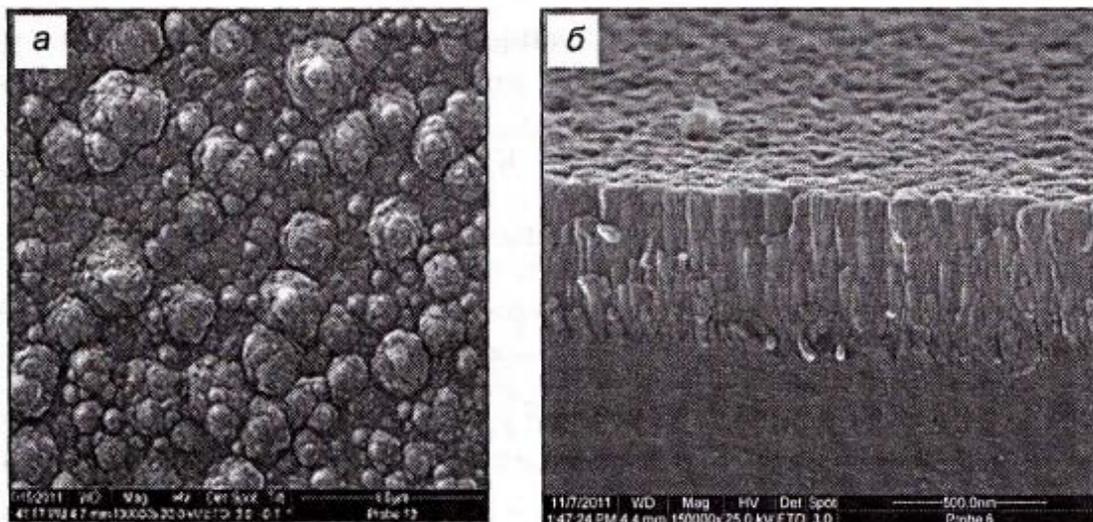


Рисунок 1 - а) оптические фотографии поверхности образцов с покрытиями Ti-O-N; б) TiO<sub>2</sub>

Экспериментальные образцы подвергались растворению в физиологическом растворе NaCl (0,9%). Условия выбора объема раствора NaCl в зависимости от площади образца определялись согласно ГОСТ [6]. Растворы с образцами выдерживались в течение различных временных интервалов. При максимальной выдержке (21 суток), pH растворов не менялся (pH=6).

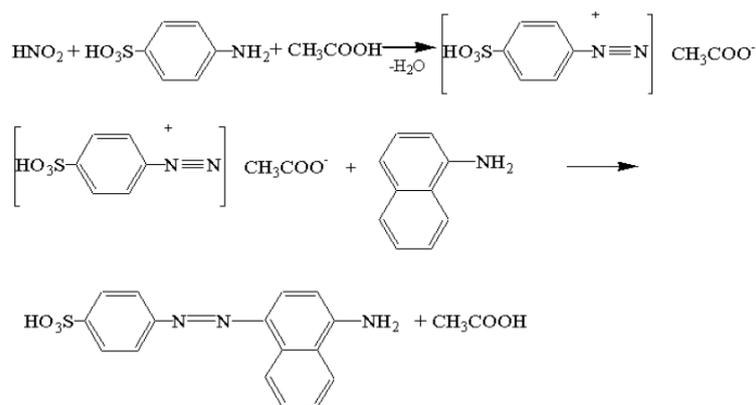
Изучено обнаружение нитратов, нитритов в растворах с покрытиями. Проведены качественные и количественные реакции на обнаружение нитрит- и нитрат-ионов [7]:

1. с нитропруссидом  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$  – важным аналитическим реагентом. Образование комплексного соединения бурого цвета при взаимодействии NO с  $\text{FeSO}_4$  в растворе – качественная реакция на NO:



К исследуемому раствору прибавляли несколько капель раствора нитропрусида натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  (раствор готовится по стандартной методике). Раствор приобретал розово-красное окрашивание.

2. Все нитриты разлагаются кислотами с образованием газообразного  $\text{NO}_2$ , окрашенного в бурый цвет. Сульфаниловая кислота и нафтиламин (реактив Грисса-Илосвая, который также готовится заранее) в уксуснокислой среде образуют с нитрит-ионами ярко окрашенный азокраситель. При выполнении этой реакции к определенному объему уксусно-кислого раствора на капельной пластинке (или на часовом стекле) приливают по одной капле реактива Грисса-Илосвая и по 3-4 капли исследуемого раствора (раствор выдерживался 14 дней). В присутствии  $\text{NO}_2^-$  тотчас или спустя какое то время (в зависимости от количества нитрит-иона) появляется характерная красная окраска.



3. Для количественного определения содержания NO был использован, спектрофотометрический метод определения нитрит-иона, основанный на реакции нитритов с реактивом Грисса. В диапазоне  $\lambda = 540-550$  нм, лежит максимум полосы поглощения образующегося соединения. В реакционной среде одновременно протекает реакция диазотирования сульфаниламида нитритом, который образовался, при этом развивается розовая окраска, интенсивность окраски определяется спектрофотометрически [8].

Таким образом, проводилось экспериментальное обнаружение оксидов азота после растворения покрытий оксинитрида титана в растворе NaCl.

В настоящее время для более детального исследования процесса растворения покрытия, проводятся эксперименты по растворению покрытия в сложных физиологических растворах, таких как раствор Рингера-Тироде, раствора Рингера –Локка, а так же в более агрессивных средах. В ходе экспериментов изучается активность покрытия (зависимость скорости растворения и степени превращения покрытия от времени контакта его с раствором).

#### Список литературы

1. Huang N. et al. // Nucl. Instr. Meth. В. 2006. V. 242. P. 18.
2. Цыганов И.А., Позднякова А.И., Рихтер Э., Майтц М.Ф.. // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. № 1. С. 52–56.
3. Windecker S. et al. // Circulation. 2005. V. 111. P. 2617.
4. Пичугин В.Ф., Хлусов И.А. и другие. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместиститмость и биодеградация. Томск.: Издательский дом ТГУ, 2014. 596 с.
5. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Хлусов И.А., Пичугин В.Ф.// Журн. Известия Томского политехнического университета. 2010. № 317. С. 101-106.
6. ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Приготовление проб и контрольные образцы. Стандартиформ. М., 2010. Часть 2, 16 с.
7. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 501с.
8. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. №5. С. 411-428.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВВЕДЕННЫХ В СОСТАВЫ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКИ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ**

*A.A. KARANĐASHEV<sup>1</sup>, N.K. GAL'CHENKO<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Email: archynk@mail.ru

**STUDY OF INFLUENCE ULTRADISPERSED REFRACTORY COMPOUNDS INTRODUCED IN THE COMPOSITION CORED WIRE, ON STRUCTURE AND PROPERTIES THE DEPOSITED COATINGS**

*A.A. KARANDASHEV, N.K. GAL'CHENKO*

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science

Email: archynk@mail.ru

*Annotation.* Compositions of welding electrodes and flux cored wire with microdisperse titanium carbonitrides and titanium aluminum nitrides for wear resistant surfacing have been produced. The service properties of the deposited coatings exceed the properties observed in production testing.

**Введение.** Повышение износостойкости деталей машин и механизмов в процессе их производства или восстановления является одной из основных проблем развития машиностроения. В настоящее время широко используется электродуговой способ износостойкой наплавки, где в качестве наплавочных материалов применяют литые сплавы, керметы, трубчатые электроды, порошковую проволоку и т.д. Но практика показывает, что многие марки сварочных электродов отечественного производства не конкурентно способны на мировом рынке продукции, поскольку не всегда способны обеспечить требуемый уровень свойств наплавленным материалам.

В последнее время повышенный интерес вызывают тройные соединения на основе титана - карбонитриды типа Me-C-N [1], а также соединения системы  $M_{n+1}AX_n$  с гексагональной плотной упаковкой, где M – переходный металл, A – элемент подгруппы а таблицы Менделеева, X – углерод или азот (MAX-фазы) [2, 3]. Среди соединений системы  $M_{n+1}AX_n$ , синтезированных к настоящему времени, наиболее изучены фазы на основе титана –  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $TiAlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ , введение которых в состав композиционных покрытий может способствовать не только повышению износостойкости и термостабильности последних, но и, благодаря их слоистой структуре, улучшению качества поверхности упрочняемых деталей в результате обработки стандартными методами механической обработки.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований влияния ультрадисперсных тройных соединений систем Ti-C-N и Ti-Al-N, введенных в составы порошковой проволоки, на структуру и свойства наплавленных покрытий.

**Материалы и методы исследования.** Порошковую проволоку для автоматической наплавки готовили из стальной ленты (Ст 10) с порошковыми наполнителями экспериментальных составов, представляющими собой механическую смесь металлического порошка (Ст 50), порошков  $TiC_xN_y-Fe$  и  $Ti_xAl_yN$  с переменным содержанием смешиваемых компонентов. Влияние тройных

тугоплавких соединений систем Ti-C-N и Ti-Al-N на структуру, фазовый состав, твердость и износостойкость наплавленных слоев исследовали параллельно с образцами, наплавленными порошковой проволокой 35В9Х3ФС, используемой для упрочняющей наплавки прокатных валков сталепроволочного стана ПС 250-1 ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК».

Структуру наплавов анализировали с помощью оптического микроскопа "АХИОVERT-200МАТ" (Zeiss, Германия), микротвердомера ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) при нагрузках P=50; 100 гр. Оценку структуры и фазовый состав образцов проводили послойно методом рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-4 с применением характеристического излучения  $CoK_{\alpha}$ . Испытания образцов с покрытиями осуществляли в условиях не жесткозакрепленных абразивных частиц (ГОСТ 23.208-79) (кварцевый песок).

**Структура и свойства покрытий, наплавленных порошковой проволокой с тугоплавкими соединениями  $Ti_xC_xN_y$  и  $Ti_xAl_yN$ .** В производственных условиях ОАО «ЗСМК» для упрочнения валков горячей прокатки из стали 50 используют легированную порошковую проволоку состава 35В9Х3ФС. Для предотвращения образования холодных трещин в наплавленных слоях технологией предусмотрено проведение предварительного подогрева поверхности валков до 200-220 °С, что усложняет и удорожает весь технологический цикл и не всегда приводит к конечной цели - получению качественной наплавки с высоким уровнем износостойкости.

Рентгенофазовый анализ показал, что при наплавке порошковой проволокой марки 35В9Х3ФС кристаллизация металла происходила с выделением первичных карбидов легирующих элементов типа  $Me_6C$  (1,3 об.%), которые могут формироваться как на основе хрома, так и ванадия. По данным РФА, наряду с Fe- $\alpha$  (~31,4 об.%), Fe- $\gamma$  (~ 9,3 об.%) в структуре определены соединения  $Fe_{0,93}W_{0,07}$  (~21 об.%) и  $Cr_{0,955}Fe_{0,04}$  (~38,3 об.%).

Микроструктура покрытий представлена темными зернистыми участками размером 40–60 мкм со структурой мартенситного типа, между зернами которыми хорошо просматривается ферритная матрица в виде светлых прослоек (рис. 1, а).

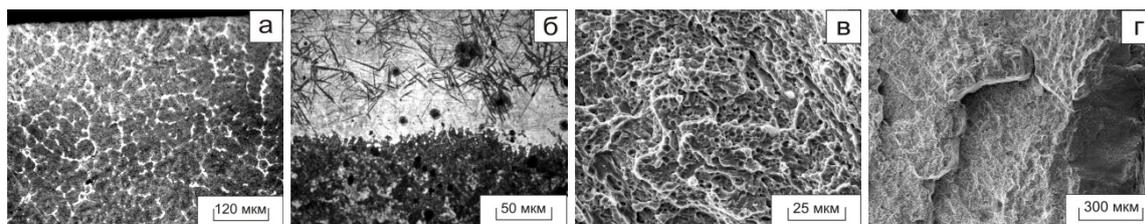


Рисунок 1 - Микроструктура (а, б) и фрактограммы излома покрытий (в, г), наплавленных порошковой проволокой 35В9Х3ФС: а, в - приповерхностные участки покрытия; б, г- на границе раздела между подложкой и покрытием

Зона сплавления (рис. 1,б), обозначенная не травящейся светлой полосой, может оказывать разупрочняющее влияние на адгезионную прочность, поскольку является, как правило, местом локализации деформации и разрушения под прилагаемой нагрузкой. Зона термического влияния на стальной подложке не была выявлена. На фрактограмме наблюдаются зоны быстрого межкристаллитного развития трещины вблизи линии сплавления (рис. 1,г). Причиной разрушения покрытия, кроме дефектов и несплошностей, может являться существенное различие в коэффици-

ентах термического расширения материала подложки из стали 45 и легированного слоя наплавки 35В9ХЗФС. При этом поверхность покрытия более пластичная, о чем говорит ее ячеистая структура (рис. 1,в).

Для уменьшения влияния различия коэффициентов термического расширения (КТР) на уровень температурных напряжений между покрытием и стальной подложкой были разработаны составы порошковой проволоки, рассчитанные на получение композиционных покрытий на основе тугоплавких соединений с металлической связкой из стали 50, имеющей близкие с упрочняемой подложкой из стали 45 значения КТР. В качестве упрочняющей фазы использовали карбонитриды и алюмонитриды титана. Ниже в работе обсуждаются результаты исследования покрытий, наплавленных двумя экспериментальными составами порошковой проволоки, показавшие на практике хорошую технологичность и удовлетворительную износостойкость:

1- Сталь 50 + 6,8 мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N;

2- Сталь 50 + (4,8 мас.%TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> + 2мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N).

На рисунке 2 представлены микроструктуры и фрактограммы покрытия, наплавленного порошковой проволокой состава 1 -Сталь 50 + 6,8 мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N.

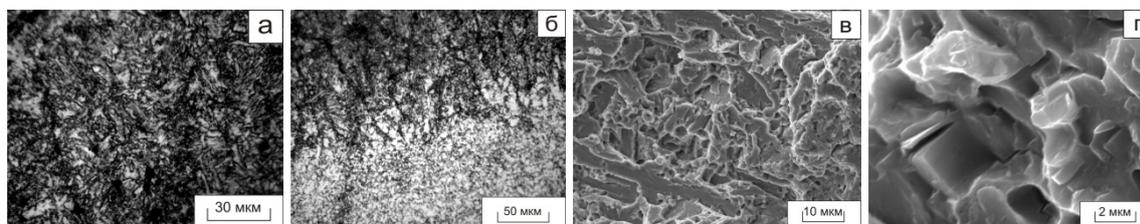


Рисунок 2 - Микроструктура и фрактограммы изломов покрытий, наплавленных порошковой проволокой состава «Сталь 50 - 6,8 мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N»: а, в - приповерхностные участки покрытия; б - у границы раздела с подложкой из стали 45; г – частицы Ti<sub>2</sub>AlN

По данным РФА, поверхность покрытия представлена фазами (об.): Fe-α (17,4%); FeAl (4,7%); Ti<sub>2</sub>AlN(3,6%); Ti<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>Al (74,3%). В микроструктуре покрытия наблюдается довольно широкая переходная зона, насыщенная мелкодисперсными частицами, концентрация которых увеличивается в направлении к поверхности, на которой можно наблюдать также зону ориентированных дендритов с не развитыми осями второго порядка (рис. 2,а). Из фрактографических снимков видно, что рельеф поверхности у границы раздела имеет ямочную структуру, которая свидетельствует, что окончательный долом происходил по механизму вязкого разрушения (рис. 2,г). Сопоставление морфологии и характера излома частиц, показывающих их расслоение под действием прикладываемых нагрузок позволяет предположить, что частицы с ламинарной структурой, представленные на рисунке 6, г, являются соединениями Ti<sub>2</sub>AlN.

Металлографический анализ покрытий, наплавленных проволокой состава «сталь 50 - (4,8 мас.%TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>- 2 мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N)» показывает, что в результате относительно равномерного распределения мелкодисперсных тугоплавких соединений в металлической связке уменьшились размеры областей слоистой неоднородности по всему объему наплавки. Из представленных на рисунке 3 фрактограмм видно, что в покрытии наблюдается смешанный излом: хрупкий - по границам зерен и в местах концентрации вторичных фаз внутри зерна, вязкий - внутри зерен, свободных от

включений, и в перемычках между фасетками скола. На границе раздела с подложкой, где структура, в основном, состоит из дендритов  $\alpha$ -твердого раствора, столбчато расположенных в направлении поверхности наплавки, реализуется хрупкий механизм разрушения путем зарождения и слияния микропустот.

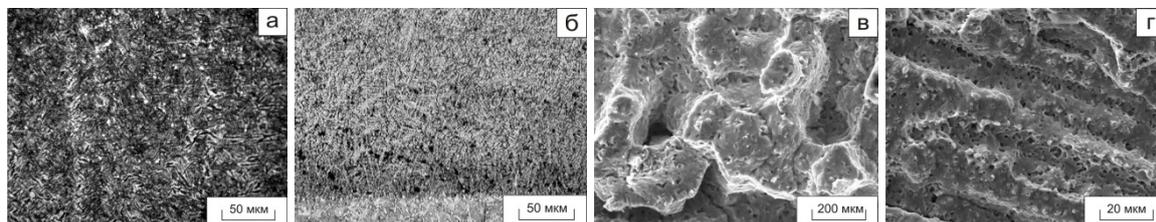


Рисунок 3 - Микроструктура и фрактограммы излома покрытия, наплавленного порошковой проволокой состава «Сталь 50 – (4,8 мас.%TiC<sub>x</sub> N<sub>y</sub>+2 мас.%Ti<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>N)» на подложки из стали 45: а, в - приповерхностные участки покрытия; б, г - у границы раздела с подложкой.

Исследования показали, что, несмотря на то, что средние значения микротвердости по глубине стандартных и экспериментальных покрытий мало отличаются и колеблются в пределах 600÷700 ГПа, покрытия с карбонитридами и алюмонитридами титана превысили абразивную износостойкость наплавов, полученных порошковой проволокой 35В9ХЗФС в 1,7 - 2,4 раза.

**Заключение.** Разработанные составы порошковой проволоки на основе высокоуглеродистой стали 50 с микродисперсными карбонитридами и алюмонитридами титана позволяют получать композиционные покрытия, обладающие повышенной износостойкостью рабочего слоя. Хорошие наплавочные свойства и механическая обрабатываемость позволяют рекомендовать их в качестве высокоизносостойких наплавочных материалов для деталей машин и механизмов, работающих в условиях абразивного износа, в частности, для деталей металлургического производства.

#### Список литературы

1. Богомолов Г.Д., Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Любимов В.Д. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана // Неорганические материалы. – 1971 – Т. VII - №1 – С. 67-72.
2. Sum Z.M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds // International mater. Rev. – 2011. – V. 56. – № 33. – P. 143–166.
3. Гальченко Н.К., Дампилон Б.В., Самарцев В.П., Белюк С.И. Формирование структуры и свойств композиционных литых покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой в вакууме // Литейщик России. - 2002. - №2. - С. 38 – 41.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ

А.В.ПАПЧЕНКО, О.Ю.ВАУЛИНА

Томский политехнический университет  
Институт физики высоких технологий  
E-mail: [papchenko\\_aleksandra@sibmail.com](mailto:papchenko_aleksandra@sibmail.com)

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ION - PLASMA COATINGS ON THE BASIC FUNCTIONAL PROPERTIES OF TOOL STEELS

A. V. Papchenko, O. Yu. Vaulina  
Tomsk Polytechnic University  
Institute of Physics High Technologies  
E-mail: [papchenko\\_aleksandra@sibmail.com](mailto:papchenko_aleksandra@sibmail.com)

*Annotation.* The paper was studied various kinds of coatings: AlTiSiN+TiN; Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN); TiN. Tests were conducted on the corrosion resistance in various media: in water and an acid solution HNO<sub>3</sub>. Were processed results and conclusions.

**Введение.** Поверхностная обработка для улучшения эксплуатационных характеристик (износостойкости, усталостной прочности и т.д.) деталей машин, инструмента и других различных изделий является одним из важнейших направлений современного материаловедения. Такая обработка позволяет получить различное сочетание свойств поверхностных слоев и внутренних объемов изделий, что и обеспечивает высокий уровень эксплуатационных характеристик поверхностно обработанных изделий [1, 2].

**Материалы и методы исследования.** Образцы исследования представляли собой пластинки размером 10×15×1мм<sup>3</sup>. Поверхность стали готовили механической шлифовкой и полировкой. В заводских условиях были нанесены ионно-плазменные покрытия TiN, Cr<sub>2</sub>+(CrN+ZrN), AlTiSiN+TiN на сталь 65X13.

Структурные исследования выполняли на металлографическом лабораторном микроскопе ЛабоМет–И. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3М. Испытания на износ проводили на стандартной лабораторной установке.

**Микротвёрдость** образцов с тремя типами покрытий (рисунок 1) измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой на пирамидку Виккерса 50 г. Для образцов после обработки дополнительно были сделаны торцевые шлифы, по которым оценивали изменение микротвёрдости от одного края поверхности образцов к другому (рисунок 2).

На всех графиках хорошо видно, что напыленный слой обладает большей микротвердостью, чем сердцевина. Если исходный образец стали 65X13 имеет 232Н/мм<sup>2</sup>, то обработанные образцы имеют микротвердость 300-550 Н/мм<sup>2</sup>. Самой высокой твердостью обладает покрытие TiN.

Твердость покрытий выше, чем твердость сердцевины. Но твердость сердцевины напыленных покрытий несколько ниже, чем микротвердость измеренная на исходной стали. Это можно объяснить тем, что ионоплазменное напыление проходит при температурах порядка 550-600<sup>0</sup>С, что для данной стали является температурой высокого отпуска. То есть при напылении, все структурные напряжения в сердцевине снимаются, отсюда и понижение микротвердости.

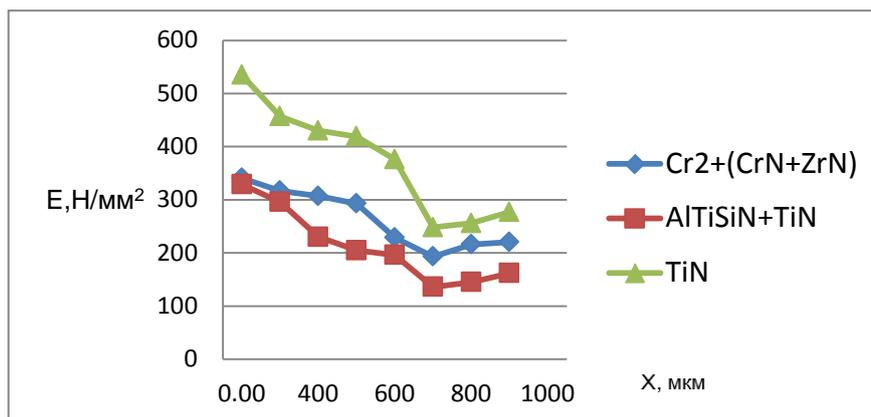


Рисунок 1 - Зависимость микротвердости по толщине образцов

**Испытания на коррозионную стойкость в морской воде.** Испытуемые образцы погружают таким образом, чтобы испытываемая поверхность была доступна воздействию электролита, если не испытывают материалы или защитные покрытия в недоступных или закрытых частях изделий. Образцы не должны соприкасаться с материалом, который мог бы повлиять на ход их разрушения, если целью испытаний не является проверка этого влияния [3].

Испытуемые образцы оценивают по потере массы после обезжиривания. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.

Из рисунка видно, что все покрытия показали лучший результат, чем исходная сталь 65X13. Покрытие AlTiSiN+TiN показало интересный результат: если у других образцов можно наблюдать потерю массы при коррозии, то у покрытия с содержанием алюминия мы наблюдаем прирост массы.



Рисунок 2 – Потеря массы образцов при коррозии в морской воде

**Испытания на коррозионную стойкость в растворе HNO<sub>3</sub>:** Коррозионная стойкость: 4% раствор HNO<sub>3</sub>, t<sub>исп</sub> = 20°C.

Проведение испытаний. В данном методе образцы периодически погружают в раствор азотной кислоты. Продолжительность пребывания образцов в растворе 10

мин. Во время вынужденных перерывов в испытаниях образцы должны находиться на воздухе.

Обработка результатов. Показатели коррозии и коррозионной стойкости представлены на рисунке 3.

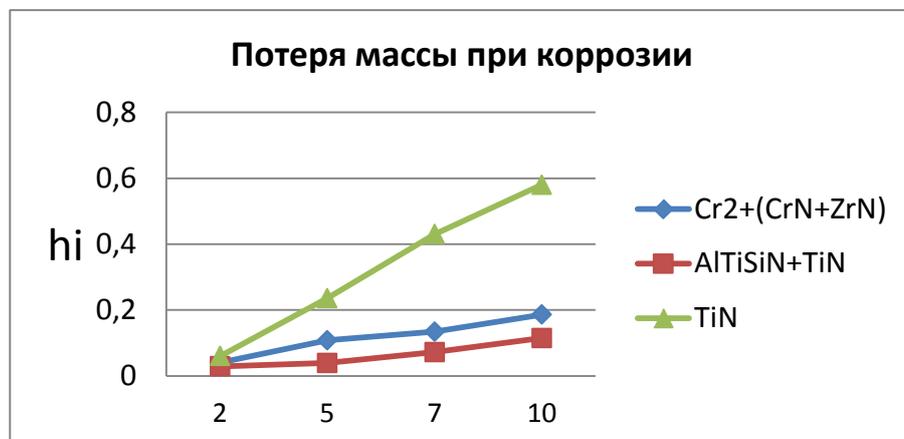


Рисунок 3 - Потеря массы образцов при коррозии в растворе HNO<sub>3</sub>

Из рисунка видно, что наиболее коррозионно-стойким покрытием является AlTiSiN+TiN. Наибольшая потеря массы наблюдается у образца с покрытием TiN.

**Испытание образцов на износостойкость.** Износостойкость на абразивное изнашивание материала в работе определяли при трении о нежестко закреплённые абразивные частицы.

Основным методом расчета величины износа были приняты измерения потери массы. На рисунке 4 представлены результаты износа материалов в условиях абразивного трения.

Наибольшим коэффициентом износостойкости обладает покрытие AlTiSiN+TiN. По сравнению с первоначальным значением K<sub>и</sub> все образцы показали больший результат.

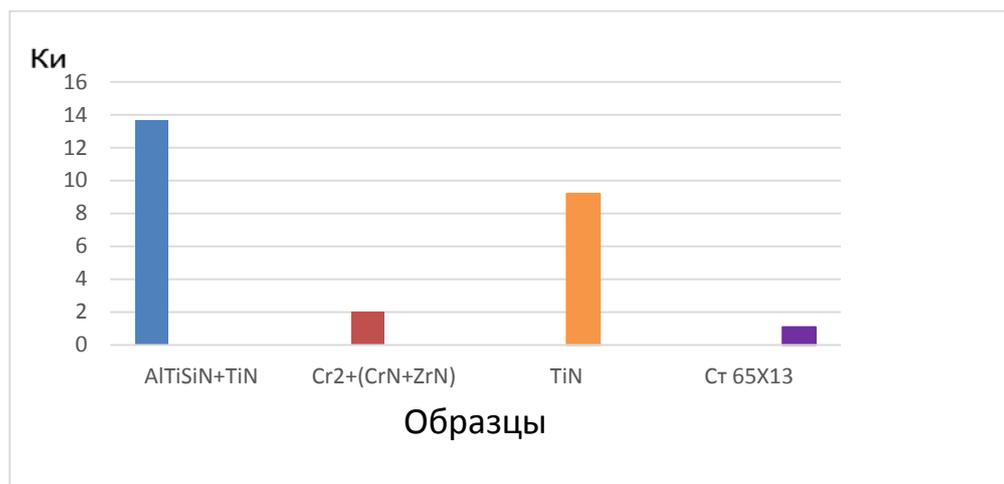


Рисунок 4 - Коэффициент износостойкости K<sub>и</sub> исследуемых образцов

**Заключение.** В работе показано, что применение новых прогрессивных технологий ионно-плазменного нанесения покрытий может существенно повысить служебные характеристики инструментальных материалов и получить значительный экономический эффект.

Установлено, что все виды покрытий позволяют повысить физико-механические характеристики инструментальной стали 65X13. Твердость, износостойкость в зависимости от вида наносимого покрытия повышается от 1.5 до 4 раз, коррозионная стойкость в случае сложных покрытия – в десятки раз.

Лучшие значения эксплуатационных свойств показало покрытие AlTiSiN+TiN. Покрытие AlTiSiN+TiN увеличивает износостойкость, обладает хорошей стойкостью к коррозионному износу, высокой теплостойкостью.

Однако и другие исследованные покрытия показали результаты значительно выше исходной стали 65X13.

#### **Список литературы**

1. В.П. Табаков, А.В. Чихранов. Определение механических характеристик износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана // Изв. Самарского НЦ Росс.академии наук, т. 12, №4, 2010. – С.292-297.
2. А.В. Циркин Разработка многослойного покрытия для торцовых фрез //Вестник Ульяновского государственного технического университета (Вестник УлГТУ). - 2003. - № 3 - 4. - С. 33 - 35.
3. В.Ю. Васильев, Ю.А.Пустов. Коррозионная стойкость и защита от коррозии металлических, порошковых и композиционных материалов. Учебное пособие - Москва: МИСиС. - 2005.- 130 с.

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЕЦ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ**

*В.В. КАРАНСКИЙ, Е.В. САВРУК, С.В. СМЕРНОВ*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

E-mail: [karanskii\\_vitali@mail.ru](mailto:karanskii_vitali@mail.ru)

## **INFLUENCE OF ELECTRONIC PROCESSING ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF MANGANESE-ZINC FERRITE**

*V.V. KARANSKII, E.V. SAVRUK, S.V. SMIRNOV*

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

E-mail: [karanskii\\_vitali@mail.ru](mailto:karanskii_vitali@mail.ru)

**Annotation.** *The influence of low-energy electrons processing of surface Mn-Zn-ferrite on distribution of cations in the crystal lattice of the ferrite, and the impact of this distribution on the electrical properties of the material was investigated using the methods of temperature measurements of electrical conductivity and thermoelectromotive force, IR spectroscopy and X-ray analysis. It is shown that the processing of the ferrite content increases  $[Fe^{3+}]$ , resulting in an increase of electrical conductivity and reduce the thermal EMF.*

**Введение.** Поликристаллические ферриты со структурой шпинели, нашли широкое применение в устройствах микроэлектроники, как радиочастотного, так и СВЧ диапазона. Наибольшее распространение получили Mn-Zn ферриты стехиометрического состава. Свойства данных ферритов, такие как электрические, магнитные

и механические в значительной степени зависят от их микро- и наноструктуры. Перспективными методами обработки поверхностей материалов, которые используются в современном материаловедении, являются методы лазерной и электронной обработки. На данный момент интенсивно исследуется возможность управления электрофизическими свойствами поверхностных слоев путем их обработки лазерным излучением и сильнофокусированным пучком низкоэнергетических электронов [1 – 2]. Слои с повышенной электропроводностью могут быть использованы для создания элементной базы спинтроники. Известно, что электрофизические свойства ферритов зависят от катионного распределения по узлам кристаллической решетки. В результате энергетического воздействия такое распределение катионов может изменяться в широких пределах.

В данной работе исследовано влияние обработки низкоэнергетическими электронами поверхности Mn-Zn-феррита на распределение катионов в кристаллической решетке феррита, а также влияние такого распределения на электрофизические свойства материала.

**Эксперимент.** В качестве материала для исследования был выбран Mn-Zn-феррит с поликристаллической структурой марки HM2000. Химический состав данного феррита имеет химическую формулу  $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_3$ . Образцы изготовлены в виде пластин размером 15×65×5 мм. Обработка поверхности образцов проводилась на установки с плазменным источником электронов. Энергия электронов 10-20 кэВ. Давление в рабочей камере 5-15 Па, а время воздействия 5 с [4]. Так как глубина проникновения электронов в образец не превышает 2 мкм, то воздействие электронного пучка носит тепловой характер. На поверхности образца задается тепловой поток, который необходим для того, чтобы нагреть образец до температуры плавления. В результате данного воздействия в материале формируется приповерхностный слой с измененным фазовым и химическим составом.

**Результаты экспериментов.** На рис. 1а представлена микроструктура поверхности Mn-Zn-феррита до обработки электронным пучком, размер зерна 10-40 мкм. Поверхность исходного образца характеризуется большим количеством пор и межзеренных границ, а также наличием внутризеренной пористости. Морфология поверхности данного типа оказывает отрицательное воздействие как на саму структуру и свойства наносимой на поверхность изделия металлизации, так и на свойства ферритовых изделий: поверхностная проводимость, добротность и импульсные параметры.

На рис.1б представлена микроструктура поверхности Mn-Zn-феррита после обработки электронным пучком. Из рис.1б видно, что при воздействии на поверхность образца электронным пучком происходит перекристаллизация поверхности исходного феррита с образованием призматических кристаллов гематита  $Fe_2O_3$ .

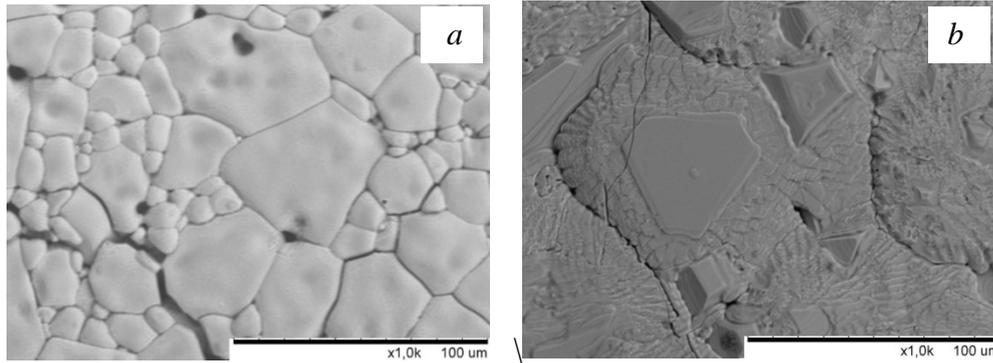


Рисунок 1 – Фотографии микроструктуры поверхности Mn-Zn-феррита:  
*a* – до обработки; *b* – после обработки

Характер расположения катионов Mn и Fe в узлах кристаллической решетки шпинели, а также степень их окисления оказывает значительное влияние на магнитные свойства феррита. Известно, что двухвалентные катионы  $[Zn^{2+}]$ ,  $[Mn^{2+}]$  находятся преимущественно в тетраэдрических позициях, а трехвалентные  $[Fe^{3+}]$  – в октаэдрических позициях кристаллической решетки шпинели. Такое расположение катионов, согласно теории Нееля, обеспечивает максимальное значение величины намагниченности материала.

На рис. 2 представлен профиль распределения химических элементов в приповерхностном слое Mn-Zn-феррита после обработки пучком низкоэнергетических электронов, полученный на косом шлифе методом энергодисперсионного микроанализа.

Из распределения (рис. 2) следует, что цинк практически полностью удаляется из приповерхностного слоя толщиной до 18 мкм, в то время как концентрация кислорода и железа увеличивается к поверхности образца, а концентрация марганца остается без существенных изменений. Увеличение содержания кислорода в приповерхностной области можно объяснить его диффузией из объема образца к поверхности.

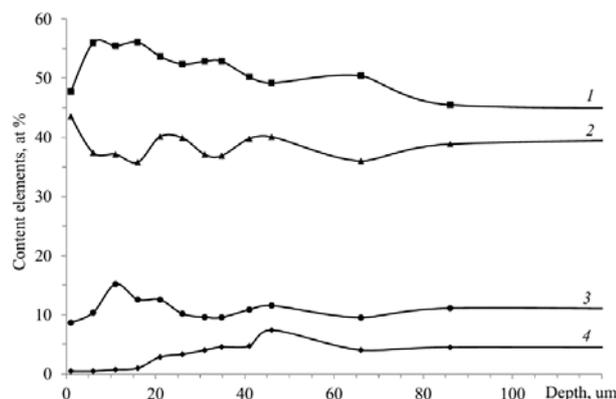


Рисунок 2 - Распределение элементов по глубине Mn-Zn-феррита после обработки пучком низкоэнергетических электронов: 1 – O; 2 – Fe; 3 – Mn; 4 – Zn

На ИК-спектрах (рис.3) видно увеличение полосы  $485\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об увеличении содержания гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Также на приведенных ИК-спектрах наблюдается уменьшение полосы  $580\text{ см}^{-1}$ , которая отвечает за содержание в ферритах магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

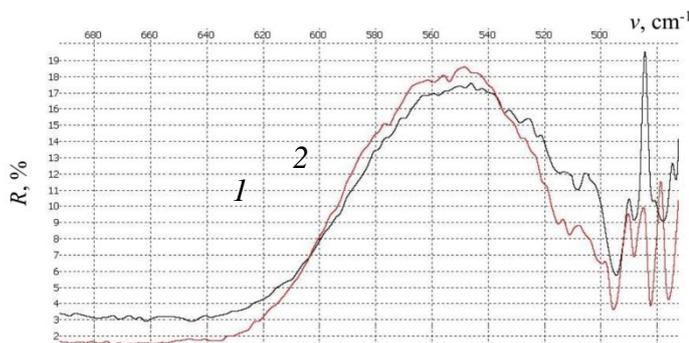


Рисунок 3 - ИК-спектры отражения феррита до (1) и после (2) обработки

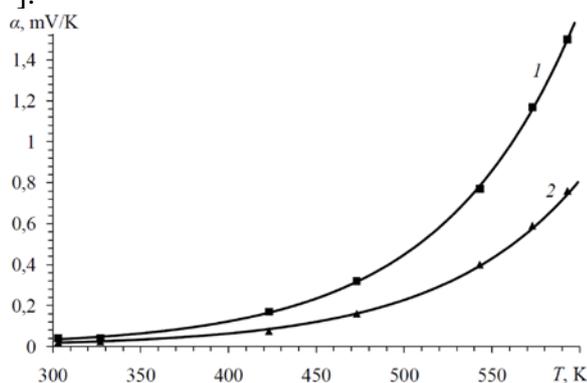
В процессе обработки низкоэнергетическими электронами поверхности Mn-Zn-феррита наблюдается окисление  $[\text{Mn}^{2+}]$  до  $[\text{Mn}^{3+}]$ , которое сопровождается восстановлением  $[\text{Fe}^{3+}]$  до  $[\text{Fe}^{2+}]$  и перераспределением катионов по подрешеткам с частичным переходом  $[\text{Fe}^{2+}]$  в тетраэдрические, а  $[\text{Mn}^{3+}]$  – в октаэдрические узлы кристаллической решетки.

В виду того, что Mn-Zn-ферриты можно рассматривать как полупроводники с одним типом носителей заряда, в данном случае это электроны, то термо-ЭДС описывается формулой Хейкеса-Джонсона для прыжковой проводимости:

$$\alpha_e = -\frac{k}{e} \ln \left( \frac{1}{\beta_n} \frac{N_e}{n} \right),$$

где  $N_e$  – число свободных позиций в кристаллической решетке, на которых могут локализоваться электроны;  $\beta$  – фактор спинового вырождения, для Fe  $\beta_n=5/6$ .

Термо-ЭДС измерялась микрозондом с электрическим нагревом при температуре 300-595 К (рис.4). Из приведенного графика видно, что термо-ЭДС соответствует электронному типу проводимости и после обработки поверхности феррита низкоэнергетическими электронами уменьшается, что связано с увеличением концентрации катионов  $[\text{Fe}^{3+}]$ .

Рисунок 4 - Температурная зависимость термо-ЭДС Mn-Zn-феррита:  
1 – до обработки; 2 – после обработки

### Выводы

1. Установлено, что в процессе обработки низкоэнергетическими электронами поверхности Mn-Zn-феррита наблюдается восстановление  $[\text{Fe}^{3+}]$  до  $[\text{Fe}^{2+}]$  и перераспределение катионов по подрешеткам с частичным переходом  $[\text{Fe}^{2+}]$  в тетраэдрические позиции. Это приводит к увеличению электропроводности и уменьшению термо-ЭДС.

2. Обработка поверхности, потоком электронов с низкими значениями энергии (10-20 кэВ) в кислородсодержащей среде, изделий из Mn-Zn-феррита приводит к выравниванию рельефа поверхности, уменьшению межзеренных, внутризеренных пор и трещин и тем самым к повышению качества и стойкости к разрушению ферритовых изделий.

3. Данный метод электронной обработки с соответствующей модификацией может быть перспективен для управления микро- и наноструктурой поверхности ферритовых подложек для изделий микро- и нанoeлектроники.

#### **Список литературы**

1. Е.В. Саврук, С.В. Смирнов. Исследование структуры алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2011. Т. 77. № 6. С. 32-35.
2. E.V. Savruk, S.V. Smirnov. The modification of Mn-Zn-ferrite surface by a low-energy electron beam // 14th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices, EDM 2013. – Proceedings, 2013. P. 41-42.
3. Е.В. Саврук, С.В. Смирнов, А.С. Климов. Модификация поверхности Mn-Zn-феррита пучком низкоэнергетических электронов // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2012. Т. 2. №2(26). С.172-174.
4. Е.В. Саврук, С.В. Смирнов. Возбуждаемые лазерным излучением конвективные движения в расплаве  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Известия высших учебных заведений. Физика. 2013. Т. 56. №1-2. С.233-235.

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ЧАСТИЦЫ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ АТОМОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОДЛОЖКИ**

*Ю.А. УЛЫБИНА, Б.С. ЗЕНИН, Ю.А.ХРАПКОВСКАЯ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [yau@tpu.ru](mailto:yau@tpu.ru)

### **ASSESSMENT OF IMPACT OF SPEED PARTICLES AT GAS-THERMAL SPRAYING ON THE ACTIVATION ENERGE ATOMS IN THE SURFACE LAYER OF THE SUBSTRATE**

*Y.A. ULYBINA, B.S. ZENIN, Y.A.KHRAPKOVSKAYA*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [yau@tpu.ru](mailto:yau@tpu.ru)

**Abstract.** In this paper we studied the features of the energy balance in the system particles - substrate during thermal spraying covering. The activation energy of the atoms in the hot surface layer of the substrate was estimated. The effect of particle velocity on the activation energy of the atoms of the substrate was investigated. It is shown that in the framework of the model chosen the activation energy of the atoms of the substrate is not depended on the speed of the particles.

**Введение.** Практика получения газотермических покрытий показывает, что для увеличения прочности сцепления покрытия с основой необходимо обеспечить

особые условия на границе частица-подложка. В работах [1] показано, что относительная адгезия зависит от энергии активации атомов в подложке  $E_a$ :

$$\frac{N(\tau)}{N_0} = 1 - \exp \left[ - \frac{\nu \tau}{\exp \left( \frac{E_a}{kT_k} \right)} \right],$$

где  $N_0$  – количество атомов на поверхности основы находящихся в физическом контакте;  $N(\tau)$  – количество атомов из числа  $N_0$ , прореагирующих за время  $\tau$ ;  $\nu$  – частота собственных колебаний атомов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T_k$  – температура в контакте на границе покрытие-подложка.



Рисунок 1 – Условная схема изменения потенциальной энергии системы атомов материалов частицы и основы в зоне контакта [1]

Переход из исходного состояния системы атомов поверхности частицы и основы, находящихся в физическом контакте, в конечное состояние, в котором величина адгезии определяется химический взаимодействием, происходит через активационный барьер  $E_a$  (рисунок 1). Здесь  $E_b$  – часть энергетического барьера, которая преодолевается за счет внутренней тепловой энергии частицы;  $E_p$  – повышение исходного энергетического состояния системы за счет кинетической энергии частицы.

В работе [2] представлена модель взаимодействия частицы с подложкой, в которой выделялся приповерхностный «горячий» слой, определяющий степень активации атомов в подложке ( $E_a$ ). Расчет баланса энергии при взаимодействии напыляемой частицы с подложкой в момент полной её кристаллизации, проводился при условии, что частица, диаметром  $d_c$  нагретая до температуры плавления  $T_c = T_{пл}$  напыляется со скоростью  $v_c$ , на холодную подложку с температурой  $T_0 = 300$  К.

Уравнение теплового баланса для данного случая запишется в виде:

$$W_k + Q_T + Q_L = Q_c + Q_{сл} + Q_{ост}$$

где  $W_k$  – кинетическая энергия частицы в момент встречи ее с подложкой ( $W_k = mv_c^2/2$ );  $Q_T$  – энергия, определяемая температурой нагрева частицы;  $Q_L$  – скрытая теплота кристаллизации;  $Q_c$  – тепловая энергия, сохраняемая в частице к моменту полной кристаллизации;  $Q_{сл}$  – энергия в «горячем» слое подложки;  $Q_{ост}$  – остаточная энергия, передаваемая в объем подложки.

**Целью** настоящей работы является исследование особенностей изменения составляющих энергетического баланса системы напыляемая частица – подложка при газотермическом напылении в зависимости от скорости частиц. Провести оценку энергии активации атомов в горячем слое подложки. Провести исследования влияния скорости частицы на энергию активации атомов подложки.

**Материалы и методика исследования.** В зависимости от соотношения теплофизических характеристик материала частицы и материала подложки возможны различные сценарии формирования сплэта [3]. Рассмотрим следующую модель: «до взаимодействия – разогретая частица с кинетической энергией и холодная подложка, после взаимодействия – остывающийся сплэт и подогретая подложка (горячий приповерхностный слой и остальной объем). Выделим в подложке тонкий приповерхностный слой толщиной  $\Delta h$  (рисунок 2), температура в «горячем» слое подложки отличается от температуры в контакте  $T_k$  не более, чем на  $\Delta T$ , тогда

$$T_c = T_k - \Delta T$$

где  $T_c$  – минимальная температура «горячего» слоя на глубине  $\Delta h$ , которая задается произвольно, в зависимости от назначенного  $\Delta T$  (30 К) [4].

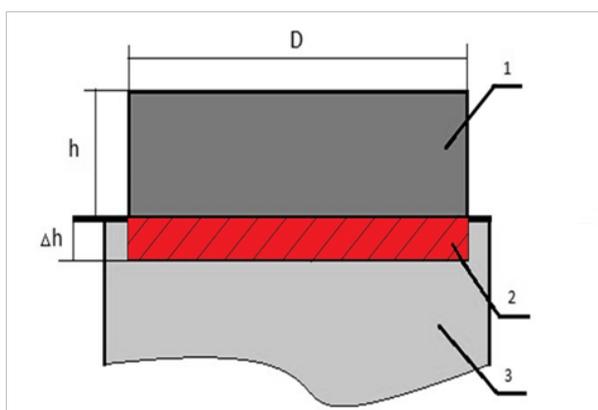


Рисунок 2 – Схема формирования сплэта (1 – сплэт, 2 – «горячий» слой, 3 – подложка)

Если общее число атомов в «горячем» слое равно  $N$ , то энергия активации отдельного атома в приповерхностном слое можно рассчитать по формуле  $\varepsilon_{ссл} = Q_{ссл} / N$ .

В соответствии с законом сохранения энергии запишем уравнение баланса энергии в системе частица-подложка для нашей модели до и после столкновения:

$$W_k + Q_{ТОч} = Q_ч + Q_n + \Delta W = Q_L + Q'_к = Q_ч + Q_{ссл} + \Delta W_n + Q_{ост} \quad (1)$$

где  $W_k$  – кинетическая энергия частицы в момент встречи ее с подложкой;  $Q_{ТОч}$  – тепловая энергия аккумулированная в напыляемой частице;  $Q_ч$  – тепловая энергия, сохраняемая в частице к моменту полной кристаллизации;  $Q_n$  – тепловая энергия, переданная в подложку;  $\Delta W$  – потери энергии;  $Q_L$  – скрытая теплота кристаллизации;  $Q'_к$  – энергия частицы с учетом вклада кинетической энергии;  $Q_{ссл}$  – энергия в «горячем» слое подложки;  $\Delta W_n$  – изменение поверхностной энергии частицы, связанной с изменением формы частицы при ее деформации;  $Q_{ост}$  – остаточная энергия, передаваемая в объем подложки.

В работе проведена оценка распределения энергии в системе «частица-подложка», в соответствии с уравнением (1) при разных скоростях. В качестве модельных материалов при проведении численных расчетов были выбраны для подложки – железо, для напыляемой частицы – вольфрам. Теплофизические характеристики материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Теплофизические характеристики материалов

Материал	$T_m$ , К	$\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$C$ , Дж/кг·К	$L$ , Дж/кг·10 <sup>3</sup>
Fe	1810	7870	432,9	276
W	3693	19300	269	185

Расчет теплофизических параметров взаимодействия частицы с подложкой проводили для следующих условий: диаметр частицы  $d_c = 0,1 \cdot 10^{-3}$  м; температура подложки  $T_0 = 300$  К; температура частицы  $T_c = T_{пл}$ ; скорость частицы  $v_c$  варьировалась от 100 до 1200 м/с.

**Результаты расчета и их обсуждение.** Результаты расчета распределения энергии в системе «частица-подложка» представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Составляющие теплового баланса в системе «частица-подложка»

$v_c$ , м/с	$Q'_{кв}$ Дж	$Q_L$ Дж	$Q_c$ Дж	$Q_{ссл}$ Дж	$Q_{ост}$ Дж	$\Delta W_n$
100	9,27E-03	1,87E-03	8,03E-03	1,56E-04	2,95E-03	1,37E-08
200	9,42E-03	1,87E-03	8,11E-03	1,56E-04	3,03E-03	1,91E-08
300	9,67E-03	1,87E-03	8,23E-03	1,56E-04	3,15E-03	2,59E-08
400	1,00E-02	1,87E-03	8,41E-03	1,56E-04	3,33E-03	3,06E-08
500	1,05E-02	1,87E-03	8,64E-03	1,56E-04	3,56E-03	3,42E-08
600	1,10E-02	1,87E-03	8,91E-03	1,56E-04	3,84E-03	3,71E-08
700	1,17E-02	1,87E-03	9,24E-03	1,56E-04	4,16E-03	4,05E-08
800	1,25E-02	1,87E-03	9,62E-03	1,56E-04	4,54E-03	4,24E-08
900	1,33E-02	1,87E-03	1,01E-02	1,56E-04	4,97E-03	4,67E-08
1000	1,43E-02	1,87E-03	1,05E-02	1,56E-04	5,45E-03	4,92E-08
1100	1,53E-02	1,87E-03	1,11E-02	1,56E-04	5,98E-03	5,19E-08
1200	1,65E-02	1,87E-03	1,16E-02	1,56E-04	6,56E-03	5,50E-08

Анализ полученных данных показывает, что общая энергии системы частица-подложка до соударения, а также суммарная энергия после соударения в системе «сплэт-подложка» и энергия отдельных частей системы растут с увеличением скорости частицы. Исключение составляет поведение энергии в «горячем» слое подложки  $Q_{ссл}$ , величина которой не зависит от скорости частицы.

Рассмотрим подробнее, как распределяется энергия в системе после столкновения. Больше всего энергии расходуется на тепло, сохраняемое в частице к моменту полной кристаллизации  $Q_c$ . Наименьший вклад в общий баланс энергии системы вносит  $\Delta W_n$ , которую в дальнейшем можно не учитывать.

Из таблицы видно, что энергия в «горячем» слое подложки  $Q_{ссл}$  не изменяется с увеличением скорости, с другой стороны известно, что на практике, для повышения адгезионных связей увеличивают скорость напыляемых частиц.

**Вывод.** Наши расчеты показывают, что с увеличением  $v_c$  форма сплэта изменяется – площадь основания сплэта увеличивается, а его толщина  $h$  уменьшается. Такая зависимость характерна и для толщины «горячего» слоя  $\Delta h$ . Его объем, как и  $Q_{ссл}$  не изменяются. При этом количество атомов, содержащихся в «горячем» слое, сохраняется, а значит, энергия активации отдельных атомов в нем не зависит от скорости частицы.

#### Список литературы

1. Кудинов В.В., Пешков П.Ю., Балашенко В.Е. Нанесение покрытий плазмой – М.:Наука,1990.- 408с.
2. Храпковская Ю.А., Зенин Б.С. Активация атомов подложки при взаимодействии напыленных частиц с основой в газотермическом покрытии. //XXI

Международная научная конференция студентов и молодых учёных СТТ-2015. – с.

3. Солоненко О.П., Шурина Э.П., Головин А.А. Конечно-элементное моделирование соударения капли расплава с подложкой при плазменном напылении // Физическая мезомеханика, 2001. – с. 29-42.
4. Храпковская Ю.А., Зенин Б.С. Энергетическая активация атомов подложки при формировании газотермического покрытия // Новые материалы. Создание, структура, свойства: Сборник научных трудов XIV Всероссийской школы-семинара. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – с.139-142

### ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОЙ И ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОКРЫТИЕ ИЗ ХРОМОВАНИДИЕВОГО ЧУГУНА

*A.M.TOLSTOKULAKOV<sup>1</sup>, B.V.DAMPILON<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [ist.jimmy@mail.ru](mailto:ist.jimmy@mail.ru)

### IMPACT CONTINUOUS AND IMPULSE ELECTRON BEAM PROCESSING TO SURFACE OF CHROMIUM-VANADIUM CAST IRON

*A.M.TOLSTOKULAKOV<sup>1</sup>, B.V.DAMPILON<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: [ist.jimmy@mail.ru](mailto:ist.jimmy@mail.ru)

*Annotation.* The paper reports the results of an investigation of structure formation in the eutectic chromium-vanadium cast iron coating deposited by electron-beam hardfacing (EBH) and subjected to multipoint pulsed electron-beam treatment (MPEBT) of the surface layers. The coating material structure in the zones modified by MPEBT changes considerably, showing the presence of a large amount of supersaturated austenite matrix and eutectic colonies in the form of fine isolated inclusions. The eutectic colonies are fan-like. The leading phase in the eutectic colonies is vanadium carbide. After aging within the temperature range from 900 to 1100 °C the structure of the modified zones exhibits a large amount of fine secondary carbides Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> rejected from the matrix. The secondary carbides are uniformly distributed in the bulk of the modified zones. The matrix after aging undergoes  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation and mainly has the martensitic structure. Aging increases significantly the hardness of the modified zones and abrasive wear resistance of the entire coating.

**Введение.** Упрочнение различных деталей машин всегда востребовано в отрасли машиностроения. Концентрированные источники энергии, такие как лазерный и электронный луч, активно применяются для модифицирования поверхности, сварки, наплавки [1-3].

**Цель работы.** Проведение исследования и анализа структуры и свойств покрытия, состоящего из хромованидиевого чугуна, которое было получено с использованием метода электронно-лучевой наплавки и электронно-лучевой обработки в вакууме.

**Материалы и методики исследования.** Покрытия были нанесены на подложку из малоуглеродистой стали на установке ЭЛУ-5. Импульсная электронно-лучевая обработка для модификации поверхности была проведена на предприятии ОАО «НПЦ Полюс». В настоящей работе, в качестве состава порошкового материала для электронно-лучевой наплавки был выбран белый хромистый чугун, разбавленный железом и легированный ванадием, для дисперсного упрочнения и получения эвтектического состава. Во многих случаях только сплавы из белых износостойких чугунов обеспечивают надежную эксплуатацию различной техники и деталей, работающих в условиях абразивного изнашивания[1]. Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Рентгеноспектральный микроанализ был выполнен на приборе Leo Evo 50. Нанотвердость измеряли с использованием измерительного комплекса Nanotest.

Таблица 1 - Химический состав наплавочного материала

Содержание, % мас.							
C	Cr	V	Si	Ni	Mn	W	Fe
2.5	18.9	5	1	1.1	0.72	0.2	Основа

**Результаты исследования.** Анализ металлографических исследований наплавленных покрытий показал, что основной объем характеризуется наличием эвтектических карбидов разветвленной формы. Расчетный состав наплавочного материала хорошо согласуется с данными оптико-эмиссионного анализа. Согласно данным РФА, покрытие состоит из аустенита, мартенсита, карбида  $M_7C_3$  и карбидов ванадия.

Таблица 2 - Данные РФА с поверхности наплавленного покрытия

Фаза	Фазовый состав покрытия, %
Аустенит	25
Мартенсит	30
$M_7C_3$	28
VC	12
$V_2C$	5

В дальнейшем, образцы с покрытием были отшлифованы и обработаны с определенной закономерностью импульсным сфокусированным в точку электронным лучом. В результате такой обработки на поверхности покрытия сформировались модифицированные зоны (зоны импульсного воздействия). Диаметр каждой зоны на поверхности составил порядка 1000 мкм, с глубиной 500-600 мкм. Между модифицированными зонами остались прослойки покрытия, не подвергавшиеся воздействию импульсного электронного луча и необходимые для релаксации напряжений.

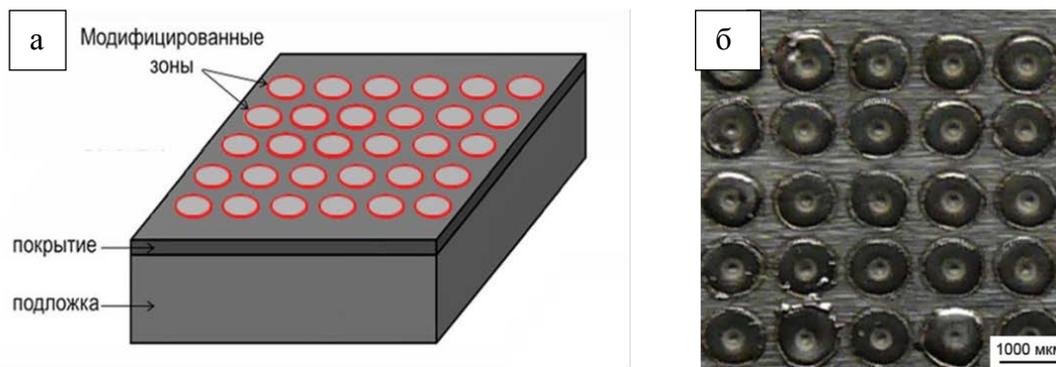


Рисунок 1 – а) схема обработки покрытия; б) фрагмент поверхности покрытия с модифицированными зонами

Каждая модифицированная зона образована в результате одного импульса электронного пучка с длительностью 15 миллисекунд. В отличие от исходного состояния, структура модифицированных зон характеризуется высокой степенью однородности благодаря равномерному распределению мелких (до 3 мкм) включений округлой формы, которые при большем увеличении представляют собой веерообразные эвтектические колонии. После импульсной обработки материал модифицированных зон уже состоит из преимущественно аустенита (60 об.%) и карбида ванадия VC (25%), являющегося ведущей фазой в эвтектических колониях.

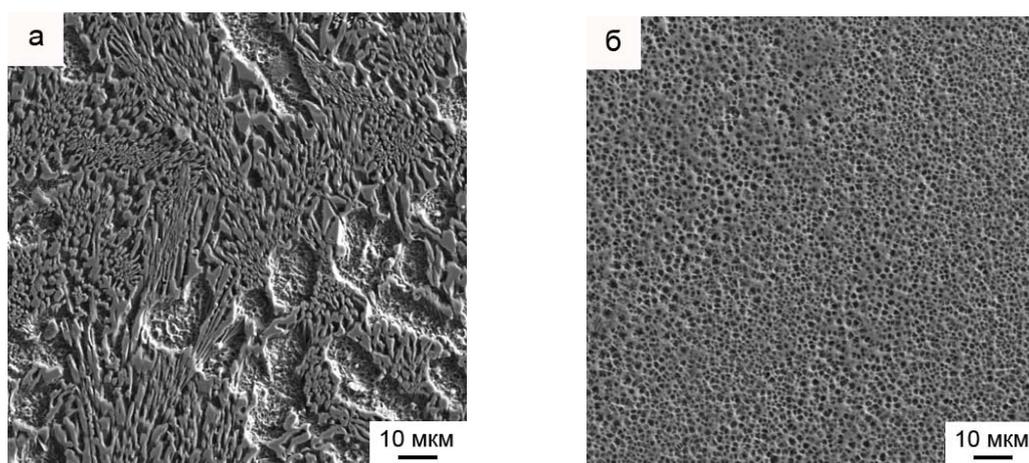


Рисунок 2 – а) микроструктура исходного покрытия и б) модифицированной зоны

В зоне воздействия электронного луча со временем импульса 15 мсек в материале покрытия видимо образуется жидкая фаза, которая мгновенно кристаллизуется по завершении воздействия луча. Карбиды ванадия первыми образуются из расплава и за время существования жидкой фазы образуют мелкие веерообразные колонии. Микрорентгеноспектральный анализ эвтектических колоний показал, что в их центре располагаются частицы, содержащие в среднем до 60% мас. V, 15% Cr, и 7% Fe.

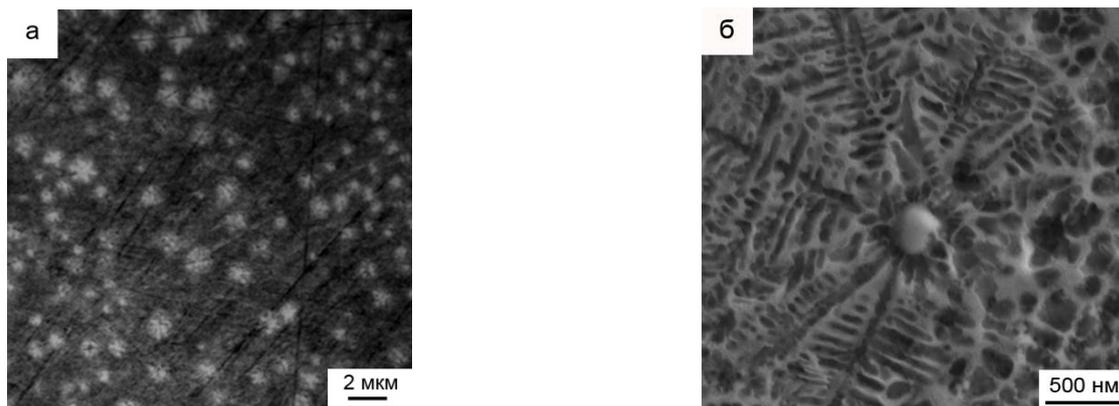


Рисунок 3- а) микроструктура модифицированной зоны и б) карбид ванадия - ведущая фаза эвтектических колоний

Таблица 3 - Данные МРСА центра эвтектических колоний

Химический элемент	Состав % мас.
V	60
Cr	15
Fe	7

Согласно данным МРСА, матрица модифицированной зоны, в среднем, содержит 17.68Cr, 3.64V, 0.56Si, 0.62Mn, 1.47Ni, 76.03Fe (% мас.), а матрица исходного покрытия – 11.12Cr, 1.47V, 0.66Si, 0.65Mn, 1.7Ni, 84.39Fe (% мас.) (табл.). Концентрация хрома и ванадия в аустенитной матрице повысилась в 1.6 и 2.5 раза, соответственно, по сравнению с матрицей исходного покрытия. В результате, фиксируется матрица, состоящая из значительного количества пересыщенного метастабильного аустенита, что обуславливает пониженную твердость модифицированной зоны (1.2 ГПа) по сравнению с покрытием исходного состояния (5.7 ГПа). С целью выделения вторичных карбидов из пересыщенной аустенитной матрицы модифицированных зон было проведено старение образцов при температуре 1100°C в течение 30 минут. Структура модифицированных зон после старения характеризуется наличием значительного количества вторичных мелкодисперсных (1-2 мкм) карбидов и высокой однородностью их распределения в объеме модифицированных зон. После старения общее содержание карбидов увеличилось с 30% до 52% об., мартенсита - с 10% до 39% об., а содержание аустенита снизилось с 60% до 9% об., по сравнению с материалом после импульсной обработки. Испытания покрытия на абразивную износостойкость и измерение твердости показали что максимальную износостойкость покрытия приобретают после старения при 1100°C, в результате повышения объемной доли карбидов (52 об.%) и мартенсита (39 об.%) в модифицированных зонах-  $K_{И} = 25 \pm 1$ , твердость  $H = 14,2 \pm 3,8$  ГПа

**Выводы.** Сформировано покрытие, состоящее из хромистого чугуна с добавлением порошков железа и ванадия. Состав покрытия - аустенитно-мартенситная матрица и карбиды  $M_7C_3$ ,  $V_2C$ ,  $VC$ . Обработка с использованием электронно-лучевой технологии приводит к формированию модифицированных зон, которые преимущественно состоят, из пересыщенного аустенита и мелких изолированных эвтектических колоний округлой формы, веерообразно расходящихся из центров колоний с ведущей фазой  $VC$ . Старение (термообработка) при температуре 1100 °C

с выдержкой 30 минут приводит к интенсивному выделению из пересыщенного аустенита мелкодисперсных вторичных карбидов  $M_7C_3$ , которые равномерно распределяются во объеме модифицированных зон. При этом происходит аустенитно-мартенситное превращение. Повышается абразивная износостойкость и твердость покрытий.

#### **Список литературы**

1. Цыпин И.И. Белые износостойкие чугуны. Структура и свойства.- М: «Металлургия» - 1983. С.110.
2. Гнюсов С.Ф., Дураков В.Г. Электронный луч в формировании неравновесных структур: монография / Томский политехнический университет. -Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 115 с.
3. Дампилон Б.В., Дураков В.Г., Зиганшин А.И. Патент РФ. RU 2494154 С1 «Способ обработки изделий из высокоуглеродистых легированных сплавов». Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27.
4. Сильман Г.И. Белые легированные чугуны с композиционной структурой // Металловедение и термическая обработка металлов. 200.- № 7. С. 94 – 100.

### **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

*А.Е. ЕНЧИНОВА, Б.С. ЗЕНИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
E-mail: milashka\_4b92@mail.ru

### **A COMPARATIVE ANALYSIS OF THE IMPACT OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MATERIALS ON CONDITIONS OF FORMATION OF THERMAL COATINGS**

*A.E. ENCHINOVA, B.S. ZENIN*

Tomsk Polytechnic University  
E-mail: milashka\_4b92@mail.ru

**Abstract.** One of the main characteristics of the coating is adhesion. The magnitude of coating adhesion is determined primarily by the characteristics of the thermal cycle in contact. In this paper examines the impact of thermal characteristics of the material sprayed particles on the temperature conditions of formation of thermal spray coatings. The thermal conditions of the formation of coatings for model materials with a wide range thermo-physical characteristics was calculated.

**Введение.** Для многих отраслей машиностроения одним из наиболее прогрессивных технологических процессов, позволяющих повысить надежность, долговечность и качество выпускаемых машин, является газотермическое напыление (ГТН) покрытий [1]. Газотермическое напыление - наиболее перспективная и интенсивно разрабатываемая в настоящее время технология, обеспечивающая нанесение на рабочие поверхности деталей покрытий с заданными физико-механическими свойствами и дающая возможность использования для их изготовления взамен дорогостоящих менее дефицитные конструкционные материалы.

При формировании ГТН покрытий важная роль принадлежит тепловым условиям. Эти условия определяют структуру материала покрытия, структурное соотно-

шение поверхностного слоя подложки с процессами, которые имеют место на границе раздела «покрытие – подложка» [2]. Одной из главных характеристик покрытия является величина адгезии, определяющая завершение процесса образования химической связи между атомами частицы и основы [3].

Как показано в литературе [2, 4], ключевыми параметрами, определяющими характеристики получаемого покрытия, являются теплофизические условия взаимодействия на уровне частица – подложка. При этом величина адгезии покрытия определяется в первую очередь характеристиками термического цикла в контакте, а именно, временем полной кристаллизации частицы (сплэта) и температурой в контакте на границе частица – подложка. Температура в контакте определяет энергетические условия, а время кристаллизации длительность процесса взаимодействия атомов на границе частица – подложка [3].

В работе была поставлена следующая задача – рассмотреть влияние теплофизических характеристик материала частицы на температурные условия взаимодействия напыленного сплэта с подложкой.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходного материала подложки и материала частиц был выбран модельный материал. Модельный материал – некоторый условный металлический материал, включающий в себя усредненные характеристики таких металлов, как Al, Cu, Ti, Mo, W, Fe, Ni, Co. В таблице 1 представлены теплофизические характеристики такого модельного материала.

Таблица 1- Теплофизические характеристики модельного материала

Модельный материал	$T_{пл}$ , К	$\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/м·К	$C$ , Дж/кг·К	$L$ , 10 <sup>3</sup> , Дж/кг	$\alpha$ , 10 <sup>-6</sup> м <sup>2</sup> /с
	2016	8910	113	414	273	3,06

С помощью компьютерной программы TEMPOINT проводились численные эксперименты по определению параметров термического цикла для различного сочетания модельного материала подложки и материалов частицы с разными теплофизическими характеристиками. Расчеты проводились при стандартных параметрах: скорость и размер частиц равны  $V = 100$  м/с,  $d = 100$  мкм соответственно. Теплофизические характеристики материалов частицы варьировали в широких пределах. В таблице 2 приведены результаты расчетов параметров термического цикла ( $T_k$  - температура в контакте,  $t$  - время кристаллизации) и толщины получаемого сплэта  $X_0$ . Здесь же показаны характеристики материала напыляемой частицы, которые задавались следующим образом. За основу принимался модельный материал (Таблица 1), у которого последовательно в заданных пределах изменяли температуру плавления  $T_{пл}$ , оставляя другие характеристики неизменными. Таким же образом варьировали скрытую теплоту плавления  $L$ , плотность  $\rho$ , удельную теплоемкость  $C$ , коэффициент теплопроводности  $\lambda$ .

#### **Анализ влияния теплофизических характеристик материала частицы**

Главной задачей при получении покрытий является создание на границе частицы с подложкой как можно больше межатомных связей, иными словами, получение высокой адгезии покрытия. Температура в контакте и время кристаллизации - самые главные параметры термического цикла. Они оказывают прямое влияние на адгезию покрытия. Наиболее благоприятным условием для высокой адгезии является рост этих параметров.

Таблица 2 Теплофизические характеристики напыляемой частицы и параметры термического цикла

Теплофизические характеристики	Параметры	Тк, К	t, 10 <sup>-6</sup> с	X <sub>0</sub> , мкм
		ч	ч	ч
Температура плавления T <sub>пл.</sub> , К	1000	854	3,8	3,7
	1500	1171	5,1	4,3
	2000	1462	5,9	4,6
	2500	1741	6,4	4,8
	3000	2011	6,8	5
Скрытая теплота плавления L, Дж/кг	100	1307	7,8	5,4
	150	1364	7,1	5,1
	200	1412	6,6	4,9
	250	1454	6,4	4,7
	300	1490	5,7-	4,6
Плотность ρ, кг/м <sup>3</sup>	5000	1321	7,6	5,3
	10000	1500	5,6	4,5
	15000	1598	4,5	4
	20000	1661	3,8	3,7
	25000	1707	3,4	3,5
Удельная теплоемкость С, Дж/кг · К	500	1482	5,8	4,6
	1000	1532	5,2	4,3
	1500	1568	4,8	4,2
	2000	1596	4,5	4,1
	2500	1618	4,3	3,9
Коэффициент теплопроводности λ, Вт/м · К	100	1440	6,2	4,8
	200	1689	1,3	3,1
	300	1766	0,7	2,2
	400	1813	0,3	1,5
	500	1845	0,1	0,9

По данным таблицы 2 построены графики зависимости температуры в контакте (Рис.3) и времени кристаллизации (Рис.4) от теплофизических параметров материала частицы.

Как показывает анализ представленных результатов, благоприятным условием для получения высокой адгезии покрытий однозначно может служить высокая температура плавления материала частицы, которой соответствуют повышенные значения температуры в контакте и времени кристаллизации. Влияние других теплофизических характеристик на величину адгезии покрытия носит неоднозначный характер. Так с ростом плотности, теплоемкости, удельной теплопроводности температура в контакте повышается, в то время как время кристаллизации (т.е. время, в течение которого в контакте сохраняется высокая температура) уменьшается. Такая неоднозначность затрудняет выбор материала напыляемого порошка, который должен обеспечить высокий уровень адгезии покрытия.

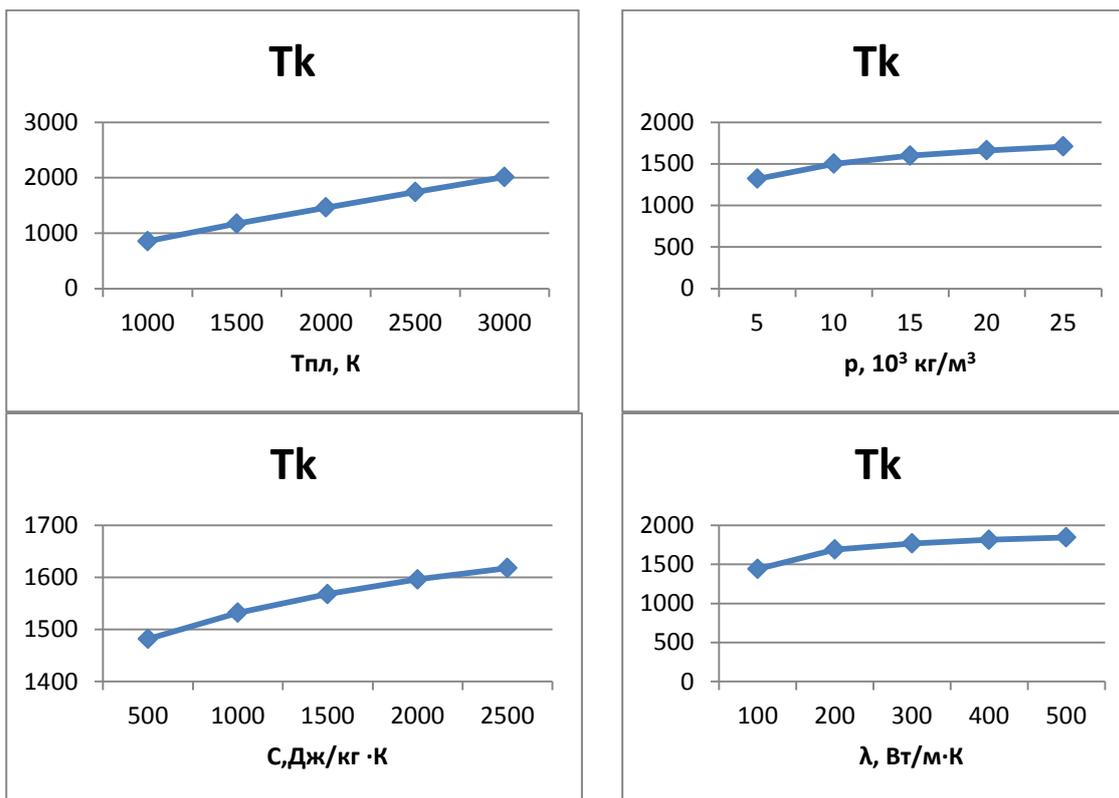


Рисунок 3 – Влияние теплофизических характеристик материала частицы на температуру в контакте

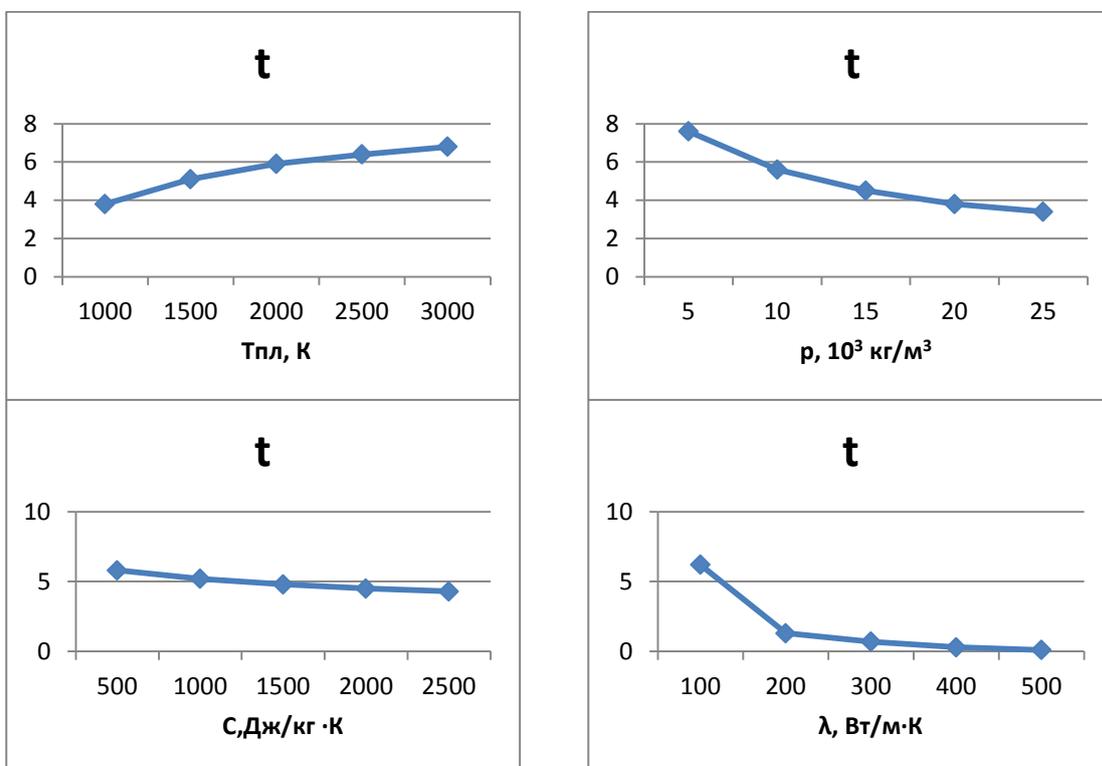


Рисунок 4 – Влияние теплофизических характеристик материала частицы на время кристаллизации

### **Список литературы**

1. Перспективные технологии плазменного напыления / О.П. Солоненко, В.А. Неронов, В.И. Кузьмин // Машиностроитель. – 2004.-№2.-С. 27-34
2. Кудинов В. В., Бобров Г. В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. - М.: Металлургия, 1992.-432 с.
3. В.В.Кудинов, П.Ю. Пешков, В.Е. Балашенко. Нанесение покрытий плазмой.– М.: Наука,1990.- 408с.
4. Солоненко.О.П. Теплофизические основы формирования плазменных покрытий из порошков оксидов//Физическая мезомеханика. – 2001 №46. – С 45-56.

## **Секция 3**

# **Перспективные материалы и технологии**



## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

*Д.А. ПАШКОВ, В.М. ПОГРЕБЕНКОВ*

Томский политехнический университет

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)

## FEATURES OF STRUCTURE FORMATION OF GLASS-CERAMIC MATERIALS BASED ON $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM

*D.A. PASHKOV, V.M. POGREBENKOV*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [pashk@tpu.ru](mailto:pashk@tpu.ru)

***Annotation.** Combining of glass and corundum in a single glass-ceramic material without drawbacks of individual components is a promising aim. Glass-ceramic compositions and their structure were researched in this work. Microstructure and physical properties of the compositions were identified by the microscope analysis and hydrostatic weighing. A model of glass-ceramics sintering process was proposed according to the results of the research.*

**Введение.** В современном машиностроении стеклянные и корундовые материалы имеют широкое применение из-за ряда уникальных свойств. К отличительным особенностям стекла можно отнести практически беспористую структуру и высокие оптические свойства при невысокой теплопроводности в обширном температурном интервале вязкости. Корундовая или высокоглиноземистая керамика (марок ВК) является вакуумплотным материалом с высокими механическими и диэлектрическими свойствами. И стеклянные, и корундовые керамические материалы занимают особое место в приборостроении, однако имеют существенные недостатки, что весьма ограничивает их применение. Стекло – материал в метастабильном состоянии, обладающий повышенной хрупкостью, низкими механическими свойствами и низкой химической стойкостью, что, несомненно, затрудняет использование стекол в агрессивных средах и зонах температурного воздействия [1]. Корундовая керамика лишена большинства недостатков стекла, однако высокие температуры спекания и плохая совместимость с другими материалами делают её использование в конструкционной электронике весьма затратным и малоэффективным.

Объединение стеклянных и керамических материалов в единый стеклокерамический материал, лишенный недостатков отдельных составляющих, является перспективной задачей. Стеклокерамические материалы давно известны в современной науке и технике, они делятся на две группы: стекла с кристаллизованной керамической фазой и композиты из стекла и керамики. Кристаллизованные стекла являются изученной группой материалов и находят применение в медицине и электронике. Их получают в процессе кристаллизации, за счет постепенного процесса охлаждения расплава стекла в процессе варки. Композиционные материалы из стекла и керамики получают через спекание заранее синтезированных и смешанных в необходимых пропорциях двух и более составных частей, что позволяет прогнозировать их свойства с большой точностью. Больших успехов по разработке композиционных стеклокерамических материалов и их внедрению в технологиях LTCC (low temperature co-fired ceramics) и 3D моделирования для микроэлектроники добились зарубежные

ученные (США, Германия, Япония). По результатам исследования зарубежного рынка материалов можно сделать выводы о успешном совмещении стекла не только с корундовой керамикой, но и с другими конструкционными материалами: кордиритом, титанатом бария [2]. Отечественные исследования в этой отрасли материаловедения немногочислены и значительно отстают от зарубежных.

Ввиду наибольшей функциональности в совмещении стекол с корундовыми материалами целью данной работы являлось исследование стеклокерамических материалов в системе  $BaO-B_2O_3-SiO_2/Al_2O_3$  и особенностей полученной структуры при спекании в диапазоне температур от 850 до 950°C.

**Методика эксперимента и исходные материалы.** Исходными материалами для получения стеклокерамических композиций являлись стекло и кальцинированный глинозем марки Nabalox (Nabaltec, Германия). Данная марка глинозема была выбрана из-за высокой степени чистоты (99.8%) и высокого содержания  $\alpha-Al_2O_3$  (98%). Стекло было синтезировано на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ и отвечает ряду выбранных заранее свойств:

- температура в интервале вязкости с  $\log \eta = 6,7$  должна быть на уровне 850-950°C;

- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла должен быть близок к ТКЛР корунда ( $\alpha = 5 - 7 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Сырьевыми материалами для стекольной шихты были выбраны химические реагенты марок Ч, ЧДА и ХЧ, поскольку примеси вносят существенный вклад в свойства стекла и могут повлиять на его совместимость с керамической составляющей. Состав шихты стекла ТСН-1 приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав шихты для варки стекла ТСН-1

№	Стеклообразующие оксиды	Содержание оксидов, мас. %	Компоненты стекольной шихты
1.	$SiO_2$	60,00	$SiO_2$
2.	$B_2O_3$	20,00	$H_3BO_3$
3.	$Al_2O_3$	2,00	$Al(OH)_3$
4.	$ZnO$	5,00	$ZnO$
5.	$BaO$	10,00	$BaCO_3$
6.	$Na_2O+K_2O$	3,00	$NaCO_3+ KCO_3$

Свойства подобранного стекла были рассчитаны в компьютерной программе SciGlass на базе кафедры технологии силикатов и наноматериалов НИ ТПУ: температура расплава с  $\log \eta = 6,7$  равна 844°C; ТКЛР  $\alpha = 4,73 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , постоянная диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 4,854$  и расчётная плотность стекла  $\rho = 2,462 \text{ г/см}^3$ .

Варка стекла осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи вертикального типа при температуре 1400°C. После охлаждения расплава была получена стекольная фритта, которую подвергли операциям дробления и мокрого помола. Помол проводился в фарфоровом барабане с корундовыми мелющими телами в растворе этилового спирта. Помол кальцинированного глинозема проводился в шаровой мельнице по сухому способу с добавлением ПАВ (олеиновая кислота). После измельчения порошков стекла ТСН-1 и глинозема был определен размер частиц на приборе ПСХ-2:  $d = 2,56 \text{ мкм}$  для кальцинированного глинозема;  $d = 4,06 \text{ мкм}$  для

стекла ТСН-1. Микроструктуру синтезированных материалов и исследуемых композиций анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6000 (JEOL Ltd., Япония).

Смешение компонентов композиции проводилось в планетарной мельнице с корундовыми шарами и футеровкой. Исходные порошковые материалы были взяты в соотношениях 40-60% стекла ТСН-1 к 60-40% кальцинированного глинозема марки Nabalox. Отношение компонентов композиций и обозначения составов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы исследуемых стеклокерамических композиций

Обозначение состава	Содержание стекла ТСН-1, мас. %	Содержание глинозема Nabalox, мас. %
К1	50	50
К2	55	45
К3	60	40
К4	40	60

Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались в диапазоне температур 850 – 950°C со скоростью нагрева 6°C/мин и выдержкой 30 минут. Водопоглощение, кажущаяся плотность и общая пористость синтезированных материалов определялись методом гидростатического взвешивания с вакуумированием.

**Обсуждение результатов.** Синтезированные стеклокерамические материалы характеризовались следующими физико-химическими свойствами при изменении состава и температуры: усадка – 8,09-12,68%; водопоглощение – 0,234-3,88%; открытая пористость – 0,64-9,91%; кажущая плотность – 2540 – 2844 кг/м<sup>3</sup>. Изменение относительной плотности композиций в диапазоне температур 850 - 950°C отображено на рисунке 1.

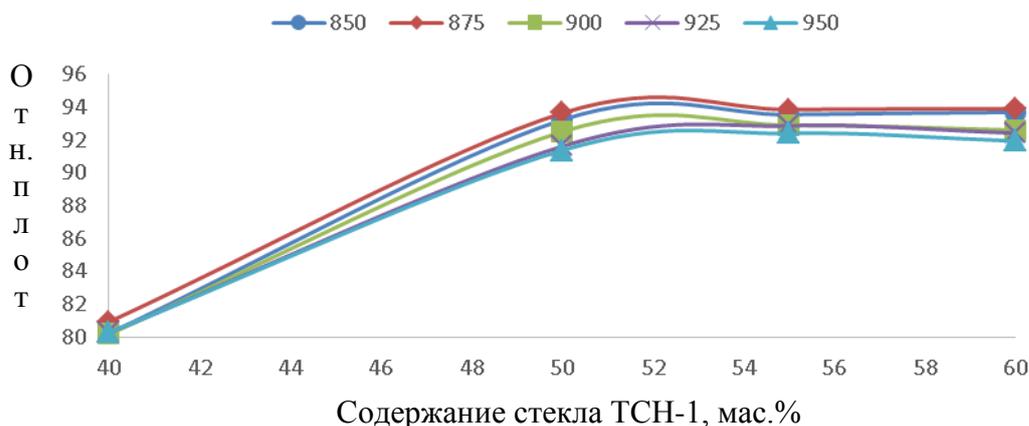


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности от содержания стекла ТСН-1 в композициях в интервале температур 850-950°C

Из анализа полученных данных можно сделать вывод о том, что степень спекания композиционных материалов в системе «стекло-корунд» различна и зависит как от условий обжига, так и от содержания и соотношения компонентов и опреде-

ляется фазовым составом. При минимальном количестве стеклофазы ТСН-1 в составе К4 водопоглощение и пористость достигает максимальных значений (4 и 10% соответственно), при повышении количества стеклофазы ТСН-1 в составах К1, К2, К3 и повышении температуры до 875°C пористость материалов минимальна (0,65%) и достигается значение относительной плотности близкой к 94%. При дальнейшем увеличении температуры до 950°C происходит незначительный рост водопоглощения и пористости (на 0,5 и 1% соответственно), что говорит о возможной кристаллизации стекла ТСН-1 и локальному вспучиванию. Максимально спеченная структура

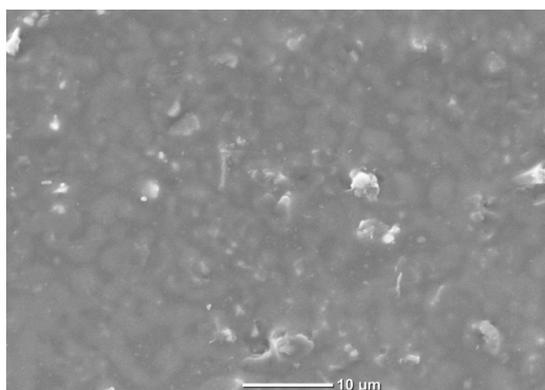


Рисунок 2 - Микроструктура поверхности композиции К3 после обжига при 875°C

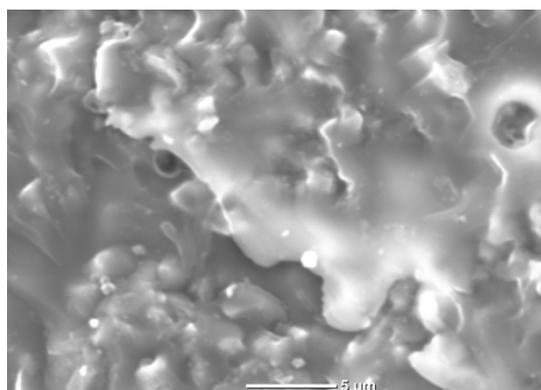


Рисунок 3 - Микроструктура излома композиции К3 после обжига при 875°C

стеклокерамического материала была достигнута для состава К3 при 875°C. Изображения поверхности и излома композиции отражены на рисунках 4 и 5.

**Выводы.** Спекание исследуемых стеклокерамических материалов в системе  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит в присутствии значительного количества расплава (от 40 до 60%) стеклофазы ТСН-1, а керамическая составляющая ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) не претерпевает фазовых изменений при таких низких температурах обжига (850-950°C). В процессе обжига происходит уменьшение вязкости расплава стекла и его усадка вокруг частиц корунда, что приводит после охлаждения к образованию монолитной поверхности с минимальным количеством внутренней пористости, что подтверждают рисунки 2 и 3. Изображение модели процесса спекания стеклокерамического материала приведено на рисунке 4.

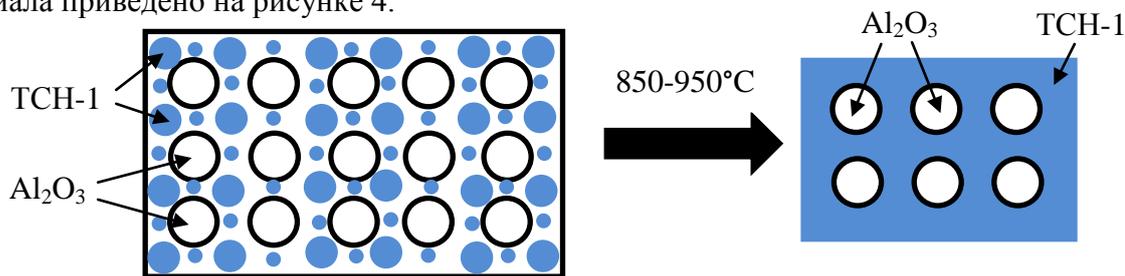


Рисунок 4 - Модель процесса спекания стеклокерамического материала

#### Список литературы

1. Павлушкин Н.М. А. Химическая технология стекла и ситаллов. - М.: Стройиздат, 1983. С.9-35.

2. Imanaka. Y. Multilayered LTCC Technology. - Springer Science+Business Media, Inc., 2005. P.4-16.

### **ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ И ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ ВРЕМЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ**

*Н.С. БЕЛОУСОВА, Р.И. КУЗЬМИН, А.В. ФЕЛОФЬЯНОВА, А.М. ЗАМЯТИНА*  
Новосибирский государственный технический университет,  
E-mail: [kuzia2-62@yandex.ru](mailto:kuzia2-62@yandex.ru)

### **THE EFFECT BINDER AND PLASTICIZER ORGANIC ADDITIVE ON STRUCTURE AND PROPERTIES CERAMICS**

*N.S. BELOUSOVA, R.I. KUZMIN, A.V. FELOFYANOVA, A.M. ZAMYATINA*  
Novosibirsk State Technical University  
E-mail: [kuzia2-62@yandex.ru](mailto:kuzia2-62@yandex.ru)

*Abstract. In this paper investigate the effect of organic additives on the structure and properties of ceramics. It is shown that the maximum level of the strength of the material has a ratio of plasticizer/binder is 1: 1. The strength of alumina ceramics achieves 415 MPa.*

**Введение.** В технологическом процессе керамического производства используют временные органические добавки (связующие и пластификаторы), выполняющие роль связки и изменяющие физико-химическое состояние пресс-порошка. Однако в литературе рецепты введения органических веществ приведены недостаточно информативно и применительно к широкой группе органических веществ. Кроме того, эти значения могут отличаться в зависимости от предшествующих и последующих технологических операций производства керамического материала. В связи с этим, задача определения оптимального состава органических связующих является актуальной. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на определение оптимального соотношения связующего и пластифицирующего компонентов в пресс-порошке для последующего формования осевым методом. Исследования проведены на примере таких органических веществ, как поливиниловый спирт марки 16/1 и полиэтиленгликоль ПЭГ-400.

**Материалы и методы исследования.** Технология подготовки экспериментальных образцов включала в себя следующие этапы: диспергирование, гранулирование, прессование, спекание. Режимы проведения всех этапов были выбраны на основании проведенных ранее исследований [////]. В качестве исходного материала использовали порошок  $\alpha$ -оксида алюминия марки СТ3000 SG произведённый компанией Almatiss. Перед гранулированием в суспензию в качестве связующего вещества добавляли поливиниловый спирт (ПВС) в виде 10-процентного водного раствора и пластификатор полиэтиленгликоль (ПЭГ 400). Процентное соотношение органических добавок к массе порошка представлено в таблице 1. Процесс гранулирования осуществляли на распылительном сушиле MobileMinor 0.8 GEANiro, позволяющем получать пресс-порошок с фракционным составом от 10 до 300 мкм.

Все экспериментальные образцы были спрессованы в балочки прямоугольного сечения методом одноосного сухого прессования при давлении 100 МПа. Спекание проводили в лабораторной печи ЛНТ 02/17 (Nabertherm) при температуре 1500 °С с выдержкой 1 час. Анализ изломов прессовок и структуры спеченных материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss EVO 50. Плотность спрессованных образцов производили измерением геометрических размеров и массы с последующим расчетом. Измерение плотности спеченных экспериментальных образцов проводили методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-95. Прочность при изгибе спеченных образцов оценивали испытанием по схеме трёхточечного нагружения по ГОСТ 24409-80 на универсальном комплексе Instron 3369.

**Результаты.** Соотношение связующего и пластифицирующего компонентов влияют на физико-химическое состояние пресс-порошка и его поведение в процессе формования. На рисунке 1 приведены фрактограммы прессовок с разным соотношением органических добавок. По фрактографии образцов первой серии (рис. 1, а) видно, что все гранулы пресс-порошка разрушены, стыки гранул практически отсутствуют. Разрушение прессовок происходило по телу гранул. Это связано с тем, что в качестве органической составляющей был использован лишь пластификатор ПЭГ, т.е. пластичность гранул была высокая, прочность низкая. Плотность прессовки из такого пресс-порошка составила 2,15 г/см<sup>3</sup> (табл. 1). Недостатком данного состава органики является наличие в прессовке макродефектов в виде диагональных трещин (перепрессовка). Следует отметить, что во всех остальных сериях этого дефекта обнаружено не было (рис. 1, б). Данный дефект не устраняется после спекания и обуславливает чрезвычайно низкую прочность спеченных образцов.

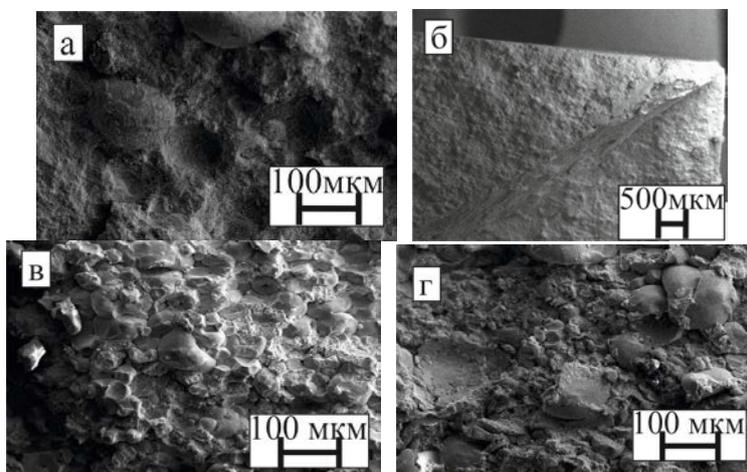


Рисунок 1 – Изломы прессовок с разным соотношением связующего и пластифицирующего компонентов: а, б – 0 % ПВС, 4 % ПЭГ, в – 2 % ПВС, 2 % ПЭГ, г – 4 % ПВС, 0 % ПЭГ.

Противоположный случай, когда в состав органики входит только связующий компонент (серия 5), представлен на рисунке 1, г. По результатам фрактографических исследований прессовок было установлено, что при отсутствии или недостаточном количестве пластифицирующей добавки гранулы уплотняются, однако имеют низкое адгезионное взаимодействие между собой. Подтверждением этого явля-

ется разрушение прессовок по границам гранул. Заметно, что разрушение гранул происходило с образованием острых сколов. Это характерно для пресс-порошка с недостаточной пластичностью и высокой прочностью гранул. Такие образцы обладают минимальной плотностью, из всех серий эксперимента -  $1,96 \text{ г/см}^3$  (табл. 1). В то время когда незначительные добавки пластифицирующего компонента увеличивают плотность прессовок до уровня  $2,1 \text{ г/см}^3$ . После спекания в структуре этих образцов наблюдается большое количество дефектов (рис. 2).

Таблица 1 – Физические свойства прессовок и спеченных керамических образцов

№ серии	Соотношение связующее/пластификатор, %	Плотность прессовок, $\text{г/см}^3$	Плотность спеченных образцов, $\text{г/см}^3$	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %
1	0/4	2,15	3,8	0,21	0,05
2	1/3	2,15	3,9	0,2	0,05
3	2/2	2,2	3,9	0,24	0,06
4	3/1	2,1	3,8	1,57	0,41
5	4/0	1,96	3,6	5,08	1,41

На рисунке 1, в представлен излом прессовки, характерный для образцов серий 2 – 4. Видно, что гранулы деформированы, разрушены, но хрупкого разрушения, как в предыдущем эксперименте, не обнаружено. В изломе видно незначительное количество границ гранул. При увеличении количества пластифицирующей добавки в изломе прессовки площадь участков, в которых разрушение произошло по телу гранул, увеличивается. У образцов из пресс-порошка с соотношением связующее/пластификатор 1:1 (3 серия) количество разрушенных и неразрушенных гранул практически одинаково. Прессовки из гранулята этой серии обладают плотностью  $2,2 \text{ г/см}^3$  (табл. 1).

Структура прессовок отразилась на структуре и свойствах спеченного керамического материала (рис. 2). Анализ показал, что в структуре материала присутствуют крупные дефекты, которые не залечились в процессе спекания. Присутствуют поры, декорирующие границы гранул, а так же стыки гранул. Результаты механических испытаний хорошо согласуются со структурными исследованиями и оценкой плотности образцов. Максимальной плотностью обладают образцы с высокой прочностью 415 МПа (рис. 3). Низкая плотность, а, следовательно, большая пористость, привела к снижению прочности до 210 – 250 МПа.

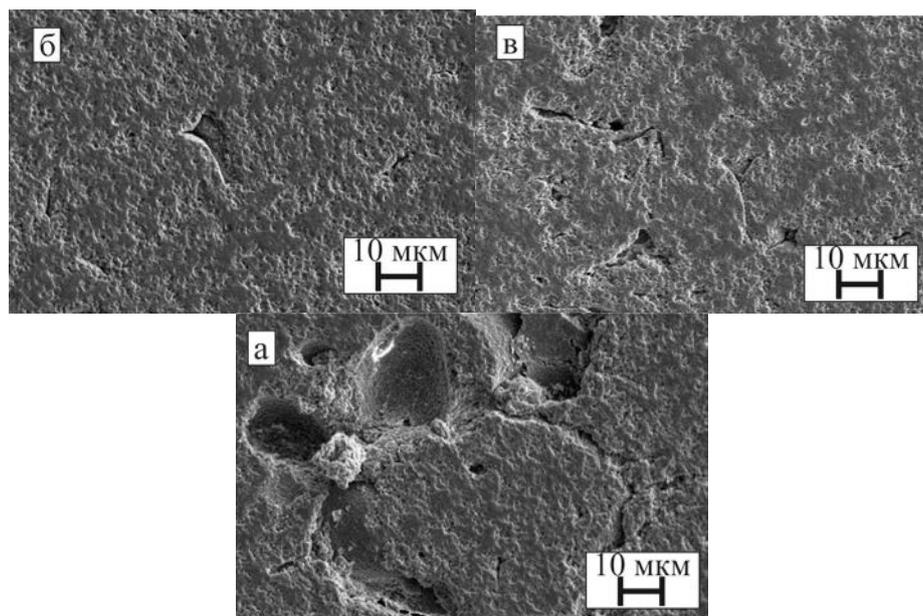


Рисунок 2 – Структура спеченных образцов: а – 0 % ПВС, 4 % ПЭГ, б – 2 % ПВС, 2 % ПЭГ, в – 4 % ПВС, 0 % ПЭГ

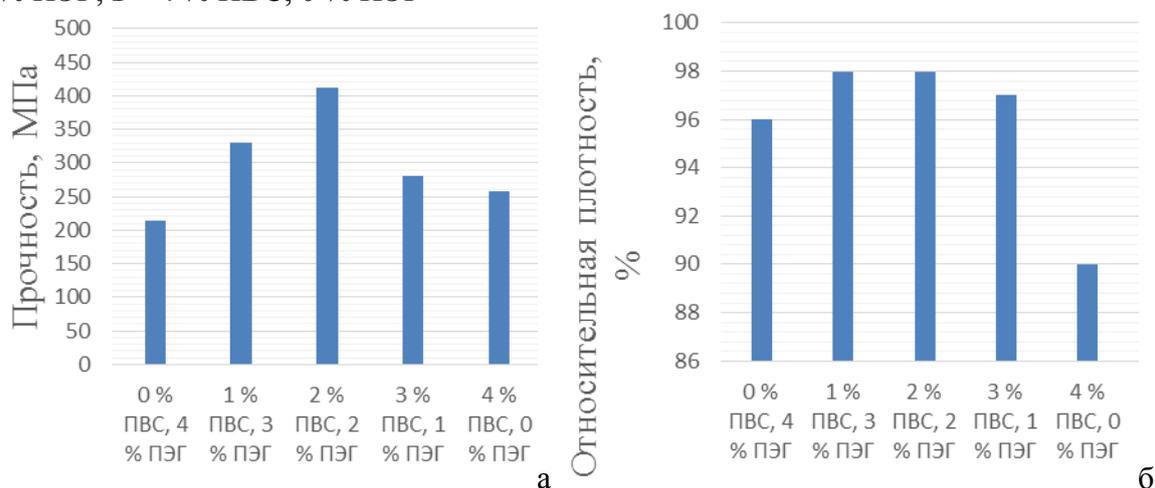


Рисунок 3 – Диаграммы плотности и прочности образцов

**Выводы.** Проведенные исследования структуры, физических и механических характеристик керамических материалов показали, что максимальным уровнем прочности обладает материал с соотношением пластификатор/связующее 1:1. Относительная плотность такого материала составляет 98.85 %. Наличие небольшого количества дефектов в структуре такого материала связано, вероятно, с избытком временных добавок. В исследуемых образцах общее содержание органических добавок составляло 4 %. В связи с этим, в дальнейших работах для повышения плотности керамического материала целесообразно проводить исследования по определению необходимого количества временных добавок при сохранении сочетания пластификатор/связующее 1:1.

*Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.)*

### Список литературы

1. Grigoriev M.V., Kulkov S.N. Phase composition, structure and specific surface of powder systems based on corundum with different dispersion // SFU Journal, Series of "Technology". - 2009. No 3, p. 294-300.
2. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазовых материалов: учебное пособие/Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. - М.: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 400 с.
3. Кингери У.Д. Введение в керамику. Справочник. М.: Издательство литературы по строительству, 1967. - 499 с.
4. Dae-Joon Kim, Ji-Young Jung, Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder, Ceramic Society 27, 2007. - 3177–3182 pp.

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ПРИ СПЕКАНИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

С.В. ВЕСЕЛОВ, Н. Ю. ЧЕРКАСОВА, М.Ю. ПЕРЕПЕЛКИН, А.О. ЛАЗАРЕВ  
Новосибирский государственный технический университет,  
E-mail: [veselov\\_s@inbox.ru](mailto:veselov_s@inbox.ru)

## THE EFFECT OF SOAKING TIME DURING SINTERING ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF DENSE CERAMICS

S. V. VESELOV, N. YU. CHERKASOVA, R. I. KUZMIN, A.V. FELOFYANOVA  
Novosibirsk State Technical University  
E-mail: [veselov\\_s@inbox.ru](mailto:veselov_s@inbox.ru)

*Abstract.* This paper discusses the effect soaking time on structure and properties dense ceramics. Increased isothermal holding time of 1 to 5 hours at insignificant grain growth resulting in higher strength characteristics. This phenomenon can be explained by the fact that the defects generated in step axial compression and not healed after sintering for 1 hour and are shaped cracks are stress raisers. Increased holding time at the sintering temperature to 5 hours leads to a significant increase in density and rounding defects, which favorably affects the strength of the ceramic samples.

**Введение.** Механические свойства керамического материала определяются его микроструктурой, в частности размером зёрен и пористостью. Структурные характеристики определяются температурно-временными параметрами спекания материала [1]. Основными задачами на операции спекания является максимальное ограничение роста кристаллов и обеспечение высокой плотности. Целью данной работы является определение времени выдержки для получения плотной и прочной керамики.

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводили на экспериментальных образцах из алюмоциркониевой керамики с соотношением оксида алюминия и диоксида циркония 5:1 по массе. Технология подготовки экспериментальных образцов состояла из следующих этапов: диспергирование, гранулирование, прессование, спекание. Режимы выполнения каждого из этапов были выбраны на основании проведенных ранее исследований [2-3]. Диспергирование водной алюмо-

оксидной суспензии проводили в бисерной мельнице в течение 30 минут, а циркониевой – в течение 2 часов. Полученные после диспергирования суспензии смешивали 30 минут. Гранулирование суспензии с временными органическими добавки проводили на распылительном сушиле MobileMinor 0.8 GEA Niro. Формование пресс-порошка проводили методом одноосного сухого прессования при давлении 100 МПа. Экспериментальные образцы имели форму балочек прямоугольного сечения размером 4,5x5x45 мм. Спекание проводили в лабораторной печи LHT 02/17 (Nabertherm) при температуре 1520 °С. Температура спекания была выбрана на основании рекомендаций производителя порошкового материала.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss EVO 50. Размер зерен определяли по методу секущих. Измерение плотности спеченных экспериментальных образцов проводили методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-95. Прочность на изгиб спеченных образцов оценивали при испытаниях по схеме трёхточечного нагружения по ГОСТ 24409-80 на универсальном комплексе Instron 3369.

**Результаты.** Для изучения влияния времени изотермической выдержки на свойства керамики были подготовлены 3 серии образцов (таблица 1).

Таблица 1 – Режимы подготовки образцов и их характеристики

№ серии	Температура спекания, °С	Время выдержки, ч	Средний размер зерна, мкм	Относительная плотность, %	Предел прочности на изгиб, МПа
1	1520	1	0,5	97	480
2	1520	3	0,7	97,8	550
3	1520	5	1	98,3	610

Микроструктурные исследования всех серий образцов позволили установить зависимость структурных изменений материала при увеличении времени изотермической выдержки при температуре спекания.

На рисунке 1,а представлена микроструктура образцов со временем выдержки 1 час. Средний размер зёрен составил  $d_{cp} = 0,5$  мкм. При этом около 10 % зёрен имеют размер 0,8 мкм. Так же в структуре наблюдается большое количество пор и несплошностей размером до 5 мкм в виде острых трещин, сформированных на этапе формования и не залеченных в процессе спекания в течение 1 часа.

При увеличении времени выдержки с 1 часа до 3 наблюдается рост зерен с 0,5 мкм до 0,7 мкм. При этом в структуре наблюдались зерна размером порядка 1 мкм. Относительная плотность возросла с 97 до 97,8 %. Размер пор не превышал 2 мкм, форма дефектов стала более округлая.

С увеличением времени выдержки до 5 часов (рис. 1, в, е), количество и размер пор уменьшается. Наблюдаются редкие поры округлой формы размером не более 2 мкм. Плотность образцов увеличилась до 98,3 %. Средний размер зерна составил  $d_{cp} = 1$  мкм.

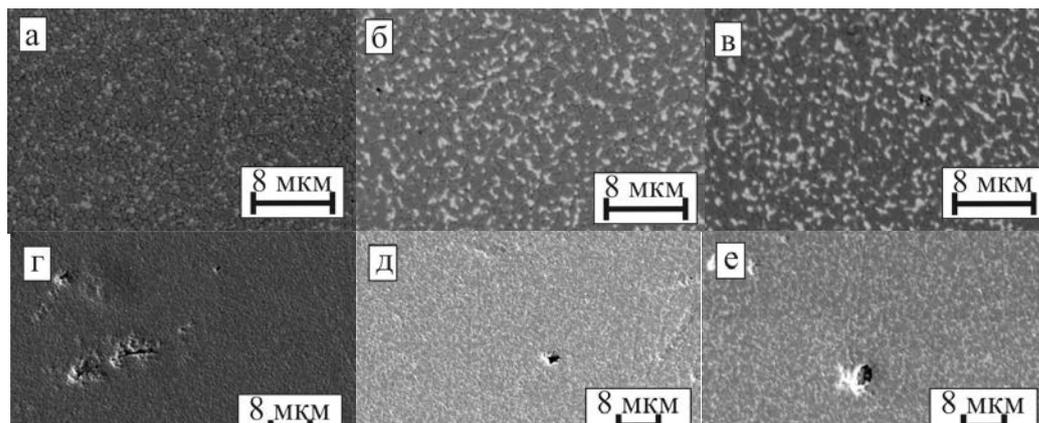


Рисунок 1- Микроструктура ZTA керамики, спеченной при температуре 1520 °С с различным временем изотермической выдержки: а, г - 1 час, б, д – 3 часа, в, е – 5 часов

Прочностные испытания показали, что увеличение времени изотермической выдержки с 1 до 5 часов даже при росте зерна приводит к значительному повышению предела прочности на изгиб с 480 МПа до 610 МПа (таблица 1). Рост прочностных характеристик при увеличении времени выдержки до 5 часов связан со сфероидизацией пор и повышением плотности материала. В то время как при спекании в течение 1 часа, поры, сформированные на этапе осевого прессования, не залечиваются и имеют остrokонечную форму. Вероятно, такие дефекты представляют собой концентраторы напряжений и отрицательно сказываются на прочностных характеристиках материала.

**Выводы.** В результате проведенных исследований было определено, что для получения керамического материала с пористостью менее 2 % необходимо проводить спекание при температуре заданной производителем не менее 3 часов.

*Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.)*

#### Список литературы

1. Лукин Е. С., Попова Н. А., Здвизжова Н. И. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония // Стекло и керамика, 1993, № 9-10. С. 25-30.
2. Влияние количества дефлокулянта на гранулометрический состав суспензии  $Al_2O_3$  при диспергировании на бисерной мельнице / О. А. Горяйнова, Е. В. Мельникова, Н. Ю. Черкасова // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сб. тр. Всерос. шк.-семинара с междунар. участием, Томск, 9-11 июня 2014 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2014. С. 206-208.
3. Veselov S., Cherkasov N., Timarevskiy R.. The influence of zirconia powder dispersion technique on microstructure and properties of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  ceramic / // Applied Mechanics and Materials., 2014. - Vol. 682: Innovative Technologies and Economics in Engineering. P. 109-112.

## НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТОВ ПУТЁМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ОТЖИГА

*А.Ю. БУЗИМОВ<sup>1,2</sup>, С.Н.КУЛЬКОВ<sup>1,2</sup>, W. ECKL<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Томский государственный университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>3</sup> Институт химической технологии общества Фраунгофера

E-mail: [buzimov92@gmail.com](mailto:buzimov92@gmail.com)

## DIRECT CHANGING THE SPECIFIC SURFACE AREA OF ZEOLITES AFTER MECHANICAL TREATMENT AND ANNEALING.

*A.Y. BUZIMOV<sup>1,2</sup>, S.N. KULKOV<sup>1,2</sup>, W. ECKL*

<sup>1</sup> Tomsk State University; <sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT

E-mail: [buzimov92@gmail.com](mailto:buzimov92@gmail.com)

***Annotation.** Zeolites are a valuable materials having wide variety of applications. We have examined the effect of mechanical activation and temperature changes on physical-chemical properties of commercial brands zeolite SAPO-34 and SCT. We have studied their structural changes and determined the specific surface area and particle size of initial, during temperature changes and mechanically activated zeolites. Specific surface area and crystal structure of zeolites may be changed by mechanical treatment such as ball milling. The results showed changes of specific surface area and also the surface morphology of zeolites. Amount of amorphous phase, specific surface of initial powders does not depend on temperature annealing, but after annealing powders and during the holding at room temperature for 1000 hours these parameters are changed.*

**Введение.** Традиционно в медицине используются цеолиты [1, 2]. Разнообразные свойства цеолитов, ионообменные, адгезионные, адсорбционные, сделали их интересными кандидатами для различных медицинских применений. Цеолиты применяются для детоксикации тяжелых металлов, для лечения людей с почечной недостаточностью и с желудочно-кишечными проблемами[3].

Цеолиты были открыты шведским минералогом А.Ф. Кронштедом в 1756г. [4]. Они представляют собой неорганические кристаллические материалы со структурой, образованной тетраэдрами  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ , и т.д.), объединенными общими вершинами в трехмерный каркас. Цеолиты - природные минералы, которые добываются во многих частях мира, большинство цеолитов производят синтетически для использования в коммерческих целях. Среди всех типов цеолитов, огромный интерес сложился вокруг 9 молекулярных сит, которые были произведены синтетическим путем, то есть LTA, FAU, MFI, MOR, BEA, FER, LTL, CHA, EDI [5].

Изучению действия сорбентов на органы, ткани и организм в целом посвящены многочисленные труды различных исследователей. Особенно важное значение имеет удельная поверхность, которая определяет адсорбционные свойства цеолитов. Для достижения определенного адсорбционного эффекта, следует иметь необходимую удельную поверхность адсорбента, которую возможно получить с помощью отжига и механической обработки порошков. В данной статье представлены результаты влияния механической обработки и отжига на физико-химические свойства цеолитов, с целью направленного варьирования их свойствами и получение новых видов цеолитов для медицинского применения.

**Материалы и методика исследований.** В работе исследовались порошковые синтетические цеолиты коммерческой марки SAPO-34 и SCT, являющиеся аналогом природного цеолита шабазит (СНА).

Порошки подвергались механической обработке в барабанной мельнице с мелющими телами из высокоплотной алюмооксидной керамики. Скорость вращения барабана составляла 150 оборотов в минуту, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия мелющих тел на порошок. Соотношение массы мелющих тел к массе порошков выдерживалось как 10:1. Продолжительность механической обработки в барабанной мельнице варьировалось от 1 до 96 часов.

Механохимическую активацию цеолитов также осуществляли на планетарной мельнице АГО-2. Действующая нагрузка в планетарной мельнице составляла 30 г, в качестве мелющих тел использовались керамические шары диаметром 6 мм, нагрузка 200 г, масса обрабатываемого порошка 3 г. Время обработки изменялось от 1 до 5 мин.

Порошки подвергались отжигу при температурах 200 - 1000°C с изотермической выдержкой 1 час.

Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошков производился методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Дрон УМ с CuK $\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до 80° с шагом 0,05° и временем экспозиции 2.5 секунды.

Удельная поверхность определялась на приборе СОРБИ №4.1, четырёхточечным методом БЭТ. Морфология порошков исследовалась на растровом электронном микроскопе. Измерение размера частиц осуществлялось методом случайных секущих.

**Результаты и обсуждение.** Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что порошок цеолита в исходном состоянии, состоит из Al, O, Si, P для SAPO-34; из Al, O, Si, P, Ti, для SCT. Согласно данным растровой электронной микроскопии, исходные порошки цеолитов имеют форму частиц приблизительно одинаковую, плотно прилегающих друг к другу, близкую к кубической и имеют средний размер 1.5 мкм с дисперсией частиц по размерам  $\sigma = 0.6$  для SCT, средний размер 1.7 мкм с дисперсией частиц  $\sigma = 0.8$  для SAPO-34. Рентгенограммы исходных порошков идентифицируются как смесь двух фаз: гидроалюмофосфат (номер карточки ASTM 40-168) с орторомбической сингонией и силикоалюмофосфат (номер карточки ASTM 41-570) с ромбоэдрической сингонией. Анализ рентгенограмм позволил установить, что в цеолитах присутствует рентгеноаморфная фаза. Содержание аморфной фазы у исходных цеолитов составила 83% для SAPO-34, 85% для SCT. Удельная поверхность исходного порошка составила 561 м<sup>2</sup>/г для SAPO-34, 573 м<sup>2</sup>/г для SCT.

При механической обработке порошков в барабанной мельнице в течение всего нескольких часов происходит резкое уменьшение удельной поверхности. Так, уже после 1 часа обработки удельная поверхность уменьшается до 460 м<sup>2</sup>/г для SAPO-34, до 545 м<sup>2</sup>/г для SCT. После 96 часов обработки удельная поверхность уменьшилась до 131 м<sup>2</sup>/г для SAPO-34, до 103 м<sup>2</sup>/г для SCT. На рисунке 1 представлена зависимость удельной поверхности порошков цеолитов от времени механической обработки, построенная в логарифмических координатах. Показано, что при механической обработке порошка в барабанной мельнице в течение 12 часов проис-

ходит не значительное изменение удельной поверхности, далее происходит быстрое и резкое уменьшение удельной поверхности. Это, по-видимому, обусловлено агрегацией частиц в процессе механической обработке.

При механической обработке порошков в планетарной мельнице, в течение всего нескольких минут происходит резкое уменьшение удельной поверхности. Так, уже после 5 минут обработки удельная поверхность уменьшается до  $83 \text{ м}^2/\text{г}$  для SAPO-34, до  $51 \text{ м}^2/\text{г}$  для SCT.

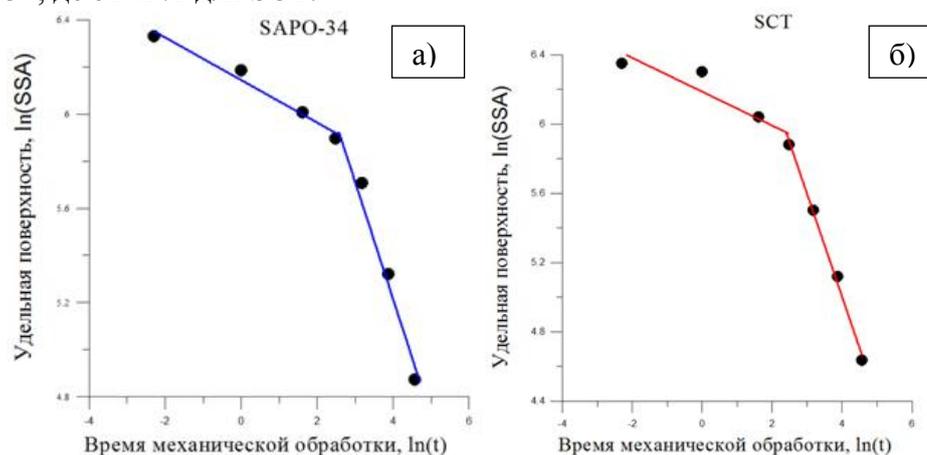


Рисунок 1 - Зависимость удельной поверхности порошков цеолитов от времени механической обработки в барабанной мельнице, в логарифмических координатах, а) SAPO-34, б) SCT

Показано, что увеличение времени механической обработки в барабанной мельнице приводит к уменьшению среднего размера частиц от  $1.7 \text{ мкм}$  до  $0.9 \text{ мкм}$  для SAPO-34, от  $1.5$  до  $0.7 \text{ мкм}$  для SCT. В процессе механической обработки порошков с уменьшением размера частиц происходит понижение удельной поверхности.

Механическая обработка приводит к изменению не только удельной поверхности и размера частиц, но и к изменению фазового состава SAPO-34 и SCT. Прежде всего, с увеличением продолжительности механической обработки на рентгеновских дифрактограммах, прослеживается уменьшение интенсивности рефлексов с полным исчезновением силикоалюмофосфатной фазы. Показано, что длительное механическое воздействие на цеолит приводит к увеличению количества аморфной фазы в порошке с  $83 \%$  до  $90 \%$  для SAPO-34, с  $85\%$  до  $93\%$  для SCT.

Изучена кинетика изменения удельной поверхности исходного порошка в зависимости от времени. Происходил отжиг порошков при температуре  $300^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой 1 ч. Определена удельная поверхность порошка при выдержке при комнатной температуре в течение 1000 часов. Отжиг порошка показал, рисунок 2, что происходит резкое уменьшение удельной поверхности цеолитов, в течение первых 100 часов, а затем она практически не изменяется. Поэтому измерение удельной поверхности мехактивированных порошков происходил в первый день после отжига. Количество аморфной фазы при выдержке до 1000 часов при комнатной температуре возрастает от  $83\%$  до  $90\%$  для SAPO-34, от  $85\%$  до  $91\%$  для SCT. Количество аморфной фазы коррелирует с изменением удельной поверхности, удельная поверхность уменьшается с ростом содержания аморфной фазы.

Удельная поверхность после мехактивации в течение 96 часов и последующем отжиге от 200 до 800°C не изменяется, но после 1000°C она резко уменьшается до 102 м<sup>2</sup>/г для SAPO-34, до 13 м<sup>2</sup>/г для SCT. Уменьшение удельной поверхности при 1000°C связано с припеканием частиц порошка друг к другу.

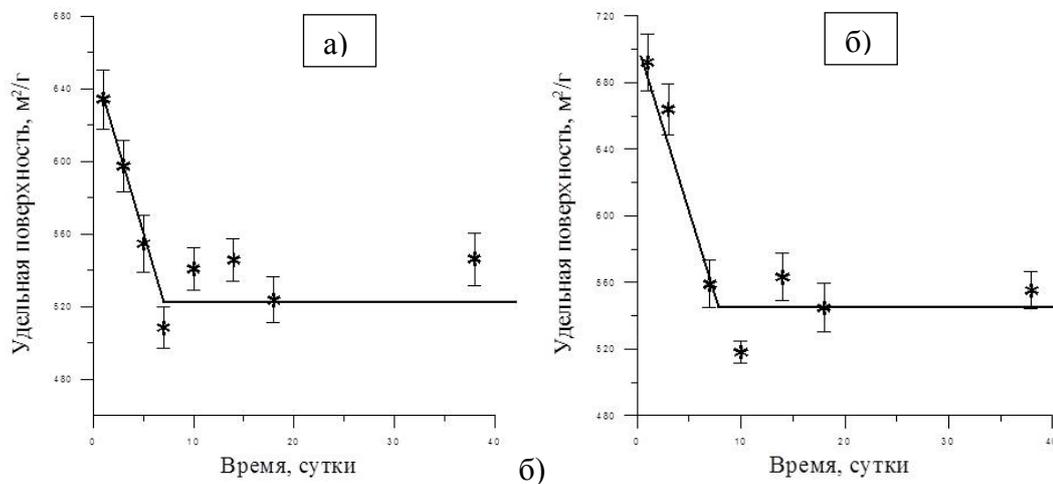


Рисунок 2 - Кинетика изменения удельной поверхности порошка в зависимости от времени а) SAPO-34 (а), б) SCT

**Заключение.** Таким образом, изученные закономерности позволяют направленно варьировать свойства данного класса цеолитов. Новые виды цеолитов с улучшенными физико-химическими свойствами расширят существующие области применения в медицине, фармации, биохимии.

#### Список литературы

1. M. Danilczuk, K. Dlugopolska, T. Ruman, D. Pogocki. Molecular Sieves in Medicine. *Mini. Rev. Med. Chem.* (2008), 8(13), P. 1407-1417.
2. M. Tomašević-Āanoviā. Purification of Natural Zeolite-clinoptilolite for Medical Application – Extraction of Lead. *J. Serb. Chem. Soc.* (2005), 70(11), P. 1335-1345.
3. K. Namekawa Tokoro, M. Schreiber, T. Aoyagia, M. Ebara. Fabrication of zeolite-polymer composite nanofibers for removal of uremic toxins from kidney failure patients. *Biomater. Sci.* (2014), 2, P. 674-679.
4. A. F. Cronstedt. Ron och beskriing om en obekant bārg ant, som kallas zeolites, *Akad. Handl. Stockholm.* (1756) P. 120-130.
5. P. A. Jacobs, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, H. Bekkum. Introduction to zeolite science and practice. Elsevier Science. (2001), P.387-418.

## ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА АМГ6-В4С-В МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

*В.Д. ПАЙГИН, А.О. ХАСАНОВ, М.С. ПЕТЮКЕВИЧ, Э.С. ДВИЛИС*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [vpaygin@mail.ru](mailto:vpaygin@mail.ru)

## SYNTHESIS AND CONSOLIDATION OF AMG6-B<sub>4</sub>C-W METAL MATRIX COMPOSITE VIA SPARK PLASMA SINTERING

*V.D. PAYGIN, A.O. KHASANOV, M.S. PETYUKEVICH, E.S. DVILIS*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [vpaygin@mail.ru](mailto:vpaygin@mail.ru)

*Annotation. Metal matrix composites AMG-B<sub>4</sub>C-W were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at temperatures from 440°C and 490°C. The obtained samples represent higher density close to theoretical. The role of sintering temperature and time of exposure in densification process and elastoplastic properties has been discussed.*

### **Введение**

В связи с развитием современной науки и техники, с каждым днем повышаются требования к материалам конструкционного и функционального назначения. Значительные успехи в сфере создания таких материалов были достигнуты с развитием композиционных материалов с металлической матрицей, упрочненной армирующими частицами, волокнами или усами.

Металломатричные композиты с оптимальным содержанием наполнителей обладают улучшенными свойствами по сравнению с неармированными монолитными металлическими аналогами. Они обладают высокой прочностью, жесткостью, износостойкостью, теплопроводностью, повышенным сопротивлением на усталость, повышенным сопротивлением при высокотемпературных нагрузках [1]. В таких композитах металл выступает в качестве матрицы, которая усиливается путем добавления в неё неметаллических веществ, обычно керамики. При создании металломатричного композита возможно целенаправленное изменение его эксплуатационных и механических свойств, методом подбора состава, изменение соотношения компонентов и методов изготовления композита.

Композитные материалы находят применение в ряде отраслей, в том числе в автомобилестроении, в электротехнической и аэрокосмической промышленности. Из них изготавливаются детали двигателей внутреннего сгорания, тормозных систем, элементы транспортных, авиационных и ракетных конструкций [2].

С точки зрения оптимального сочетания массы и прочностных свойств наиболее перспективной является композит на основе алюминиевой матрицы состава АМг6-В4С-В. Металломатричные композиты такого состава способны проявлять стабильность по основным физико-механическим и эксплуатационным свойствам при облучении их рентгеновским излучением и потоками электронов, что свидетельствует о возможности применения этих композитов в качестве радиационно-защитных материалов и подчеркивает актуальность их разработки.

Цель настоящей работы – Оценка вклада в формирование структуры металломатричного композита АМг6-В4С-В, различных параметров спекания в плазме искрового разряда, таких как температура спекания и время выдержки.

**Объекты исследования. Экспериментальные методики.**

Для изготовления радиационно-защитного композита были выбраны порошки: алюминиевого сплава АМг6 в качестве несущего механическую нагрузку материала матрицы, ультрадисперсный порошок карбида бора В<sub>4</sub>С в качестве нейтронозащитного наполнителя и нанопорошок вольфрама W в качестве дисперсного наполнителя для поглощения гамма и рентгеновского излучения.

Сухое смешивание порошковых компонентов АМг6-В<sub>4</sub>С-W с выбранным массовым содержанием 65-15-20 масс.% соответственно проводили в шаровой мельнице с мелющими телами из закалённой стали и керамики. Спекание образцов проводилось методом искрового плазменного спекания (SPS) в цилиндрической пресс форме, на установке SPS-515S, Syntex Inc при температурах 440°C и 490°C, давлении прессования 30 МПа, время выдержки при максимальной температуре составляло 5 и 10 минут. Кинетика усадки композитного материала регистрировалась во время процесса спекания, встроенными средствами технологического оборудования. Структурные и морфологические характеристики полученных образцов исследовали на полированных поверхностях с помощью нанотвердомера DУН-211S и JEOL JSM-7500FA.

**Результаты и обсуждения**

Высокоплотные радиационно-защитные композиты были получены в указанных режимах спекания.

Был определен процент усадки образцов (табл. №2), рассчитаны их плотность и температурный коэффициент термического расширения (ТКР).

Образец №5, полученный при температуре спекания 440 °С и времени выдержки 5 минут, имеет наивысшую плотность – 98,96% и наименьший ТКР, равный  $-0,00109^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

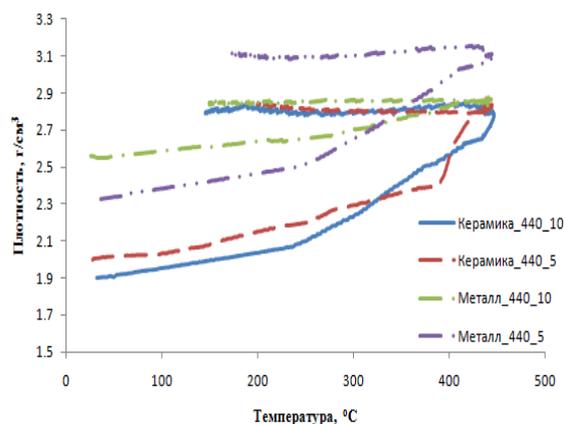
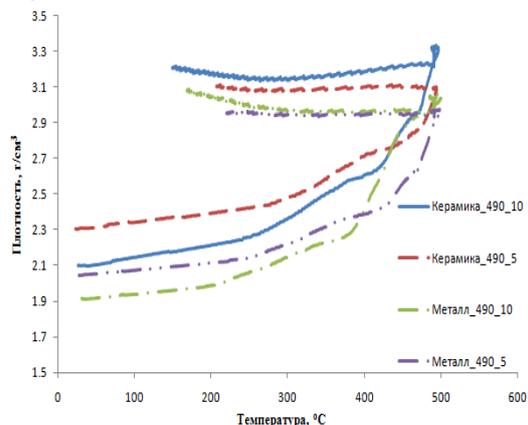
Таблица 2 - Характеристики полученных образцов

Тип гомогенизации смеси	№ Образца	Температура спекания, °С	Время выдержки при макс. Температуре, мин	Отн. плотность, %	ТКР*1000, °С <sup>-1</sup>	Усадка, %
Кер. шары	1	440	5	85,47	-0,88	25,50
	2	490	5	98,88	-0,81	25,80
	3	440	10	88,68	-1,08	31,98
	4	490	10	101,8*	-1,14	35,14
Мет. шары	5	440	5	98,96	-1,09	25,40
	6	490	5	93,69	-0,79	30,65
	7	440	10	90,09	-0,75	9,68
	8	490	10	97,81	-0,91	37,77

\* - наблюдались признаки плавления алюмо-магниевого матрицы.

Анализ представленных в таблице 2 данных, позволяет сделать вывод, о том, что большее влияние на процесс уплотнения композитного материала оказывает температура спекания, так как её увеличение позволяет добиться более высоких значений плотности.

По данным полученным в ходе процесса спекания были построены кривые усадки, в зависимости от температуры, для каждого образца, изображенные на рисунке 1.



(а) Изменение плотности в процессе нагрева при температуре синтеза 490 °C;

(б) Изменение плотности в процессе нагрева при температуре синтеза 440 °C;

Рисунок 1 – Кривые уплотнения

Кривые, представленные на рисунке 1, показывают, что в процессе SPS-синтеза, в диапазоне температур 30 - 215 °C происходит небольшое уплотнение образцов, обусловленное тем, что процесс термической усадки, незначительно преобладает над процессом термического расширения. С ростом температура от 215 до 490 °C (от 215 до 440 °C для образцов с температурой спекания 440 °C) наблюдается интенсивное уплотнение спекаемого материала за счёт значительного преобладания процесса термической усадки над процессом термического расширения. При остывании, в диапазоне температур 490 – 170 °C (440 – 170 °C для образцов с температурой спекания 440 °C) происходит линейная усадка образцов за счет термического сжатия.

Микроструктура композита AMg-B<sub>4</sub>C-W после спекания представлена на рисунке 2. Наблюдается достаточно равномерное распределение высокодисперсных частиц карбида бора и вольфрама в матрице, однако грубодисперсные частицы так же присутствуют.

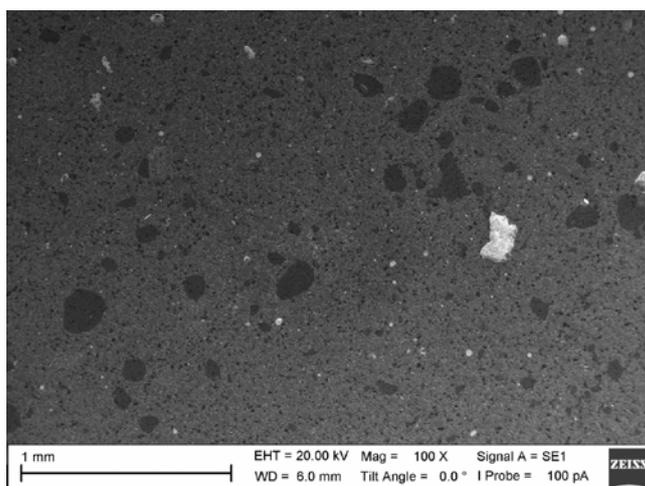


Рисунок 2 – СЭМ-изображение структуры композита AMg-B<sub>4</sub>C-W

Результаты испытания упругопластических свойств композитных образцов представлены в таблице 3.

Образец №8 обладает наибольшей твердостью – 4,466 Нv и относительной долей упругой деформации 23,2%. Синтез образца проводился при температуре 490<sup>o</sup>C и времени выдержки 10 минут.

Таблица 3 - Упругопластические свойства композитных образцов

Тип гомогенизации смеси	№ Образца	Температура спекания, °C	Время выдержки при макс. температуре, мин	Отн. Плотность, %	Модуль упругости, Н/мм <sup>2</sup>	Отн. доля упругой деформации, %	Твердость по Виккерсу, ГПа
Кер. Шары	1	440	5	85,47	50460	13,1	1,299
	2	490	5	98,88	86360	22,0	3,581
	3	440	10	88,68	53670	15,0	1,373
	4	490	10	101,8*	95240	21,6	3,932
Мет. шары	5	440	5	98,96	106900	21,0	4,291
	6	490	5	93,69	71560	16,6	2,169
	7	440	10	90,09	58920	14,5	1,592
	8	490	10	97,81	102000	23,2	4,466

\* - наблюдались признаки плавления алюмо-магниевого матрицы.

На основании представленной таблицы 3 можно сделать вывод о том, что упругопластические свойства в большей степени зависят от температуры спекания, чем от времени выдержки, так как при увеличении температуры твердость композитного материала повышается на 2 ГПа и больше. Относительная доля упругой деформации повышается на 6% и больше.

### Заключение

В результате проделанной работы были получены высокоплотные композитные образцы, обладающие минимальной пористостью. Выполнено исследование влияния температуры спекания и времени выдержки, на плотность и упругопластические свойства композитного материала АМг6-В4С-В.

Оценено влияние мелющих тел на упругопластические свойства и плотность композита АМг6-В4С-В. Замечено, что использование шаров из закаленной стали позволяет добиться меньшего разброса значений плотности и наибольшей твердости.

Замечено, что упругопластические свойства композитного материала АМг6-В4С-В существенно и не всегда монотонно зависят от режимов спекания, о чем свидетельствует относительная доля работы упругой деформации при идентификации и микртвердость.

Плотность композита АМг6-В4С-В в большей степени зависит от температуры спекания.

Результаты полученные в работе позволят улучшить качество и характеристики производимых композитов и снизить экономические затраты на их производство.

В работе было использовано оборудование нанопцентра ТПУ.

### Список литературы

1. Шаяхметов У. Ш., Мурзакова А. Р. Влияние температуры обработки на высокотемпературную деформацию наноструктурированной композиционной керамики на основе оксида алюминия // Вестник Башкирского университета. - 2014. Т. - 19. - №2. – С. 438 – 432.
2. Смирнов А.С., Коновалов А.В., Муйземнек О.Ю. Моделирование сопротивления деформации металломатричного алюминиевого композита 15 % SiC/Al при высоких температурах // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. - №11. – С. 22-25.

### СИНТЕЗ РОМБИЧЕСКОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

Т.В.БЕЛЯНИНОВА

Томский государственный университет

E-mail: [belyaninova\\_tv@mail.ru](mailto:belyaninova_tv@mail.ru)

### SYNTHESIS OF ORTHORHOMBIC CALCIUM ALUMINATE $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

T.V.BELYANINOVA

Tomsk State University

E-mail: [belyaninova\\_tv@mail.ru](mailto:belyaninova_tv@mail.ru)

**Annotation.**  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  was synthesized by the sol-gel. The molar ratio of combined acids (tartaric, citric and malic) to the total concentration of metal cations  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ :  $\text{H}_4\text{Tart}$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ;  $\text{H}_3\text{Mal}$ ) was 1: 2: 3 respectively. Precursor firing temperature is in the range 1000-1200 °C and heating rate 5 ° C / min. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) were used to characterize the precursor and the final product.

**Введение.** Алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов вызывают большой интерес в промышленности благодаря высокой термо- и коррозионной стойкости, химической инертности. Более того, алюминаты активированные ионами редкоземельных элементов, обладают интенсивной люминесценцией с длительным временем послесвечения, в связи с этим применяются в качестве люминесцентного материала. На данный момент известно несколько основных способов получения алюмината кальция, таких как твердофазное спекание оксидов, гидроксидов и карбонатов, процесс горения в растворе, СВС-синтез. По сравнению с перечисленными способами получения, золь-гель синтезирование имеет такие преимущества, как: однородность продуктов, которая обуславливается высокой степенью гомогенизации исходных компонентов; значительно небольшие энергетические затраты, вследствие низких температур синтезирования. Полученные алюминаты характеризуются монофазной кристаллической структурой с высокой степенью совершенства, отсутствием посторонних фаз.

**Экспериментальная часть.** Использование в синтезе алюмината кальция винной, лимонной и яблочной кислот обусловлено их способностью к образованию хелатных комплексов. В качестве реагентов использовались: наногидрат нитрата алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ), тетрагидрат нитрата кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), моногидраты винной, лимонной и яблочной кислот. Водные растворы смешивали в мольном соотношении соот-

ветственно  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Tart}$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ;  $\text{H}_3\text{Mal}$ ) равном 1 : 2 : 3. Полученные водные растворы сушили в сушильном шкафу при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 в интервале температур  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 1 часа со скоростью нагрева 5 град/мин. Методом рентгенофазового анализа идентифицировали полученные продукты на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 при комнатной температуре, в диапазоне углов  $2\theta$   $3\text{--}100^\circ$ . Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \cdot 10^{-2}$  Па; камера для образца:  $30\text{--}50$  Па).

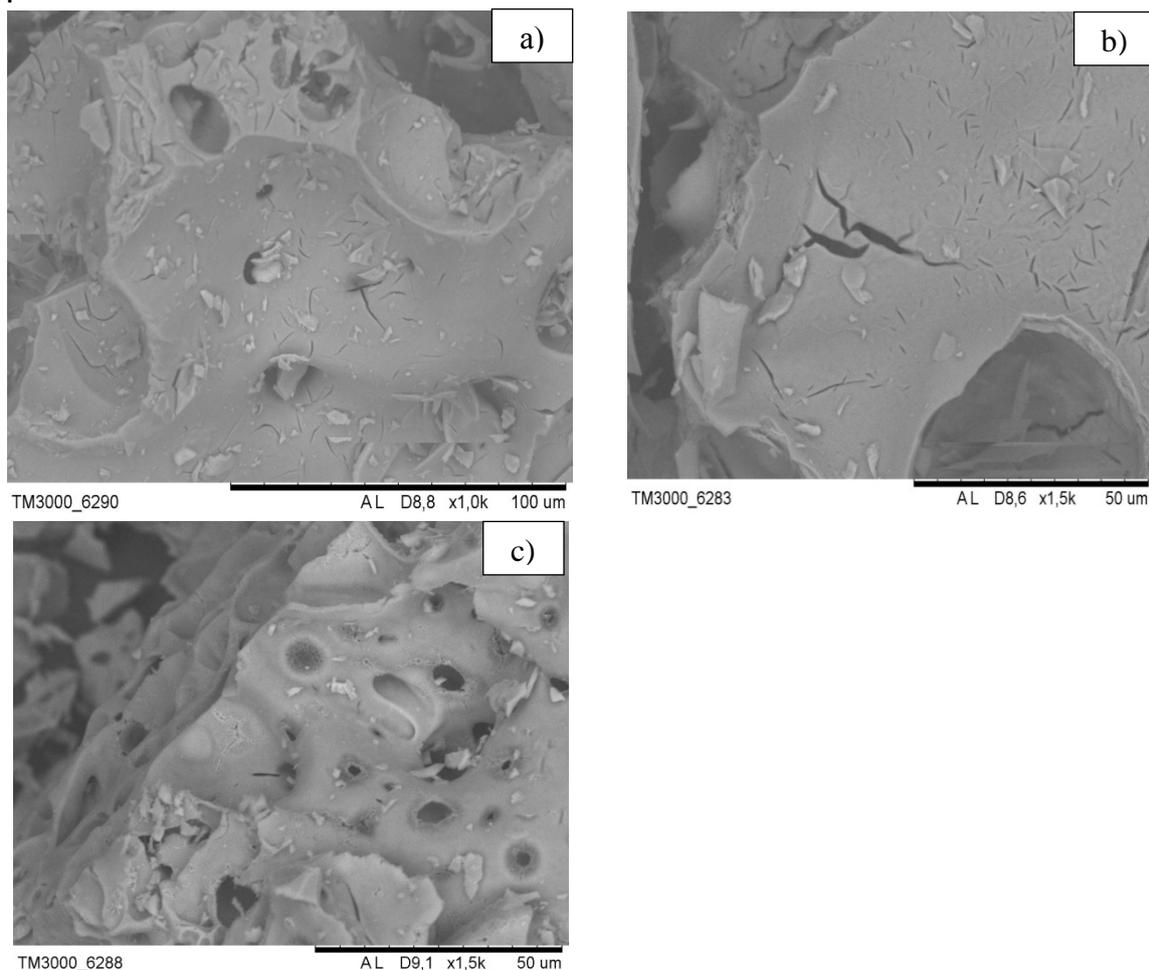


Рисунок – Микрофотографии поверхности алюмината кальция, синтезированного с использованием: а)  $\text{H}_4\text{Tart}$ ; б)  $\text{H}_4\text{Cit}$ . в)  $\text{H}_3\text{Mal}$ .

**Результаты.** Метод рентгенофазового анализа показал, что полученные продукты синтеза в качестве основного вещества содержат ромбический моноалюминат кальция. Дифрактограммы эталонного соединения и синтезированного алюмината идентичны, что указывает на формирование указанного продукта, узкие, четкие пики свидетельствуют о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта. Ромбический алюминат кальция, синтезированный с исполь-

зованием  $H_4Tart$ , имеет параметры элементарной ячейки:  $a=8,67\text{ \AA}$ ,  $b=8,07\text{ \AA}$ ,  $c=15,16\text{ \AA}$ ; с использованием  $H_4Cit$   $a=8,72\text{ \AA}$ ,  $b=8,07\text{ \AA}$ ,  $c=15,23\text{ \AA}$ ; с использованием  $H_3Mal$   $a=8,72\text{ \AA}$ ,  $b=8,04\text{ \AA}$ ,  $c=15,02\text{ \AA}$ , полученные результаты свидетельствуют о совершенстве полученной кристаллической структуры. Аллюминат кальция, синтезированный с использованием винной кислоты формируется при  $910^\circ\text{C}$ ; при использовании лимонной кислоты – при  $900^\circ\text{C}$ ; при использовании – при  $860^\circ\text{C}$ . Использование температур выше  $1000^\circ\text{C}$  способствует формированию более структурированных частиц, а также увеличению их размера.

В результате работы был синтезирован аллюминат кальция, синтезированный с использованием различных оксокислот. Полученные аллюминаты содержат незначительное количество примеси кубического  $Ca_3Al_2O_6$ . Самое наименьшее количество примеси содержит аллюминат кальция, при использовании винной кислоты.

## СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $Ca_3Al_2O_6$

*Е.И. ТАТАРОВА*

Томский государственный университет  
E-mail: El.tatarova2013@yandex.ru

## SYNTHESIS OF CUBIC CALCIUM ALUMINATE $Ca_3Al_2O_6$

*E.I. TATAROVA*

Tomsk State University  
E-mail: El.tatarova2013@yandex.ru

*Annotation.*  $Ca_3Al_2O_6$  was synthesized by citrate method. The molar ratio of citric acid to total metal cations concentration  $Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit$  was 3 : 2 : 5 respectively. The temperatures of calcination of precursors were  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  and the heating rate was  $5^\circ\text{C} / \text{min}$ . Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) were used to characterize the precursor and the final product.

**Введение.** Аллюминаты щелочных и щелочноземельных металлов являются привлекательными материалами для изготовления огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов, люминофоров. Люминофоры, изготовленные на основе аллюминатов, легированные редкоземельными ионами, могут быть использованы в светотехнике и оптоэлектронике. На данный момент известно несколько основных способов получения аллюмината кальция, таких как твердофазное спекание оксидов, гидроксидов и карбонатов, процесс горения в растворе, СВС-синтез. Все эти процессы проходят при высоких температурах и в большинстве случаев не позволяют получать целевой продукт с заданным размером частиц, фазовой однородностью. Поэтому, актуальной задачей является разработка и исследование новых методов синтеза аллюмината кальция.

В данной работе для синтеза был использован цитратный метод. Преимущество данного метода состоит в возможности проведения синтеза при более низких температурах, чем те, которые используются в традиционных методах спекания, а также он позволяет контролировать фазовую однородность и свойства конечных продуктов.

**Экспериментальная часть.** При синтезе алюмината кальция моногидрат лимонной кислоты ( $H_4Cit$ ) был взят в роли хелатообразующего агента. В качестве источников катионов были использованы: тетрагидрат нитрата кальция ( $Ca^{2+}$ ) и но-нагидрат нитрата алюминия ( $Al^{3+}$ ). Водные растворы смешивали в мольном соотношении соответственно  $Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit$  равном 3 : 2 : 5. Для формирования кристаллической структуры алюмината кальция синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи SNOL 6/1300 при температурах 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C в течение 1 часа со скоростью нагрева 5 град/мин. Идентификацию продуктов синтеза проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 при комнатной температуре, в диапазоне углов  $2\theta$  3–100°. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \cdot 10^{-2}$  Па; камера для образца: 30–50 Па).

**Результаты.** Дифракционные картины эталонного соединения и синтезированного алюмината идентичны, что указывает на формирование однофазного продукта, узкие, четкие пики свидетельствуют о достаточной степени совершенства кристаллической структуры целевого продукта. Кубический алюминат кальция с параметром элементарной ячейки  $a=15,263 \text{ \AA}$  формируется при 900°C, увеличение температуры отжига не приводит к фазовому переходу и образованию новых фаз, но способствует увеличению размера и степени сформированности частиц (рис.1). Все продукты, полученные при различных температурах прокаливания, представляют собой совокупность гранул сферической формы.

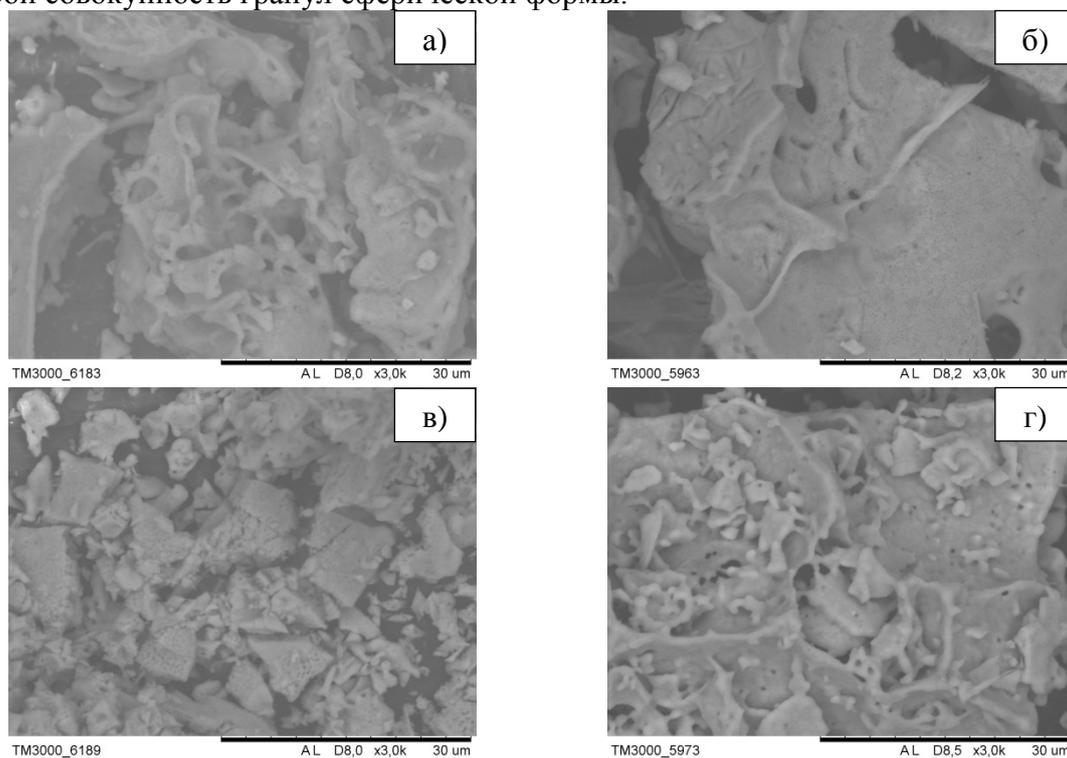


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности алюмината кальция, полученного при мольном соотношении исходных компонентов  $Ca^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit$  равном 3 : 2 : 5 при 180-ти минутной термообработке геля в муфельной печи при температуре: а) 900°C б) 1000°C в) 1100°C г) 1200°C

Таким образом, в работе при температуре 900°C получили однофазный алюминат кальция  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  кубической модификации. Увеличение температуры приводит к росту размера частиц и степени их сформированности. Фазовых переходов и образование примесных фаз при этом не наблюдается.

## О ВЛИЯНИИ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ SI-C

*Д.С. НИКИТИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [dima\\_n@sibmail.com](mailto:dima_n@sibmail.com)

## ON THE INFLUENCE OF THE PLASMA ENERGY ON THE PRODUCT OF PLASMODYNAMIC SYNTHESIS IN THE SI-C SYSTEM

*D.S. NIKITIN*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [dima\\_n@sibmail.com](mailto:dima_n@sibmail.com)

*Annotation.* The paper presents results of experimental studies on the plasmodynamic synthesis of ultradispersed silicon carbide. The product was investigated by X-ray diffractometry. It was shown that management of main product characteristics (content of SiC, dispersion) is possible by the change of the input energy.

**Введение.** Карбид кремния является единственным стабильным соединением в системе Si-C. Этот материал имеет совокупность различных физических и химических свойств, таких как высокая твердость и механическая прочность, низкая плотность, отличная термическая и радиационная устойчивость, высокая теплопроводность [1]. Так керамика из карбида кремния является одним из наиболее важных неоксидных керамических материалов и привлекательным материалом для широкого круга промышленных применений. SiC является широкозонным полупроводником и применяется для создания электронных систем для применения в жестких средах [2]. Наноматериалы, как известно, обладают уникальными и более высокими свойствами, чем обычные материалы. Различные наноструктуры из карбида кремния широко используются в качестве армирующей фракции, для создания наноструктурированной керамики, микро- и наноэлектромеханических систем (MEMS и NEMS) [3].

Существует множество успешных попыток синтезировать нанопорошок карбида кремния, в том числе путем карботермического, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, методом микроволнового и лазерного нагревания золь-гель способа [4]. Вышеуказанные способы синтеза обладают такими недостатками, как высокая себестоимость, высокие расход энергии и время синтеза при малых объемах продукции. Поиск простого и дешевого способа синтеза карбида кремния является актуальной задачей.

Плазмодинамический метод синтеза нанопорошков основан на химической реакции соединения кремния и углерода в гиперзвуковой струе электроразрядной плазмы. Плазменная струя генерируется высокоточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ). Настоящая статья посвящена исследованию влияния уровня энергии на характеристики продукта.

**Экспериментальная часть.** Конструкция используемой экспериментальной установки приведена на рисунке 1. Установка состоит из КМПУ, емкостного накопителя энергии и рабочей камеры-реактора. КМПУ включает центральный электрод с графитовой вставкой и изолятором и ускорительным графитовым каналом. Смесь аморфной сажи и микронного кристаллического порошка кремния с соотношением Si:C 3:1 была использована в качестве прекурсоров. Масса смеси составляла ~1.0 г. Прекурсоры помещались в канал формирования плазменной структуры ускорительного канала. Si-C смесь также исполняла роль инициатора дугового разряда между центральным электродом и графитовым ускорительным каналом после замыкания цепи. Электропитание КМПУ осуществлялось от емкостного накопителя энергии с емкостью  $C = 6$  мФ. Накопленная энергия изменялась путем изменения зарядного напряжения  $U_c$  от 2,0 кВ до 3,5 кВ. Были проведены четыре эксперимента с различными напряжениями, а следовательно и значениями выделившейся энергии: 10,5 кДж, 13 кДж, 19 кДж, 29,7 кДж.

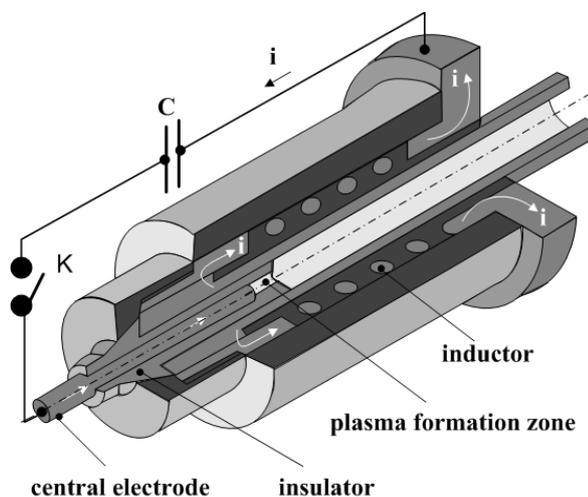


Рисунок 1 - Принципиальная схема коаксиального магнитоплазменного ускорителя

Плазменные выстрелы были произведены в запечатанный объем цилиндрического реактора камере, заполненной аргоном при нормальном давлении и комнатной температуре. Плазменная струя воздействовала на медный барьер, установленный на расстоянии 23 мм от ускорительного канала. Синтезированный порошкообразный продукт собирали со стенок камеры-реактора после полного осаждения взвешенных частиц.

Синтезированные в процессе экспериментов порошкообразные продукты были проанализированы без предварительной подготовки с помощью современных методов: рентгеновской дифрактометрии (XRD) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (CuK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,15406$  нм). Количественный рентгеновский анализ осуществлялся с помощью программного пакета PowderCell 2.4 с использованием базы данных PDF4+.

**Результаты и обсуждение.** Результаты рентгеновских исследований синтезированных порошков представлены в виде рентгеновских дифрактограмм на рисунке 2. Результаты структурного и фазового анализа приведены в таблице 1. Ха-

рактически полное отсутствие аморфной фракции в продукте синтеза и демонстрирует наличие нескольких кристаллических фаз во всех случаях. По результатам компьютерных расчетов с помощью программного пакета PowderCell 2.4 порошковый продукт плазгодинамического синтеза во всех случаях состоит из четырех кристаллических фаз со следующими параметрами кристаллографических структурных моделей: кубический карбид кремния  $\beta$ -SiC, пространственная группа SPGR-F-43m {216}; кубический кремний cSi, SPGR - F-43/D-32 /m {227}; графит gC, SPGR - P6-3mc {186}. Наиболее интенсивные пики принадлежат соответствующим плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) кубического карбида кремния. Результаты комплексного анализа рентгеновских дифрактограмм синтезированных продуктов (в том числе фазовое содержание и ОКР) представлены в таблице 2.

В соответствии с расчетными данными рентгенофазового анализа фаза кубического карбида кремния имеет самое высокое содержание в продукте. Более эффективное формирование карбида кремния SiC наблюдается при более высоких значениях энергии разряда  $W$ . Содержание углерода не уменьшается в диапазоне энергии разряда от  $W = 13,5$  Вт до  $W = 29,7$  кДж за счет увеличения электроэрозии графитового ствола. Возрастание размеров частиц SiC наблюдается с увеличением энергии во всем диапазоне. Увеличение содержания и размеров частиц карбида кремния может быть объяснено более полной ионизацией прекурсоров в результате более высоких параметров давления и температуры (pT-параметров).

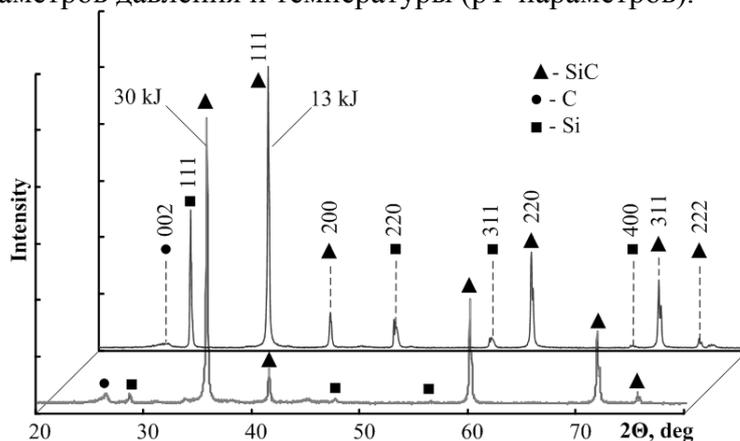


Рисунок 2 - Дифрактограммы синтезированных порошков

Таблица 2 – Результаты рентгенофазового анализа порошкообразных продуктов синтеза

Фаза W [kJ]				
		SiC	Si	C
1. 10,5	Содержание [%]	60,0	24,0	16,0
	ОКР [nm]	35	20	10
2. 13,0	Содержание [%]	73,0	19,0	8,0
	ОКР [nm]	70	80	20
3. 19,0	Содержание [%]	80,0	13,0	7,0
	ОКР [nm]	75	65	35
4. 29,7	Содержание [%]	90,0	3,5	6,5
	ОКР [nm]	90	40	20

**Заключение.** Нанопорошки карбида кремния (SiC) были получены методом плазмодинамического синтеза. Этот метод был реализован путем синтеза в электро-разрядной плазменной струе, генерируемой сильноточным импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Были проведены четыре эксперимента с различными энергетическими параметрами (с 10,0 до 30,0 кДж). Синтезированные продукты анализировали с помощью рентгеновской дифрактометрии. По результатам анализов все продукты в основном состоит из фазы кубического карбида кремния ( $\beta$ -SiC) и небольшого количества непрореагировавших прекурсоров. Сравнение результатов экспериментов с различными уровнями энергетики позволило сделать выводы о способах управления фазовым составом и дисперсностью продукта. Содержание карбида кремния и размеры частиц увеличиваются с увеличением уровня энергии.

#### Список литературы

1. Harris G. L. Properties of Silicon Carbide. London: NSPEC. – 1995. – 282 p.
2. Gerhardt R. Properties and Applications of Silicon Carbide. Rijeka: InTech. – 2011. – 546 p.
3. Wang Z., Shi X. High Temperature Silicon Carbide MOSFET Power Module With Integrated Silicon-On-Insulator-Based Gate Drive // IEEE T. Power Electr. V. 30 (3). – 2015. – P. 1432-1445.
4. Wu R., Zhou K. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // Prog. Mater Sci. – 2015. – V. 72. – P. 1-60.

### ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ КОНСОЛИДАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И НИТРИДОВ

*С.В. МАТРЕНИН, Б.Б. ОВЕЧКИН, Р.В. ТАЮКИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: msv@tpu.ru, ovechkinb@tpu.ru, Romanone93@mail.ru

### AN APPLICATION OF SPARK PLASMA SINTERING FOR COMPACTION OF REFRACTORY OXIDES AND NITRIDES

*S.V. MATRENIN<sup>A</sup>, B.B. OVECHKIN<sup>B</sup> AND R.V. TAYUKIN<sup>C</sup>*

National Research Tomsk Polytechnic University,

E-mail: <sup>a</sup>msv@tpu.ru, <sup>b</sup>ovechkinb@tpu.ru, <sup>c</sup>Romanone93@mail.ru

**Abstract.** *The results of investigation of physical and mechanical properties of ceramic materials manufactured by compaction of alumina, zirconia, and aluminum oxynitride powders using spark plasma sintering (SPS) are presented. It is found out that the ceramics thus produced exhibit improved density and microhardness compared to the materials sintered at high temperature in a resistance furnace.*

**Keywords:** *Spark plasma sintering, aluminum oxynitride, ultra-fine powders*

**Введение.** В настоящее время эффективным методом консолидации порошковых материалов принято считать искровое плазменное спекание (ИПС, англ. Spark Plasma Sintering (SPS)) [1-4].

Процесс ИПС начинается с прессования порошкового материала под требуемым давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, формируемого с помощью генератора постоянного тока, в межчастичных контактах концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает высокие локальные температуры в местах контактов.

Метод ИПС позволяет получать высокоплотные спеченные материалы при меньшей температуре за короткий промежуток времени изотермической выдержки [5].

Основным отличием ИПС от ГП является способ нагрева порошкового материала, осуществляемый электрическим током, который пропускается непосредственно через графитовую пресс-форму и размещенный в ней порошок периодическим импульсом с энергией порядка 100 кДж и периодом 3...300 мс с частотой 50 Гц. В этом случае на границе контакта частиц материала возникает искровой плазменный разряд, который способствует переносу вещества с искровой плазмой и образованию физических межчастичных контактов, дальнейшему увеличению их площади и пластическому течению материала под воздействием внешнего давления [6].

Во время консолидации порошковых материалов методом ГП тепловая энергия сообщается материалу извне (от индукционного или резистивного нагревателя), в результате чего в объеме материала возникает значительный градиент температур. Вследствие этого, цикл ГП занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной изотермической выдержки (не менее 0,5 ч).

В настоящей работе исследовались физико-механические свойства керамических материалов, полученных консолидацией порошков  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $AlN-Al_2O_3$  методом ИПС.

**Эксперимент.** В качестве исходных материалов использовали промышленные ультрадисперсные порошки  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  (5 мол. %  $Y_2O_3$ ), полученные методом плазмохимического синтеза. Размер частиц данных порошков составлял 100...500 нм. Порошок состава  $AlN-Al_2O_3$  был получен путем механической обработки спёка, образованного сжиганием электровзрывного нанодисперсного порошка алюминия. Данный метод синтеза оксинитридов разработан профессором Ильиным А.П. (ТПУ, кафедра общей неорганической химии) [7]. Основным продуктом при сгорании нанопорошка алюминия является  $AlN$ . В продуктах сжигания присутствует остаточный алюминий, а также  $\alpha$  -  $Al_2O_3$  и оксинитрид алюминия.

Для улучшения технологических характеристик (насыпная плотность, текучесть) и повышения активности исходные порошки обрабатывали в энергонапряжённой планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL» в течение 40 минут при частоте вращения размольных сосудов  $30\text{ с}^{-1}$ . Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. Обработанный порошок  $AlN-Al_2O_3$  просеивали через сито № 0040 в течение 10 минут на виброприводе С. 1 для получения фракции  $< 40\text{ мкм}$ .

Первую партию порошков пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования в жесткой пресс-форме, давление прессования составляло 400 МПа. Полученные прессовки представляли собой цилиндры диаметром  $10\pm 0,01\text{ мм}$  и высотой  $5\pm 0,01\text{ мм}$ .

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления по режиму: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1600°C и 1 ч, охлаждение с печью.

Вторую партию порошков без добавления пластификатора консолидировали методом ИПС в установке SPS-515S (Sumitomo), расположенной в научно-образовательном инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ (директор О.Л. Хасанов). Режимы спекания указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °С
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	5	1400
ZrO <sub>2</sub> (5 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	40	5	1500
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	5	1850

Спеченные методом ИПС образцы представляли собой цилиндры диаметром 15,0±0,1 мм и высотой 2,0±0,2 мм.

Плотность спеченных образцов  $\rho$  определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте ( $\rho_{\text{сп}}=0,807$  г/см<sup>3</sup> при 20°C) с погрешностью ±0,001 г. Также рассчитывали относительную плотность образцов  $\theta$  в соответствии с выражением

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100 \%,$$

где  $\rho_T$  – теоретическая плотность керамики. Для исследованных составов  $\rho_T$  принимали в соответствии с данными, приведенными в [8].

Образцы полировали алмазными пастами, полученные микрошлифы исследовали с помощью микроскопического комплекса «Лабомет – М».

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G 200. В качестве индентора использовали пирамиду Берковича, нагрузка составляла 500 мН (50 г). Конструкция прибора позволяет выводить диаграмму внедрения индентора на монитор в режиме реального времени. Первичные данные – нагрузка и глубина внедрения пирамиды. По диаграмме внедрения прибор автоматически рассчитывал модуль упругости  $E_{IT}$  и микротвердость  $H_{IT}$  в соответствии со стандартом ISO 14577. Вдавливание индентора в материал вызывает локальную упругую и пластическую деформацию и приводит к образованию соответствующего отпечатка на определенной глубине  $h_c$ . После снятия нагрузки упругая деформация восстанавливается, что позволяет определить упругие свойства материала.

Экспериментальная первичная кривая «нагрузка – внедрение» (диаграмма внедрения), непрерывно получаемая в процессе индентирования, показана на рисунке 1. По диаграмме определяются пиковая нагрузка  $P_{\text{max}}$ , глубина внедрения индентора  $h_{\text{max}}$ , остаточная глубина после разгрузки  $h_f$  и наклон начальной части кривой разгрузки  $S = dP/dh$ , который характеризует упругую жесткость контакта. При использовании в качестве индентора трехгранной пирамиды Берковича твердость исследуемой поверхности  $H$  определяется по следующей формуле:

$$H = \frac{P}{A} = 0,00387 \frac{P}{h_{\max}^2},$$

где  $P$  – нагрузка, прилагаемая к испытываемой поверхности, Н,  $A$  – площадь отпечатка под нагрузкой, мм<sup>2</sup>,  $h_{\max}$  – глубина внедрения индентора, мм.

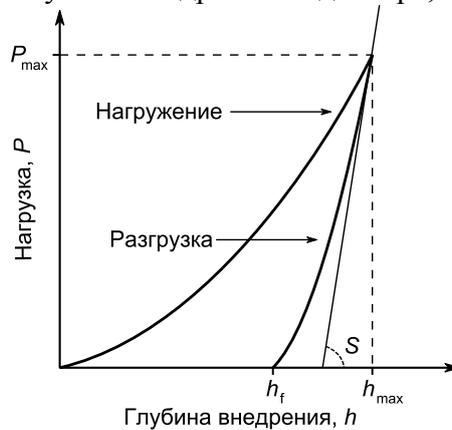


Рисунок 1 – Кривая «нагрузка – внедрение», получаемая в процессе индентирования

Модуль упругости исследуемого образца  $E$  определяется из приведенного модуля  $E_r$ , который рассчитывается по формуле:

$$E_r = \frac{(S\sqrt{\pi})}{2\beta\sqrt{A}}.$$

Здесь  $\beta$  является константой, которая зависит от геометрии индентора. Для осесимметричного индентора  $\beta=1$ , для индентора с квадратным сечением (пирамида Виккерса)  $\beta=1,012$ , для индентора с треугольным сечением (пирамида Берковича)  $\beta=1,034$ . Окончательно модуль упругости исследуемого материала  $E$  рассчитывается с помощью выражения:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i},$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона исследуемого материала,  $E_i$  и  $\nu_i$  – модуль упругости и коэффициент Пуассона материала индентора. Для алмаза  $E_i=1141$  ГПа и  $\nu_i=0,07$ .

В таблице 2 приведены физико-механические характеристики керамических образцов, спеченных в высокотемпературной печи сопротивления.

Таблица 2 – Свойства керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления

Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , %	$E_{IT}$ , МПа	$H_{IT}$ , МПа
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,232	82	389538	18662
ZrO <sub>2</sub>	5,345	88	242703	10582
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,177	67	-	-

Данные показывают, что печное спекание в окислительной атмосфере по вышеприведенному термическому режиму не позволяет получить высокоплотную керамику. Прессовки из оксинитрида алюминия практически не спеклись. Это обусловлено окислением AlN при обжиге. Модуль нормальной упругости и твердость оксидной керамики несколько ниже табличных значений, приведенных в [8]. Физи-

ко-механические характеристики оксинитридной керамики не определяли, поскольку данные образцы имели высокую остаточную пористость, которая препятствует корректному проведению индентирования.

В таблице 3 приведены физико-механические характеристики образцов, спеченных методом ИПС. На рисунках 2-4 показаны сравнительные диаграммы, иллюстрирующие уровень физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией печным спеканием и методом ИПС.

Таблица 3 – Свойства керамики, спеченной методом ИПС

Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , %	$E_{ГТ}$ , МПа	$H_{ГТ}$ , МПа
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,629	92	405616	20058
ZrO <sub>2</sub>	5,539	91	247293	11837
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,063	94	290663	20269

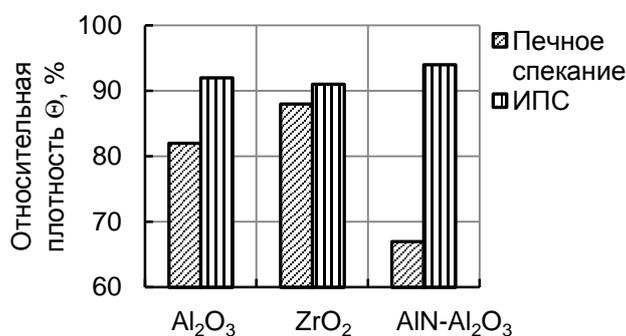


Рисунок 2 – Относительная плотность спеченной керамики

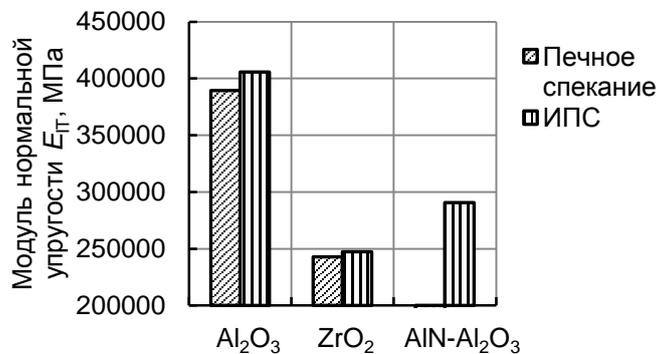


Рисунок 3 – Модуль нормальной упругости спеченной керамики

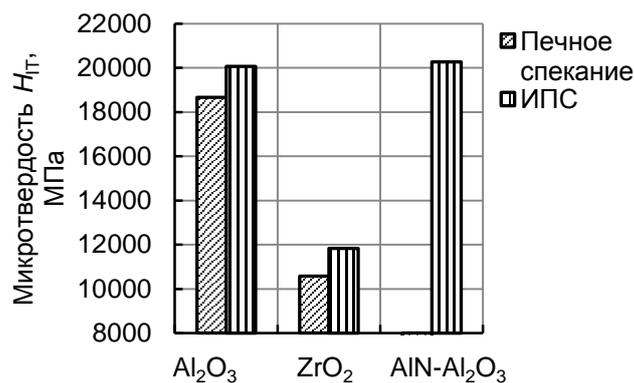


Рисунок 4 – Микротвердость спеченной керамики

Керамические материалы, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень исследованных свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков, полученных из продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющую микротвердость, превышающую твердость корундовой керамики.

**Заключение.** Проведен сравнительный эксперимент с целью установления влияния способа консолидации оксидных и оксинитридных порошков на физико-механические свойства спеченной керамики. Показано, что печным спеканием пресовок из данных порошков не достигается высокий уровень плотности спеченной керамики. Это обусловлено тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованных керамиках, в результате чего процесс залечивание пор затормаживается. Его продолжение возможно при повышении температуры спекания, однако при этом неизбежна рекристаллизация спекаемого материала, результатом которой будет являться крупнозернистая структура спеченной керамики. Такая структура приводит к деградации прочностных свойств. Получение плотной керамики на основе AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> печным спеканием невозможно вследствие окисления AlN.

Показано, что эффективным методом консолидации оксидных и оксинитридных материалов является искровое плазменное спекание. Керамики, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием. Консолидирование порошков полученных механической обработкой продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику состава AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Список литературы

1. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering*. – 2009. – R 63. – P. 127-287.
2. O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S.D., Atkinson H.V. Spark Plasma Sintering of simulated radioisotope materials within tungsten cermets // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – V. 393. – P. 108-113.

3. K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen. Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS) // Journal of the European Ceramic Society. – 23 (2003). – P. 1855-1863.
4. Jun Adachi, Ken Kurosaki, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka. Effect of porosity on thermal and electrical properties of polycrystalline bulk ZrN prepared by spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 423 (2007). – P. 7-10.
5. НИТУ МИСиС, <http://www.misis.ru/tabid/2773/Default.aspx>
6. Tokita M. Mechanism of Spark Plasma Sintering // J. Material Science. – 2004. – V. 5, № 45. – P. 78-82.
7. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т.306, №1. – С. 133-139.
8. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. // Челябинск, Металлургия. – 1989. – 368 с.

### РАСЧЕТ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ДЛЯ РЕАКТОРА ТИПА ВВЭР

*A.V. ЧУЙКИНА, С.С. ЧУРСИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [flipped2010@mail.ru](mailto:flipped2010@mail.ru)

### CALCULATION OF THE TEMPERATURE GRADIENT FOR NUCLEAR REACTOR FUEL VVER-1000

*A.V. CHUIKINA, S.S. CHURSIN*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [flipped2010@mail.ru](mailto:flipped2010@mail.ru)

*Annotation* The paper considers the possibility of using the dispersion of fuel in VVER-1000 reactors. Described thermal model VVER-1000 reactor fuel element.

Дисперсионное топливо – это такой вид топлива, в котором частицы делящегося материала распределены по объему неделящегося материала (матрицы) [1]. Впервые потребность в использовании дисперсионного топлива возникла при проектировании высокотемпературных газографитовых реакторов, так как, при температуре теплоносителя в 1000 °С, температура в центре таблетки достигала 2400 °С [2]. Такая большая температура создает опасные условия для работы ядерного реактора.

При использовании дисперсионного топлива градиент температуры уменьшается в несколько раз [1]. Но преимущества дисперсионного топлива можно использовать не только в высокотемпературных реакторах. При использовании диоксида урана в ВВЭР-1000 из-за большого температурного градиента (~300 °С/мм)

возникают термические напряжения, которые могут привести к повреждению топлива [3]. К тому же, для безопасной работы реактора важно еще одно преимущество дисперсионного топлива – возможность удерживать продукты деления [1]. Из-за термических напряжений и продуктов деления тепловыделяющие сборки часто не вырабатывают свой срок из-за повреждений твэлов [3]. При использовании дисперсионного топлива этой проблемы можно избежать.

В ходе исследований [4] было выяснено, что интерметаллическое соединение NiAl подходит для использования в качестве матрицы в дисперсионном топливе. Однако при больших температурах высокотемпературных реакторов возникает усталостное разрушение этого материала.

Для проверки возможности использования дисперсионного топлива с матрицей из алюминида никеля был выбран реактор ВВЭР-1000. Создана тепловая модель твэла этого реактора и проведен сравнительный анализ поля температур для таблетки диоксида урана и таблетки дисперсионного топлива с NiAl матрицей и диоксидом урана в качестве топлива. Температура на поверхности таблетки была принята 470 °С. Теплопроводность, теплоемкость и плотность диоксида урана были взяты из справочных данных, а для дисперсионного топлива были рассчитаны по табличным данным [3].

В работе рассчитан градиент температуры по радиусу топливной таблетки. Так же рассчитано поле тепловыделения по всему объему топливного стержня.

По результатам расчета были получены графики распределения температуры в топливных таблетках. Результаты представлены на рисунке 1.

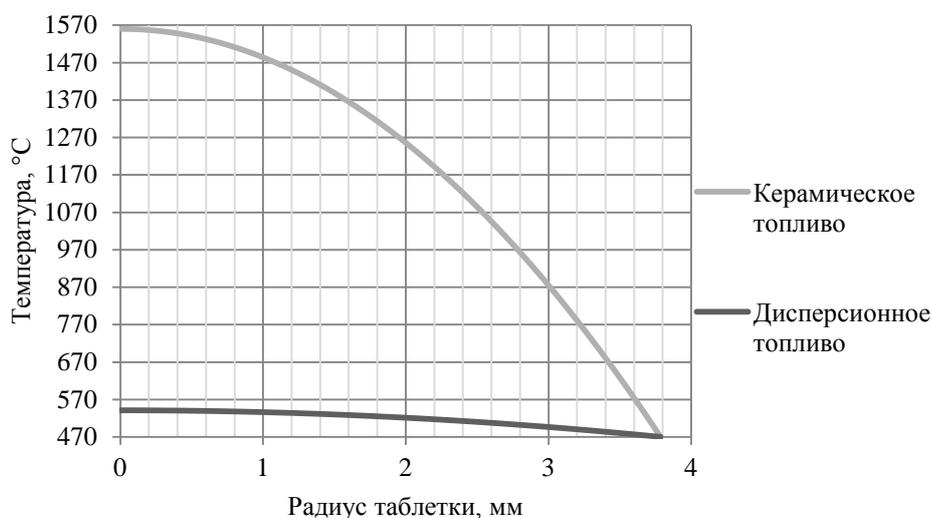


Рисунок 1 – Поле температур в таблетке диоксида урана и дисперсионного топлива

Как видно из рисунка, при использовании диоксида урана температурный градиент составляет 287,94 °С/мм, а при использовании дисперсионного топлива – 18,79 °С/мм. При переходе на дисперсионное топливо градиент температур уменьшается в ~15 раз. Это приведет к значительному снижению термического напряжения в ядерном топливе, что позволит улучшить теплофизические показатели работы реактора, в частности повысить температуру теплоносителя. Так же при снижении термического напряжения возможно повышение выгорания топлива, что увеличит

энерговывработку и как следствие благоприятно скажется на экономическом аспекте использования ядерной энергетики.

Таким образом, в работе показано, что переход от керамического ядерного топлива к дисперсионному в реакторе типа ВВЭР сказывается положительно. Это улучшает не только физические особенности эксплуатации ядерного топлива, но и повышает безопасность работы ядерного реактора, и позволяет снизить экономические затраты.

#### Список литературы

1. Самойлов А. Г., Волков В. С. Дисперсионные твэлы: в 2т. – М.: Атомиздат, 1982 г. – 448 с.
2. ASME BPVC 2015 Section III Rules for construction of nuclear facility components - Division 5 - High Temperature Reactors, 2015 — 01.07.2015 — P. 500
3. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 6 т. Том 6. Часть 1. Конструкционные материалы ядерной техники / Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
4. Чуйкина А. В. Выбор материала матрицы для дисперсионного топлива в высокотемпературном реакторе // Образование, наука, инновации: вклад молодых исследователей: материалы X (XLII) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 21-24 Апреля 2015. - Кемерово: КемГУ, 2015 - С. 2769-2773

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ ПРИ СВ-СИНТЕЗЕ

*V.V. ZAKUSILOV*

Томский политехнический университет

E-mail: [vvz9@tpu.ru](mailto:vvz9@tpu.ru)

### INFLUENCE OF MECHANOACTIVATION ON THE PARAMETERS OF THE INITIAL BATCH DURING SH-SYNTHESIS

*V.V. ZAKUSILOV*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [vvz9@tpu.ru](mailto:vvz9@tpu.ru)

*Annotation.* In the research influence of mechanical activation on the self-propagating high-temperature synthesis of lanthanum oxide mixture with boron ( $La_2O_3+B$ ) was studied. Dependence of particles square surface from activating speed mill as well as rotation time was found.

**Введение.** В настоящее время основными задачами в области физической и технической электроники является поиски новых эмиттеров и улучшение характеристик существующих типов катодов в электронных приборах принцип действия, которых основан на физическом явлении – электронная эмиссия.

**Электронной эмиссией** называется процесс, в котором поверхность твердого тела или жидкости испускает электроны, затрачивая энергию, называемой работой выхода. Электронную эмиссию подразделяют на несколько типов:

- термоэлектронная;
- автоэлектронная;
- фотоэлектронная;
- вторичная электронная;
- кинетическая ионно-электронная;
- экзоэлектронная;
- термоавтоэлектронная;
- фотоавтоэмиссия;
- потенциальная ионно-электронная.

В подавляющем числе электронных приборов используются термоэлектронные катоды, эмиссионные характеристики которых непрерывно улучшаются [1].

Как известно стабильность работы эмиссионного катода зависит от материала, из которого он изготовлен. Важны такие характеристики как низкая работа выхода, достаточно высокая температура плавления и кипения, высокая механическая прочность, электропроводностью и плотность тока эмиссии. К таким веществам относятся соединения металлов с углеродом (карбиды) и бором (бориды), обладающие малыми значениями работы выхода по сравнению с традиционными материалами.

Эмиттеры на основе боридов имеют, как правило, высокую рабочую температуру и сравнительно низкую экономичность, но всё-таки они представляют значительный интерес благодаря устойчивости к отравлению остаточными газами. Было обследовано большое количество систем боридов и наиболее активными из боридов по отношению к металлам являются гексабориды.

Наиболее перспективным среди гексаборидов редкоземельных металлов является гексаборид лантана. Экспериментальные значения работы выхода  $\text{LaB}_6$ , полученные на поликристаллах находятся в интервале 2,66-4,00 эВ. Низкая работа выхода  $\text{LaB}_6$  обусловлена особенностью кристаллической структуры и электронного строения вещества [2].

Производство катодов из гексаборида лантана, как правило, связывают с методами порошковой металлургией. Однако все известные методы имеют ряд существенных недостатков: сложное технологическое оборудование и отравление оксидами, гидридами или нитридами, что сказывается на чистоте конечного продукта [ссылка эмиттер]. Таким образом появляется необходимость поиска альтернативных методов синтеза.

Одним из наиболее перспективных методов порошковой металлургии является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) обеспечивающий чистоту продукта для стабильной работы катода.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – экзотермическая реакция, инициирование которой происходит локально, в результате чего химические превращения перемещаются по смеси в режиме волны горения (самораспространение) с образованием твёрдых продуктов [3].

Процесс горения в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе не является хаотичным, он носит управляемый характер, реализуемый на трёх стадиях: подготовка исходной шихты, проведения синтеза и охлаждение готовых продуктов.

Управление СВС на стадии проведения синтеза усложняется за счёт высоких скоростей и температур протекания реакций, поэтому наиболее распространённой и

технологичной стадией для управления синтеза считается изменение параметров исходной шихты, которая в достаточной мере реализуется с помощью механоактивации [4].

**Механоактивация** – процесс образования вещества с большей химической активностью, вследствие предварительной механической обработки (измельчение в ударном, ударно-стирающем или стирающем режимах). Механическая энергия, которую приобретает твёрдое тело во время активации, усваивается в виде линейных и точечных дефектов. Подобный процесс можно наблюдать в центробежных, планетарных, струйных мельницах и других устройствах, где сочетаются высокие значения частоты и силы механического воздействия [4].

**Методика эксперимента.** Для проведения эксперимента использовались тонкодисперсные порошки оксида лантана (99,9 мас. %) с бором (99,9 мас. %) ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{B}$ ), смешанные в необходимой пропорции по стехиометрическому соотношению. Порошковые смеси предварительно были высушены в муфельной печи при температуре 100 °С в течение 5 часов при атмосферном давлении. Реагенты были тщательно перемешаны в кубическом смесителе ERWEKA AR 403S в течение 30 минут. Механоактивация была проведена в шаровой планетарной мельнице АГО-2С, частота вращения активирующей мельницы изменялась в пределах от 10 до 40 Гц, а время вращения от 5 до 25 минут. Мелющими телами мельницы выступили металлические шары диаметром 4 мм. Число шаров в каждом барабане было выбрано из соотношения 100 грамм массы шаров к 20 грамм массы порошка.

Анализ исходных реагентов проводился на БЭТ-анализаторе удельной поверхности МЕТА СОРБИ–М. Результаты БЭТ-анализа занесены в таблицу 1.

Таблица 1 – Измерение полной удельной площади поверхности частиц смеси оксида лантана с бором ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{B}$ ) при постоянном времени вращения (10 минут)

Центростремительное ускорение, развиваемое шарами, $\text{м/с}^2$	Измеренное значение $A_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
0	1,19±0,02
27,03	2,00±0,01
54,05	3,16±0,04
81,08	5,14±0,05
108,11	5,03±0,05

Для проведения БЭТ-анализа в каждой серии испытаний использовалось по 2 образца, (так как не наблюдалось разброса по найденным значениям) после чего находилось среднее значение удельной площади поверхности обрабатываемой смеси  $A_{\text{уд}}$ .

На снимках, порошков до механоактивации, сделанных с растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 отчётливо видно большие частицы – агломераты (рисунок 1).

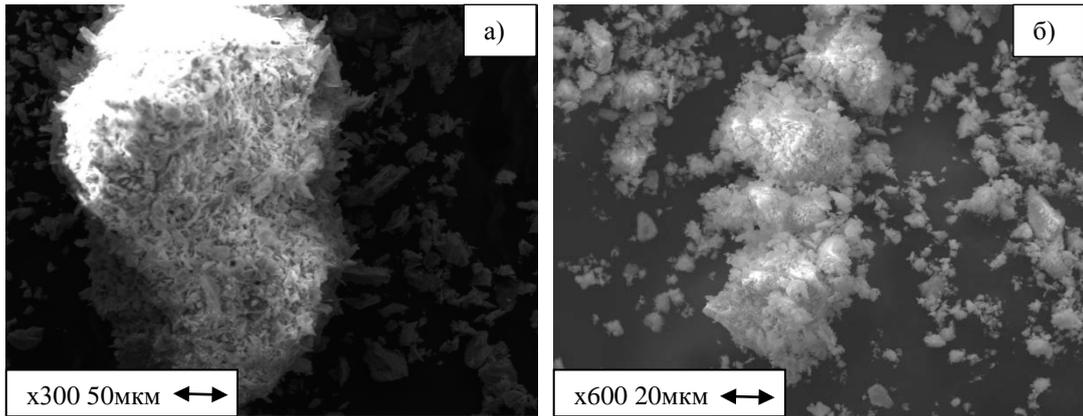


Рисунок 1 - Фотографии порошка смеси ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{V}$ ) до механоактивации при увеличении а) в 300 раз; б) в 600 раз

После проведения механоактивации (рисунок 2) размер частицы заметно уменьшается в результате истирания и соударения частиц в планетарной мельнице.

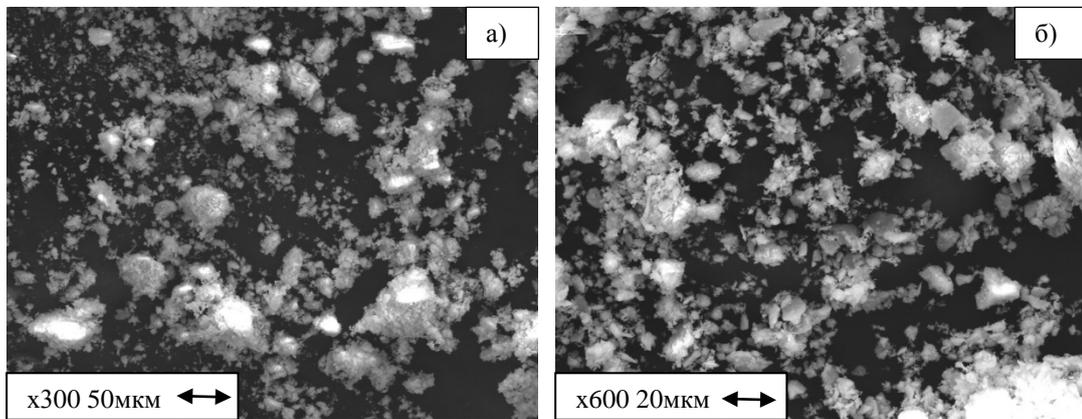


Рисунок 2 - Фотографии порошка смеси ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{V}$ ) после механоактивации при увеличении а) в 300 раз; б) в 600 раз

Для оценки полученных данных необходимо построить зависимость удельной площади поверхности обрабатываемой шихты от частоты вращения активирующей мельницы. График представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 - Зависимость удельной площади поверхности обрабатываемой шихты от частоты вращения активирующей мельницы

Из графика видно, что для смеси ( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{B}$ ) оптимальное значение размера удельной поверхности частиц наблюдается при частоте от 30 до 32 Гц. Стоит отметить, что вращение при большей частоте приведёт к отрицательному воздействию. Размер частиц будет крайне мал, что приведёт к наклеиванию одних частиц на другие, т.е. будет происходить увеличение в размерах.

Исследование зависимости удельной площади поверхности от времени при постоянной частоте, показало, что частицы не становятся меньше, однако если производить активирование слишком долго, это так же приведёт к наклеиванию частиц друг на друга. Поэтому для получения продукта высокого качества с помощью механоактивации значение частоты и времени всегда необходимо просчитывать индивидуально для каждого состава реагентов.

В результате проведения механоактивации реагентов средний размер частиц уменьшается, следовательно, площадь соприкосновения частиц увеличивается, что благоприятно сказывается на распространении волны горения, так же наблюдается снижение температур спекания продуктов, улучшаются механические свойства материалов, повышается реакционная способность твёрдых реагентов.

#### **Список литературы**

1. Гомоюнова М.В., Добрецов Л.Н. Эмиссионная электроника. – М.: Наука, 1966. – С. 109 – 114.
2. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов – 4-е изд., перераб. и доп. – Киев: Наукова думка. – С. 167 – 187.
3. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. – М.: Тороус пресс, 2007. – 336 с.
4. Современные методы получения матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов / Демянюк Д. Г., Долматов О. Ю., Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О., Чурсин С. С. // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56 - №. 4/2. – С. 124 – 128.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОРОШКОВ NI И CO НА АКТИВАЦИЮ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ W И MO

*Д.В. МАНЖИНА, Ю.В. МЯЧИН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: rien@mail.ru

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ADDITIVES POWDERS OF NI AND CO IN THE ACTIVATION PROCESS OF SINTERING OF REFRACTORY METALS W AND MO

*D.V. MANZHINA, Y.V. MYACHIN*

National Research Tomsk Polytechnic University  
email: rien@mail.ru

*Annotation.* The results of the study of the processes of pressing and sintering mixtures of the coarse powder of tungsten alloyed with nickel, with the addition of nanosized electroexplosive tungsten powder and powder charge based on nanosized tungsten powder containing nanoparticulate additives nickel. It is shown that the addition of up to 10 wt. % Tungsten nanopowder to activate the process of sintering of coarse agglomerates. The addition of nickel nanopowder undoped tungsten powder in an amount up to 1 wt. % More effectively activates the process of sintering than prior alloying tungsten with nickel powder. The influence of the content of nanopowder additives on structure and properties of the sintered material.

*Keywords:* nanopowder, tungsten, molybdenum, nickel, cobalt, activated sintering.

### **Введение**

Вольфрам и молибден являются перспективными материалами для разработки жаропрочных и жаростойких сплавов, применяемой в авиационной и ракетной технике. Вследствие высокой температуры плавления эти материалы и изделия из них производят практически только методами порошковой металлургии [1]. По этой причине, практический и теоретический интерес представляет исследование возможности активации процесса спекания тугоплавких металлов. Для получения плотных материалов на основе вольфрама используют активированное спекание.[1].

Поэтому, разработка технологии получения высокоплотных материалов на основе тугоплавких металлов является актуальной задачей.

Цель работы: Изучение влияния размеров частиц порошка основного металла вольфрама и молибдена, а так же добавок нанопорошка Ni и Co на активацию процесса спекания.

### **Материал и методика исследования**

Для исследований в качестве основного материала мелкой фракции использовали НП вольфрама и молибдена полученные электрическим взрывом проводников в группе профессора Ильина А.П. на кафедре ОНХ. Для крупной фракции использовали промышленные порошки вольфрама и молибдена с дисперсностью - 0080+0040мкм. В качестве добавки к основным материалам использовали нанопорошки никеля и кобальта.

Смешивание порошковой шихты W и Mo с добавками нанопорошков Ni, Co проводили с добавлением пластификатора – каучук в количестве 1,5 мас. % для повышения уплотняемости и формуемости. Формование производили методом холодного двухстороннего прессования на разрывной машине Р-20. Давление прессования составляло 400 МПа. Прессовки спекали в высокотемпературной печи, температура спекания составила 1450°C, время выдержки 1 час. Подготовку образцов для исследований микро-

структуры проводили на шлифовальной установке «Нерис». Структуру материала рассматривали на микроскопном комплексе «ЛабoМет-И вариант 1». Измерения микротвердости и модуля упругости проводили на полированной поверхности образца с помощью системы Nano Indenter G200/XP (ISO 14577).

### Результаты и их обсуждение

После спекания мы получили 8 образцов мелкой фракции: 4 образца из нанопорошка вольфрама с добавлением НП никеля разной концентрации (0.5%,1%,2%,4%) и ещё 4 образца из порошка молибдена с таким же содержанием НП никеля. Из крупной фракции сохранились 3 образца с молибденом с добавкой никеля (1%,2%,4%). Таким образом, мы получили 11 образцов для исследований.

Образцы с добавлением Со после спекания были не годны для дальнейших исследований.

После спекания вычислили плотность образцов. По полученным данным построили графики зависимости плотности спеченных образцов от содержания добавки никеля (рисунок 1, 2)

Анализируя рисунок 1(а) можно заметить что наибольшую плотность показывает образец с наименьшим содержанием никеля. Плотность образцов падает при дальнейшем увеличении добавок никеля до 2%, что подтверждают снимки микрошлифов (рисунок 3), однако после 4% наблюдается незначительное повышение значение плотности образца, относительно образца с добавкой 2% никеля изменения значения плотности не значительны.

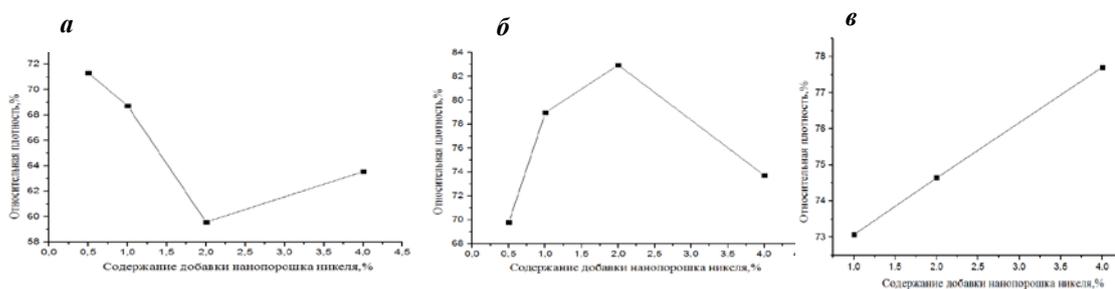


Рисунок 1 – Зависимость плотности спеченных образцов мелкой фракции вольфрама (а) и молибдена (б) крупная фракция молибдена (в) от содержания добавки нанопорошка никеля

У прессовок Mo-Ni (рисунок 1в) при увеличении добавок до 2% наблюдается монотонное увеличение плотности. Высокая плотность достигается при добавлении 2% никеля. При добавлении 4% никеля наблюдается значительное снижение плотности, это так же соотносится с данными усадки.

По представленным графикам (рисунок 1в) плотности видно, что по сравнению с образцами мелкой фракции вольфрама и молибдена образцы крупной фракции имеют более низкую плотность. А так же полученные результаты плотности показывают, что плотность спеченных образцов повышается с увеличением концентрации никеля.

На рисунках 2,3,4 представлены снимки микрошлифов спеченных образцов мелкой фракции W,Mo и крупной фракции Mo

Как показывают фотографии микрошлифов (рисунок 2), с увеличением добавок никеля количество пор увеличивается. Из рисунка 2(в) визуально видно наличие множества пор. По представленным выше данным видно, что при достижении 2% образец имеет низкое значение плотности. Судя по диаграмме состояния [2] при нашей температуре спекания  $1450^{\circ}\text{C}$  происходит твердофазное спекание.

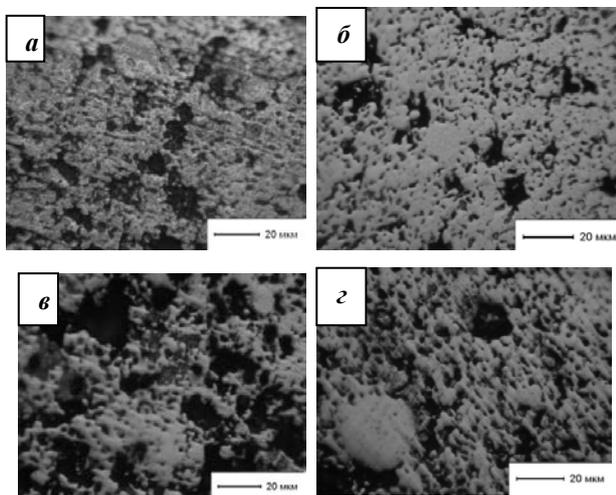


Рисунок 2 – Фотографии структуры спеченных образцов мелкой фракции W а) W-Ni 0,5% б) W-Ni 1% в) W-Ni 2% г) W-Ni 4%

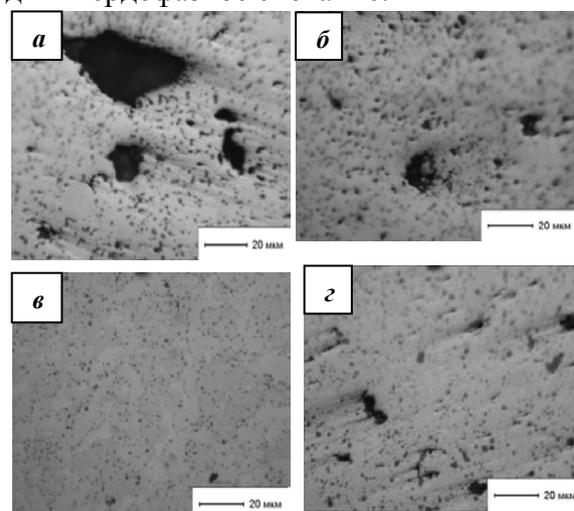


Рисунок 3 – Фотографии структуры спеченных образцов мелкой фракции Mo а) Mo -Ni 0,5% б) Mo -Ni 1% в) Mo -Ni 2% г) Mo -Ni 4%

На рисунке 3 представлены фотографии структуры спеченных образцов мелкой фракции Mo. У образца с наименьшим содержанием никеля местами наблюдаются большие поры, но их количество не велико. Из рисунка 3в заметно, что образец с добавкой 2 % никеля имеет более плотную структуру, это так же соотносится с полученными данными плотности. Так же можно сказать, что добавление 2 % Ni существенно активировало процесс спекания. По-видимому, это связано с тем, что на диаграмме состояния Mo-Ni при спекании данной композиции при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$  должна образовываться жидкая фаза. [2].

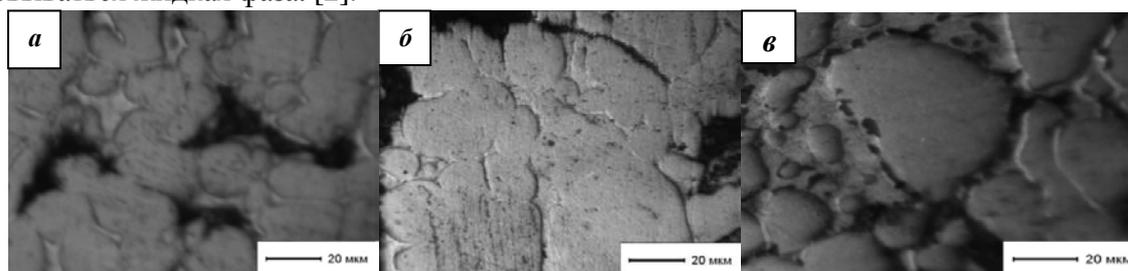


Рисунок 4 – Фотографии структуры спеченных образцов крупной фракции Mo а) Mo-Ni 1% б) Mo-Ni 2% в) Mo-Ni 4%

Исследования структуры спеченных образцов крупной фракции молибдена (рисунок 4) показали, что по сравнению с мелкой фракцией молибдена образцы получились более пористые, так же можно увидеть отдельные крупные частицы молибдена.

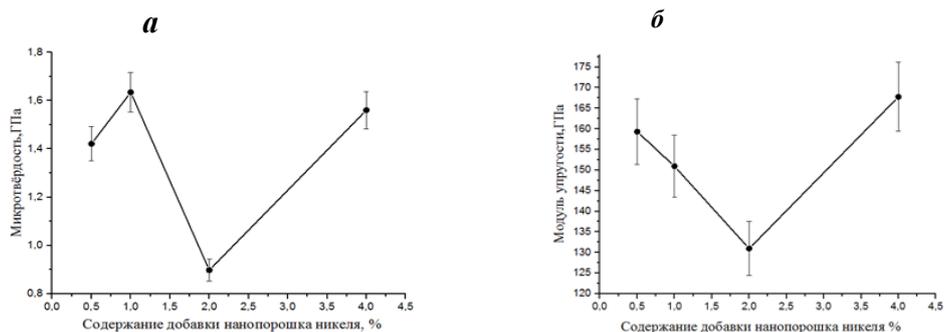


Рисунок 5 – Зависимость микротвёрдости (а) и модуля упругости (б) W (мелкая фракция) от содержания добавки никеля

Для исследования механических свойств полученных образцов были получены данные микротвердости и модуля упругости. Графики зависимости микротвердости и модуля упругости от содержания добавки никеля представлены на рисунках 5,6,7.

На рисунке 5а представлена зависимость микротвердости от содержания добавки никеля. Значение микротвердости меняется скачкообразно в зависимости от концентрации никеля. Как видно из графика образец с содержанием 2 % Ni показывает наименьшее значение микротвердости, что возможно вызвано уменьшением плотности (рисунок 1а).

Рисунок 5б показывает зависимость модуля упругости от содержания добавки Ni. График модуля упругости схож с графиком микротвердости при добавлении НП никеля до 2%, показания модуля упругости уменьшаются, но резко возрастает при введении 4% НП никеля и достигает 170 ГПа.

Высокие механические характеристики показывает образцы с 1% содержанием никеля. Следовательно, для получения высоких механических характеристик в исследованном интервале добавок никеля нужно применять минимальную добавку.

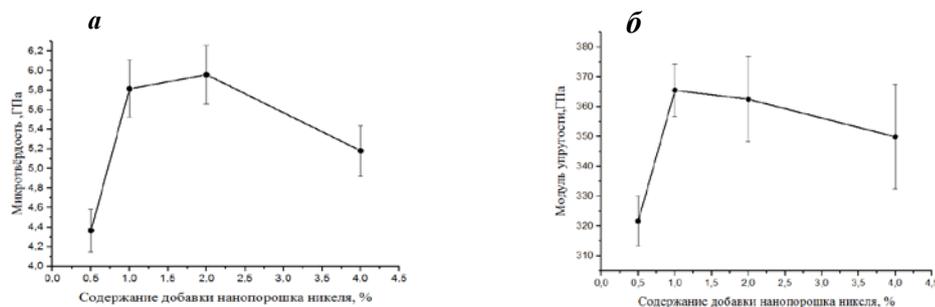


Рисунок 6 – Зависимость микротвёрдости (а) и модуля упругости (б) Мо (мелкая фракция) от содержания добавки никеля

На рисунке 6а представлена зависимость микротвёрдости от содержания добавки Ni. Содержание 0,5% никеля дает низкое значение микротвердости. При увеличении добавок никеля от 1 до 2% показывает высокое значение микротвердости, после 2% наблюдается некоторое снижение. Полученные данные микротвердости полностью соотносятся с полученными данными плотности и структуры.

Зависимость модуля упругости от содержания добавки Ni представлена на рисунке 6б. График модуля упругости схож с графиком микротвёрдости (рисунок 6а). Образец с содержанием 0.5% никеля показывает низкое значение механических характеристик, на графиках плотности так же можно наблюдать низкое значение плотности. При последующем увеличении количества добавки НП никеля до 2% значения модуля упругости увеличивается, но после 2% результаты модуля упругости медленно снижаются.

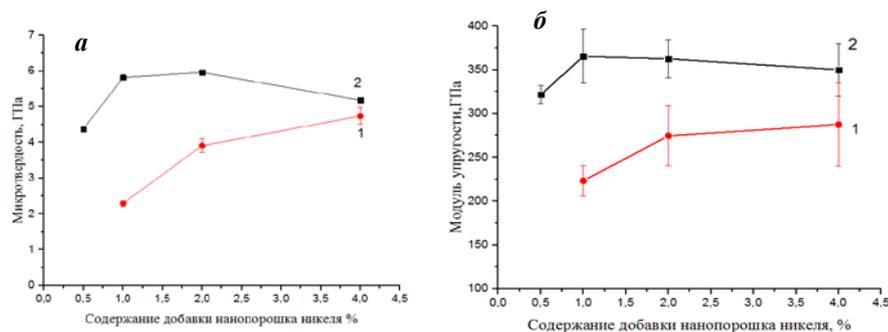


Рисунок 7 – Зависимость микротвёрдости (а) и модуля упругости(б) Мо от содержания добавки никеля 1)Mo-Ni (крупная фракция) 2)Mo-Ni (мелкая фракция)

На рисунке 7 представлены зависимости модуля упругости и микротвёрдости от содержания частиц порошка Ni. Первая зависимость соответствует образцам Mo с размером частиц 40-80 мкм, вторая зависимость соответствует образцам Mo с размером частиц до 40 мкм.

Из данных рисунков видно, что при увеличении количества добавок НП никеля модуль упругости и микротвёрдость возрастают.

Как видно из рисунка 7а при добавлении от 1% никеля величина микротвёрдости резко возрастает, что означает, что процесс спекания вступил в активную стадию. Это же подтверждает рисунок 7б, на котором видно, что при добавлении такого же количества никеля модуль упругости возрастает. Таким образом, введение от 1-4% добавок никеля позволяют получать наиболее высокие механические свойства. При спекании композиции порошковой смеси крупной фракции молибдена целесообразно вводить добавку в количестве 4%, так как механические характеристики наиболее высоки.

Что касается образцов мелкой фракции вольфрама то наиболее высокие механические характеристики можно получать при введении 1% никеля.

### Выводы

На основании полученных результатов исследований можно сделать выводы:

1. Использование порошка кобальта в качестве активирующей добавки не дало положительных результатов, активации процесса спекания не произошло. Образцы рассыпались после спекания.

2. Установлено, что использование НП W, Mo позволяет получать более плотный материал и более высокие механические свойства по сравнению с образцами крупной фракции. Причем для спекания W целесообразно применять только НП W, так как порошок фракции -0080+0040 мкм не спекался как с добавками Ni так и с Co.

3. Добавка Ni в количестве 1% является наиболее оптимальной для спекания W, при этом получают высокие механические характеристики: значение микротвердости составил 1,60 ГПа, а модуля упругости 168 ГПа.

4. Для спекания НП молибдена целесообразно введение Ni в количестве 2% по массе. В исследованном интервале добавок при спекании крупной фракции лучше использовать максимальную добавку равной 4%.

#### Список литературы

1. Мальцев, М.В. Термическая обработка тугоплавких, редких металлов и их сплавов /М.В.Мальцев. - М.: Металлургия, 1974.-344 с
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П.Машиностроение, 1996-2000 г.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОНСОЛИДИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА И НИТРИДА АЛЮМИНИЯ И СВОЙСТВ СПЕЧЕННОЙ КЕРАМИКИ

*В.О. АЛЕКСЕНКО, С.В. МАТРЕНИН*

Томский политехнический университет

E-mail: [vl.aleksenko@mail.ru](mailto:vl.aleksenko@mail.ru)

### STUDY OF CONSOLIDATED CERAMICS BASED ON ALUMINA AND ALUMINUM NITRIDE AND PROPERTIES OF SINTERED CERAMICS

*V.O. ALEKSENKO, S.V. MATRENIN*

Tomsk Polytechnic University

E-mail: [vl.aleksenko@mail.ru](mailto:vl.aleksenko@mail.ru)

*Annotation.* Ceramic sintering on the basis of  $Al_2O_3$  activated by nanopowder additives Al and submicron powder  $TiO_2$  into a blend and applying the technology of spark plasma sintering (SPS) has been studied. The given paper shows that adding nanopowder Al in the amount of up to 5 wt. % into the powder  $Al_2O_3$  activates the sintering process and, as a result, leads to the increase in density and microhardness of sintered alumina ceramics. The study has revealed a significant effect of alumina ceramic density growth which is due to introducing the submicron powder  $TiO_2$  to the initial blends composition.

**Введение.** Прочная керамика на основе  $Al_2O_3$  является весьма перспективным конструкционным и функциональным материалом. Тем не менее, широкому практическому распространению корундовой керамики препятствуют сложность и низкая производительность технологий [1,2], позволяющих изготавливать изделия с максимально высокими характеристиками [3]. Относительно не сложная технология одноосного прессования изделий с последующим спеканием, не позволяет изготовить керамику с высоким уровнем механических свойств [4]. Поэтому проблема активирования процессов консолидирования корундовой керамики имеет важное практическое значение.

**Объекты и методики исследований.** В работе использовали промышленные нанокристаллические оксидные порошки (НП)  $Al_2O_3$ , порошок оксинитрида алюминия  $AlO_xN_y$ , порошок AlN. В качестве активирующих добавок в соотношениях 1 - 10

% по массе использовали: НП Al полученные методом плазмохимического синтеза (ПХС) и электрического взрыва (ЭВП); нанопорошки TiO<sub>2</sub>.

Для улучшения технологических характеристик и повышения активности порошки обрабатывали в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице в течение 20 минут при частоте 20 Гц. Для улучшения прессуемости обработанной порошковой шихты, пластифицировали водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка. После сушки и грануляции пластифицированные порошки прессовали: методом одноосного прессования в стальной пресс-форме, при давлении прессования 400 МПа; методом холодного изостатического прессования на лабораторном гидростате УВД – 7 при давлении 500 МПа. Спекание проводили в высокотемпературной печи при температуре и времени изотермической выдержки – 1600°C и 1 ч, охлаждение вместе с печью. Порошок AlN формовали методом горячего прессования при температуре 1600°C с приложенным давлением 40 МПа в течение 30 минут. Обработанный непластифицированный плазмохимический НП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, порошок оксинитрида алюминия AlO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> консолидировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) в установке SPS-515S. Режимы спекания указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы ИПС

Состав порошка	Давление прессования, МПа	Время изотермической выдержки, мин	Температура спекания, °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	5	1400
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	5	1850

Методом гидростатического взвешивания определяли плотность образцов  $\rho$  в 96%-ом этиловом спирте ( $\rho_{\text{сп}}=0,807$  г/см<sup>3</sup> при 20°C) с погрешностью  $\pm 0,001$  г. Расчёт относительной плотности образцов  $\Theta$  в соответствии с выражением

$$\theta = \frac{\rho}{\rho_T} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где  $\rho_T$  – теоретическая плотность керамики. Для исследованных составов  $\rho_T$  принимали в соответствии с данными, приведенными в [8].

Наноиндентирование проводили с помощью прибора Nano Indenter G 200. Используя пирамиду Берковича в качестве индентора, при нагрузке 500 мН (50 г).

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** В таблице 2 приведены значения физико-механических свойств спеченных образцов с различным содержанием добавок НП Al.

Таблица 2 – Результаты исследования керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками Al, спеченных в воздушной печи при 1600°C

№ п/п	Содержание ЭВП Al, %	Содержание ПХС Al, %	$\rho_{\text{сп}}$ , гр/см <sup>3</sup>	$\Theta_{\text{сп}}$ , %	$E$ , ГПа	$H$ , ГПа
1	1	-	3,333	84,5	319,305	12,966
2	2	-	3,372	85,9	270,280	14,008
3	5	-	3,342	86,4	292,712	12,554
4	10	-	3,179	84	302,328	13,998
5	-	1	3,423	87,2	292,046	12,371
6	-	2	3,412	87	307,814	12,259
7	-	5	3,333	86,1	252,347	16,922
8	-	10	3,142	83,1	322,606	16,529

Введение добавки НП Al до 5 % в НП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает плотность спеченных образцов. Это активирующее влияние объясняется увеличением площади межчастичных контактов.

Хорошим активирующим эффектом оказалось введение добавок ультрадисперсного порошка TiO<sub>2</sub> в нанопорошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В таблице 3 представлены результаты измерения плотности и наноиндентирования керамики системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub>. При введении 1 % TiO<sub>2</sub> плотность спеченной керамики достигала 3,429 г/см<sup>3</sup>. Процесс спекания и рекристаллизации с добавкой двуокиси титана обуславливается образованием твёрдого раствора TiO<sub>2</sub> в α- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 3 – Результаты исследования керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками TiO<sub>2</sub>, спеченной в воздушной печи при 1600°C

№ п/п	Состав	ρ <sub>сп</sub> , г/см <sup>3</sup>	Θ, %	E, ГПа	H, ГПа
400 МПа					
1	100 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,265	82,45	308,734	13,986
2	99 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 % TiO <sub>2</sub>	3,429	86,59	332,037	15,548
3	98 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 % TiO <sub>2</sub>	3,115	78,57	154,800	6,351
4	96 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4 % TiO <sub>2</sub>	3,095	77,98	195,506	6,320
500 МПа (ХИП)					
1	100 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,281	82,85	277,842	9,559
2	98 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 % TiO <sub>2</sub>	3,102	78,24	220,777	8,792

В таблице 4 представлены результаты исследования керамики на основе AlN, консолидированной методом горячего прессования при температуре 1600°C с приложенным давлением 40 МПа в течение 30 минут.

Таблица 4 – Результаты исследования керамики AlN

Состав	ρ <sub>сп</sub> , г/см <sup>3</sup>	Θ, %	E, ГПа	H, ГПа
AlN	1,061	32,55	68,162	1,046

Низкие показатели физико-механических характеристик керамики на основе AlN, консолидированной методом горячего прессования объясняются тем, что изотермическая выдержка при температуре 1600°C не обеспечивает в полной мере диффузионный массоперенос в исследованной керамике, в результате чего процесс залечивания пор затормаживается.

В таблице 5 представлены физико-механические свойства керамических образцов, консолидированных в высокотемпературной печи сопротивления.

Таблица 5 – Свойства оксинитридной керамики, спеченной в высокотемпературной печи сопротивления

Состав	ρ, г/см <sup>3</sup>	Θ, %	E, ГПа	H, ГПа
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,177	67	-	-

Физико-механические характеристики оксинитридной керамики не определяли, поскольку данные образцы имели высокую остаточную пористость, которая препятствует корректному проведению индентирования.

В таблице 6 приведены физико-механические характеристики образцов, спеченных методом ИПС. На рисунках 1, 2 показаны сравнительные диаграммы, иллюстрирующие уровень физико-механических свойств керамических материалов, полученных консолидацией печным спеканием и методом ИПС.

Таблица 6 – Свойства керамики, спеченной методом ИПС

Состав	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Theta$ , %	$E$ , МПа	$H$ , МПа
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,629	92	405616	20058
AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,063	94	290663	20269

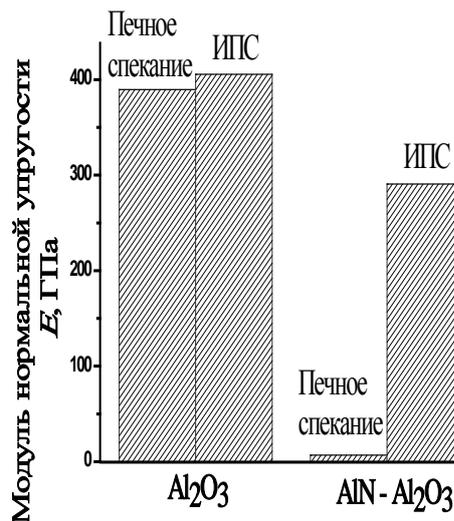
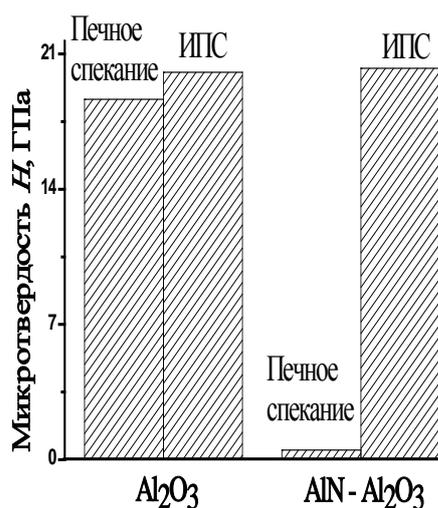


Рисунок 1 – Микротвердость спеченной керамики

Рисунок 2 – Модуль нормальной упругости спеченной керамики

Консолидирование порошков, полученных из продуктов сгорания нанопорошка алюминия посредством ИПС позволило получить высокоплотную оксинитридную керамику AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющую микротвердость, превышающую твердость корундовой керамики.

### Выводы

Исследовано спекание керамики на основе НП Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результате чего показано, что добавление НП Al до 5 мас. % активизирует процесс спекания, в результате чего повышается плотность и микротвердость спеченной корундовой керамики. Установлен существенный эффект повышения плотности корундовой керамики, обусловленный введением в состав исходных шихт субмикронного порошка TiO<sub>2</sub> в количестве 1 мас. %.

Показано, что эффективным методом спекания оксидных и оксинитридных материалов является метод искрового плазменного спекания. Керамики, спеченные методом ИПС, имеют повышенный уровень физико-механических свойств по сравнению с материалами, полученными печным спеканием.

### Список литературы

1. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988. 448 с.

2. Hunold K., Kempten. Hot isostatic pressing of high temperature ceramics // Inter-ceram. 1985. V.39, No2. P.38, 40-43
3. Лукин Е.С., Макаров Н.А. и др. Прочная и особопрочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. С. 32–34.
4. Смирнов А.И. Конструкционная керамика // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Порошковая металлургия. – 1990. – С. 64–106.

## ВЛИЯНИЕ MgO НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

*Ю.Л. КРЕТОВ<sup>1,2</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2,3</sup>, С.Н. КУЛЬКОВ<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [kretov2005@yandex.ru](mailto:kretov2005@yandex.ru)

## INFLUENCE OF MgO ON PROPERTIES THERMOPHYSICAL CORUNDUM CERAMICS

*Y.L. Kretov<sup>1,2</sup>, S.P. Buyakova<sup>1,2,3</sup>, S.N. Kulkov<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science

<sup>3</sup>National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [kretov2005@yandex.ru](mailto:kretov2005@yandex.ru)

***Annotation.** Oxide ceramics is increasingly used as the material for insulation facilities operating at high loads multicycle in an oxidizing environment. Ceramics  $Al_2O_3 - MgO$  has a high thermal insulation, corrosion, chemical and thermal resistance, as well as the relatively low thermal conductivity. Thanks to these characteristics, this pottery is of high quality and durable thermal protection of critical structures.*

**Введение.** Для теплозащиты ответственных конструкций, например, таких как теплоизоляция космических летательных аппаратов или газотурбинных двигателей необходимо создание термостойкой керамики, способной работать в окислительной среде при агрессивных термических перепадах. В настоящее время разработано достаточное количество теплоизоляционных керамических материалов, но они не удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к теплозащитным материалам. Оксидная керамика широко применяется в качестве теплозащиты и способна работать в условиях повышенных температур без деградации заданных свойств. В условиях резких перепадов температур в окислительной среде керамика подвергается воздействию сильных внутренних напряжений, что приводит к растрескиванию материала и, как следствие, к уменьшению срока ее эксплуатации.

**Цель работы:** изучение влияния состава керамических композитов системы  $Al_2O_3 - MgO$  на структурно-фазовое состояние, устойчивость к циклическим высокотемпературным воздействиям.

В работе представлены методы, позволяющие целенаправленно управлять пористостью, усадкой и плотностью термостойкой керамики на основе  $Al_2O_3$  с

добавлением MgO. Изучено воздействие термического удара на разные составы данного композита. В ходе выполнения работы и анализа результатов исследований определен наилучший состав композиционных материалов на основе  $Al_2O_3$  с добавлением MgO, устойчивый к термическому удару.

Идентификация рентгенограмм образцов, спеченных в интервале температур 1450 - 650°C и изотермической выдержкой 1 час, показала, что в составе образцов после спекания в данном интервале температур находится три фазы: оксид алюминия, оксид магния и алюмо-магниева шпинель ( $MgAl_2O_4$ ).

В системе  $Al_2O_3 - MgO$  при концентрации оксида магния в пределах от 50 до 70% в объеме образцов обнаружена крупнозернистая структура, с размером зерна около 20 – 22 мкм, как правило, керамика с таким размером зерна не подвергается старению.

С увеличением концентрации оксида магния в системе  $Al_2O_3 - MgO$  наблюдается увеличение усадки. Усадка образцов, полученных из MgO, составляет 30%.

При испытании образцов на термостойкость, было выявлено, что при закалке с 700°C, на образцах, с малым содержанием MgO обнаружено образование трещин. Наилучшей термостойкостью обладает состав с содержанием MgO = 50%.

С увеличением MgO в системе  $Al_2O_3 - MgO$  наблюдается снижение предела прочности. Многоцикловые высокотемпературные перепады не оказывают воздействия на механические свойства керамики  $Al_2O_3 - MgO$ .

Теплопроводность керамики  $Al_2O_3 - MgO$  при 50% содержании MgO составляет 3,22 Вт/(м\*К). С увеличением содержания оксида магния, зафиксировано повышение теплопроводности керамики  $Al_2O_3 - MgO$ . С увеличением пористости системы происходит интенсивное снижение коэффициента теплопроводности.

С увеличением содержания MgO в системе  $Al_2O_3 - MgO$  наблюдается увеличение коэффициента термического расширения. Данное увеличение связано с тем, что оксид магния является очень плотным после спекания и имеет высокое значение КТР. При содержании MgO от 90% до 100% происходит резкий скачок коэффициента термического расширения до  $12 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>. КТР оксида магния составляет  $12 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, оксида алюминия –  $7,2 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>.

В работе изучены: структура, фазовый состав, термостойкость, теплопроводность и механические свойства композиционной системы ( $Al_2O_3 - MgO$ ).

### Список литературы

1. Промахов В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние состава керамик  $ZrO_2 - MgO$  на коэффициент термического расширения. // Сборник тезисов докладов Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. Томск, ИФПМ СО РАН, 2011. – С. 292 – 294.
2. Кретов Ю.Л., Гимаев Б.Д. Синтез и свойства термостойкой керамики на основе  $Al_2O_3$  с добавлением MgO // Сборник докладов XX Юбилейной международной научной конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск, 2014 – С. 47 - 48.
3. S.Kulkov, S Buykova Micro-mechanical Instability of the Porous Zirconia-based Nanoceramics X APAM Topical Seminar and III Conference «Materials of Siberia» «Nanoscience and technology» devoted to 10th anniversary of APAM, Novosibirsk, 2003 p. 134-136.

4. Кретов Ю.Л., Бужакова С.П., Кульков С.Н. Влияние содержания MgO на плотность и сопротивление термическому удару в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO // Сборник тезисов Международной конференции “Физическая мезомеханика многоуровневых систем – 2014. Моделирование, эксперимент, приложения”. – Томск, 2013 – С.246-247.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

*К.Н. КУКСИНА<sup>1</sup>, С.П. БУЯКОВА<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Томский политехнический университет

<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [Kuksina\\_k@mail.ru](mailto:Kuksina_k@mail.ru)

## SINTERING AND PROPERTIES OF ALUMINA-MAGNESIA CERAMICS

*K.N.KUKSINA<sup>1</sup>, S.P. BUYAKOVA<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science

E-mail: [Kuksina\\_k@mail.ru](mailto:Kuksina_k@mail.ru)

**Annotation.** It is known that aluminum oxide is the most generally used ceramic material applied as structural, functional and biomaterial. Meanwhile, it is used not only in a high state and but also in a high-porous state. To obtain the required functional properties it is alloyed by various oxides such as FeO, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and others. What most interested us is the magnasium oxide (MgO), as it is well known that the MgO presence in the ceramics materials causes biological processes activation at the boundary “implant – bone”. However, the introduction of MgO into sintered mixture may change technological regimes of ceramics production and as a result to the structure and properties of the material can be changed as well. The aim of this work is to study the influence of the concentration of the injected mixture into the sintered MgO in the amount up to 10 wt. % on porosity, shrinkage characteristics of the microstructure and mechanical properties of the sintered material.

**Введение.** Известно, что оксид алюминия - наиболее распространённый керамический материал как для конструкционного и функционального применения, так и в качестве биоматериала. При этом он используется как в высокоплотном состоянии, так и высокопористом, причем для получения необходимых функциональных свойств его легируют различными оксидами, такими как FeO, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и другими. Наиболее интересным среди них является оксид Mg, т.к. известно, что присутствие оксида Mg в керамических материалах вызывает активацию биологических процессов материала на границе имплантат - кость. Однако при введении MgO в спекаемую смесь возможно изменение технологических режимов получения керамики и, как следствие - изменение структуры и свойств материала. Целью настоящей работы явилось изучение влияния концентрации вводимого в спекаемую смесь MgO в количестве до 10 вес.% на пористость, усадку, характеристики микроструктуры и механические свойства спеченного материала.

**Материалы и методики исследования.** В качестве материалов для исследований был взят порошок окиси алюминия марки GOO, полученный методом кальцинацией гидроксида алюминия, и высокодисперсный порошок оксида магния, по-

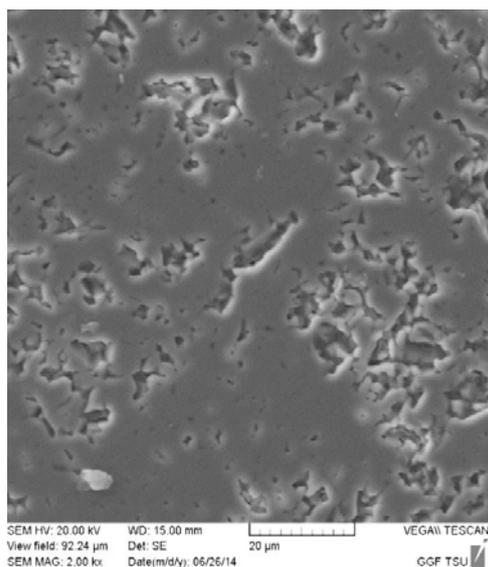
лученный методом обжига магнезита. Кристаллическая структура порошка окиси алюминия была довольно крупная, поэтому порошок подвергали механической активации. Размол  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществляли в шаровой мельнице в течение 25 часов. Соотношение порошка окиси алюминия к мелящим телам составлял 1:10. В качестве мелящих тел использовали объекты шаровидной формы из корунда. Необходимым условием для механической активации считается, чтобы объем заполненного керамического барабана должен быть минимум на половину, но не превышать  $2/3$  объема.

На основе исходных порошков были получены образцы керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  с различным содержанием оксида магния. Процентное содержание оксида магния в образцах варьировалось от 0.5% до 10 %. Получение образцов керамики производилось методом порошковой металлургии и заключалось в прессовании порошков и последующем спекании прессовок. Прессование осуществлялось на гидравлическом прессе ДА-1224 при давлении прессования 13кН. Для формования порошков использовались стальные пресс-формы. Образцы имели форму цилиндров ( $d = 13$  мм,  $h = 5$  мм). Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температуре 1600 °С. Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 час.

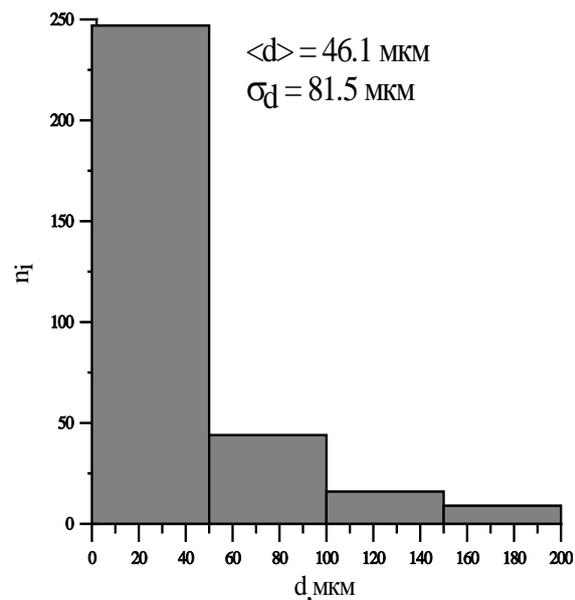
Анализ полученной структуры керамик будет осуществляться по снимкам, полученных на оптическом микроскопе «NEOPHOT-21» и на растровом микроскопе Philips SEM 515. Механические испытания на сжатие образцов керамики осуществлялись на испытательной установке «DEVOTRANS» со скоростью нагружения 0,1 мм/с. Для анализа механических свойств материалов в данной работе был выбран метод диаметрального сжатия.

**Результаты исследования.** Исследование спеченной керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  показало, что с увеличением MgO объем порового пространства возрастает. На рисунке 1, 2 представлены: а), снимок структуры, б) распределение пор по размерам, керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (0,5 вес. %) и (10 вес. %) соответственно.

В керамике системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (0,5 вес. % MgO) для распределения пор по размерам характерна унимодалность, при этом средний размер пор составляет 37,3 мкм. Пористость полученной керамики не превышала 6%. Усадка образцов около 20 %. Прочность на сжатие составила 260 МПа. Исследования показали, что для керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (10 вес. % MgO) средний размер пор составляет 65,6 мкм. Пористость полученной керамики не превышала 20%. Усадка образцов составила 12-14%. Прочность на сжатие 151 МПа.

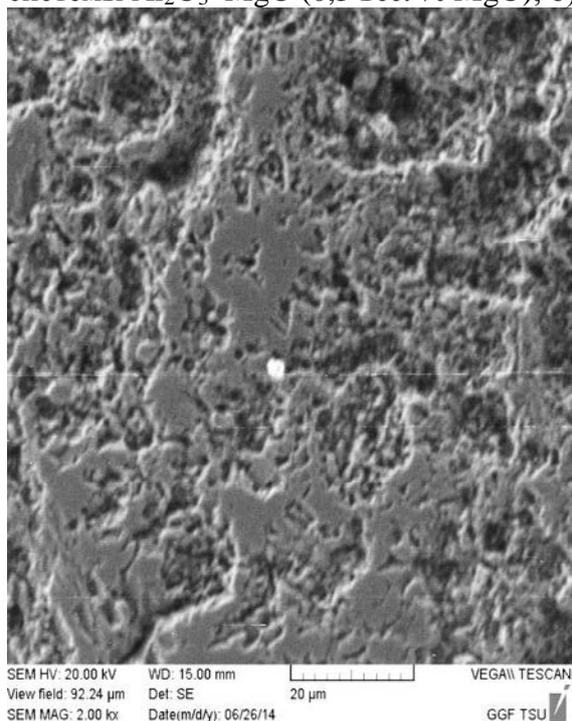


а)

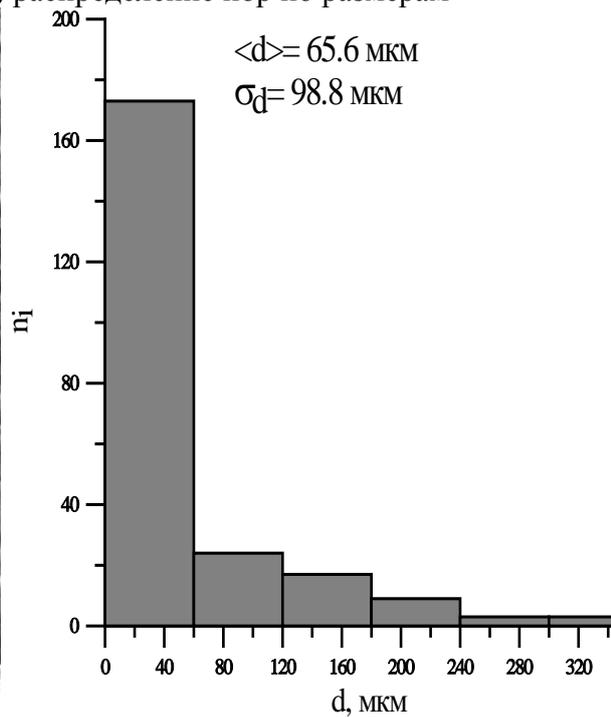


б)

Рисунок 1 - а) РЭМ изображение структуры полированной поверхности керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (0,5 вес. %  $\text{MgO}$ ); б) распределение пор по размерам



а)



б)

Рисунок 2 - а) РЭМ изображение структуры полированной поверхности керамики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (10 вес. %  $\text{MgO}$ ); б) распределение пор по размерам

Выявлено, что с увеличением процентного содержания MgO прочность на сжатие уменьшается. На рисунке 3 видно, что с увеличением процентного содержания оксида магния от 0,5% до 10% предел прочности на сжатие керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO уменьшается. При минимальном введении добавки оксида магния 0,5% в спеченную смесь прочность составила порядка 262 МПа, при максимальном введении добавки оксида магния прочность составила 151 МПа.

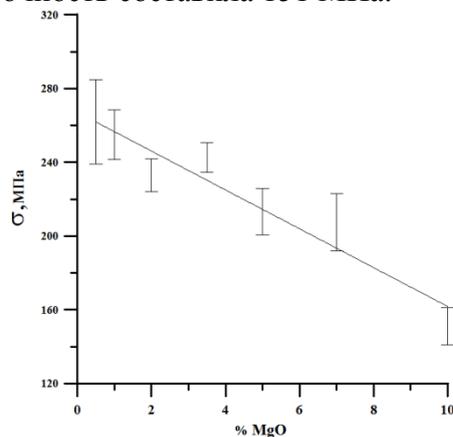


Рисунок 3 - Зависимость предела прочности от содержания оксида магния  $\sigma=f\%MgO$

**Заключение.** В результате проведенных исследований показано, с увеличением MgO, в спеченной керамике системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO при температуре 1600°C, объем порового пространства возрастает, а прочность на сжатие уменьшается. После высокотемпературного спекания пористость изменялась от 5 % до 20%, прочность на сжатие варьировалась от 262 МПа до 151 МПа.

## СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

*E.E. КУЗНЕЦОВА*

Национальный исследовательский Томский государственный университет

E-mail: [katerina94\\_nsk@mail.ru](mailto:katerina94_nsk@mail.ru)

## SYNTHESIS ALUMINATE PHOSPHOR BARIUM USE OF MICROWAVE EXPOSURE

*E.E. KUZNETSOVA*

National Research Tomsk State University

E-mail: [katerina94\\_nsk@mail.ru](mailto:katerina94_nsk@mail.ru)

*Topicality of the work is to develop a rapid and inexpensive method for producing aluminate phosphor of barium.*

*The aim of the work: synthesis aluminate phosphor barium use of microwave exposure.*

*Methods of research: X-ray analysis, diffractometer Rigaku MiniFlex 600 (range of angles 2θ 3...80°, shooting speed 2°/min), identification of products of synthesis was carried out using international bank standards JCPDS, scanning electron microscopy and electron microprobe analysis, scanning electron microscope Hitachi TM-3000, energy dispersive microanalysis consol Quantax-70.*

*Results: phosphors obtained on the basis of barium aluminate different composition, investigated the properties of the obtained samples.*

В настоящее время интенсивно развиваются различные отрасли промышленности, в том числе связанные с использованием композиционных керамических материалов. В качестве источников света различной природы находят применение люминофоры на основе щелочно-земельных металлов, активированные ионами европия. Они обладают интенсивной люминесценцией, безопасны для окружающей среды и не наносят вреда здоровью человека.

Цель данной работы заключалась в разработке нового экономичного способа получения люминофоров на основе моноалюмината бария.

Алюминат бария получали с использованием цитрат-нитратной золь-гель технологии, что позволяет увеличить фазовую однородность продукта синтеза, следовательно, его эксплуатационные характеристики. Мольное соотношение исходных реагентов  $Me^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit = 1 : 2 : 6$ . Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов  $BaO:Al_2O_3=1:1$  [1]. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360, 600 Вт. С целью формирования кристаллического алюмината, синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи при температуре до 1200 °С.

Исследование фазообразования алюмината бария проведено при использовании СВЧ излучения мощностью 360 Вт, поскольку при других значениях мощности не образовывался однофазный продукт.

Для получения люминофора, в качестве источников европия, бария и алюминия использовали соответствующие соединения: оксид европия(III), карбонат бария и свежесожденный гидроксид алюминия; в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту [2,3]. Мольное соотношение исходных реагентов  $Eu^{3+} : Ba^{2+} : Al^{3+} : H_4Cit=0,1 : 0,9 : 2 : 6$ .

Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 360 Вт (образец 1) и сушильный шкаф при температуре 130°C (образец 2). С целью формирования кристаллической структуры, синтезированный продукт отжигали в муфельной печи при температуре 1000 °С.

При проведении рентгенофазового анализа выявлено, что формирование однофазной структуры происходит при температуре 800 °С с небольшой примесью карбоната бария, который исчезает при дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С. Наблюдается идентичность рентгенограмм полученного образца с эталоном, что свидетельствует о формировании однофазного продукта.

По фотографиям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа, видно, что продукт представляет собой мелкокристаллический пористый порошок. Микрорентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение всех элементов, в том числе и активатора, по поверхности полученного образца. Количественное содержание элементов соответствует составу люминофора  $Eu_{0,1}Ba_{0,9}Al_2O_4$ .

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и спектрам люминесценции [4]. В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции соединения наблюдается интенсивная полоса

(длина волны 250-260 нм), указывающая на передачу энергии возбуждения на ион  $Eu^{3+}$  (рис. 1).

В спектрах люминесценции присутствуют характерные для иона  $Eu^{3+}$  полосы люминесценции. Эти полосы соответствуют  $d_0^5 - f_1^7$  ( $\lambda=595$  нм),  $d_0^5 - f_2^7$  ( $\lambda=615$  нм) электронным переходам  $Eu^{3+}$ . Наибольшую интенсивность имеет полоса  $d_0^5 - f_2^7$  электронного перехода. Положение максимума полос изменяется незначительно. Наблюдающееся в спектрах различие касается интенсивностей полос образцов. В образце 2, полученном с помощью СВЧ-излучения интенсивность полос меньше, чем в образце 1, поэтому люминесцентные свойства будут менее выраженные. В спектре наблюдается красная люминесценция иона  $Eu^{3+}$  в длинноволновой области (рис. 2).

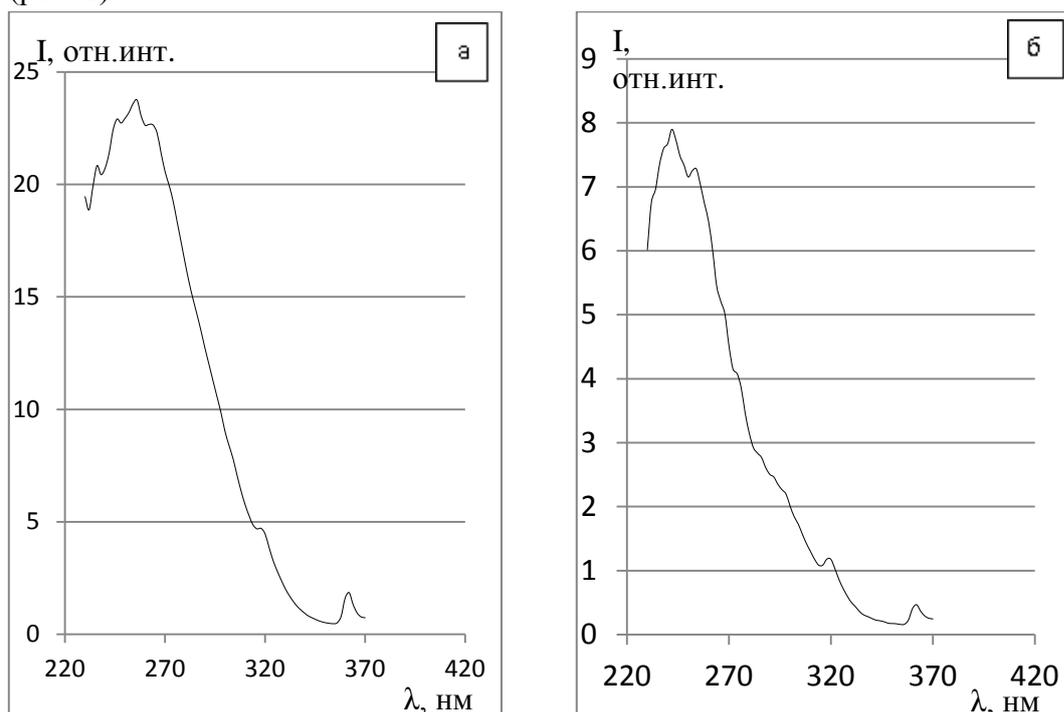


Рисунок 1 – а) Спектр возбуждения ( $\lambda_{\text{изл.}} = 620$  нм)  $Eu_{0,1}Ba_{0,9}Al_2O_4$ , полученного при термической обработке геля (образец 1); б) спектр возбуждения ( $\lambda_{\text{изл.}} = 620$  нм)  $Eu_{0,1}Ba_{0,9}Al_2O_4$ , полученного при помощи СВЧ-излучения (образец 2)

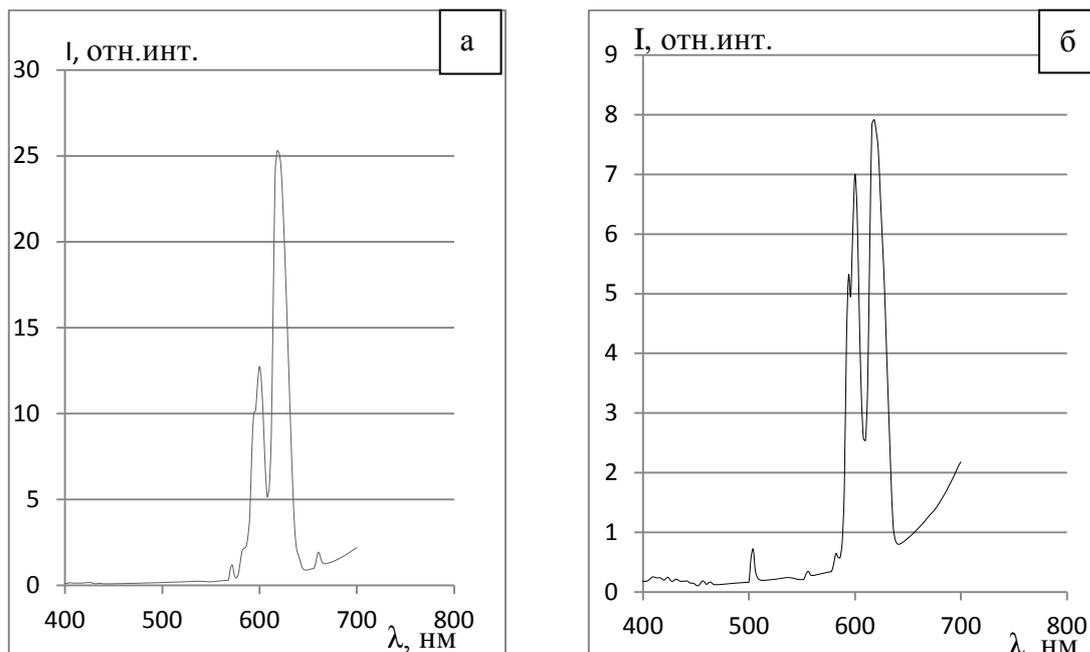


Рисунок 2 – а) спектр люминесценции  $\lambda_{\text{возб.}} = 254$  нм  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ , высушенного при помощи сушильного шкафа (образец 1.); б) спектр люминесценции  $\lambda_{\text{возб.}} = 254$  нм  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_4$ , высушенного при помощи СВЧ-излучения (образец 2)

Люминофор, полученный при помощи СВЧ излучения (образец 2) имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом 1, полученным при высушивании геля в сушильном шкафу, и обладает менее выраженными люминесцентными свойствами, поэтому, для получения люминофоров высокого качества необходимо использовать термическую обработку геля.

### Список литературы

1. Thermodynamic investigation on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -BaO binary system / X. Ye, W. Zhuang, C. Deng, W. Yuan, Z. Qiao // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2006. – V. 30. – P. 349-353.
2. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция / Л.А. Селюнина, Т.М. Наливайко, К.П. Машкова, А.С. Арустамян, Л.Н. Мишенина // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – №3. – С. 63-67.
3. Влияние лимонной кислоты и этиленгликоля на формирование алюмината кальция золь-гель методом / Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина, Ю.Г. Слизов, В.В. Козик // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58. – №4. – С. 517-522.
4. Meher T., Basu A.K., Ghatak S. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form // Ceramics International. – 2005. – V. 31. – P. 831-838.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НИТРИД-, КАРБИДКРЕМНИЕВОГО ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ) КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

А.В. РЫГИН

Томский политехнический университет,

E-mail: alexander.rygin@gmail.com

## PROPERTIES OF SILICON NITRID, SILICON CARBIDE ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ) COMPOSITE MATERIALS

A.V. RYGIN

Tomsk Polytechnic University

E-mail: alexander.rygin@gmail.com

**Abstract.** *Materials based on silicon carbide and nitride occupy a certain segment of ceramics market due to its thermal and chemical stability, thermal conductivity and hardness. In presented report properties, composition, structure and catalytic activity of silicon nitride and silicon carbide  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  material have been studied. The behavior of 5% mas. Ag supported on  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  has been investigated in the process of gas-phase catalytic oxidation of ethylene glycol to glyoxal.*

### Введение

Химическая инертность к агрессивным средам, износостойкость, высокая теплопроводность, а также малый коэффициент линейного температурного расширения нитридокремниевой и карбидокремниевой керамики определяют различные области применения композиционного материала на их основе [1]. Благодаря имеющимся свойствам керамика из карбида и нитрида кремния применяется для получения абразивов и режущих изделий, конструкционных материалов, а также является перспективным носителем для металлических катализаторов окисления низших спиртов [2]. В представленной работе изучены структурные свойства и каталитическая активность нитридокремниевой и карбидокремниевой керамики, полученной методом фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота [3-6].

### Экспериментальная часть

Нитрид-, карбидокремниевый композиционный материал ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ ) получен в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота в ОСМ ТНЦ СО РАН [4]. Методом химического осаждения получен катализатор, содержащий 5 % мас. Ag, нанесенного на поверхность  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ . Катализатор тестирован в реакции парциального каталитического окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО).

### Результаты и обсуждение

Состав продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота, приведен на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа установлено отсутствие в продукте горения остаточного кремния, что говорит о высокой степени азотирования продукта.

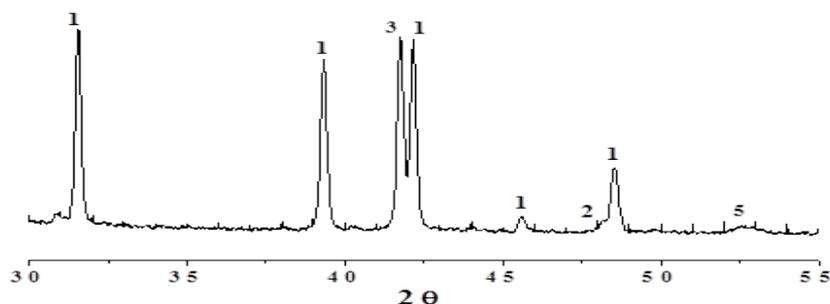


Рисунок 1 – Рентгенограмма продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота: 1 –  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 2 –  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 3 –  $\text{SiC}$ ; 4 –  $\text{Si}$ ; 5 –  $\alpha$ - $\text{Fe}$ .

Результаты количественного анализа представлены в таблице 1. Преимущественно продукт горения состоит из нитрида кремния: бета-фаза  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  составляет 74,1 % мас.; альфа-фаза  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  – 3,9 % мас. Доля карбида кремния в составе продукта не превышает 22,0 % мас. Данные приведены без учета  $\alpha$ - $\text{Fe}$ , т.к. содержание этого компонента менее 1 % мас.

Таблица 1 – Результаты РФА продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота

Фаза	Содер, % мас.	ОКР, нм	Параметры решетки	
			a, Å	c, Å
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	74,1	104,43	7,6047	2,9095
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	3,9	479,23	7,7473	5,6236
$\text{SiC}$	22,0	63,03	4,3505	–

На рис. 2 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии на растровом микроскопе JEOL JCM-6000, на которых отчетливо видна игольчато-пластинчатая структура. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, незначительна и не превышает  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Системы с низкой удельной поверхностью могут применяться в процессах парциального каталитического окисления спиртов в альдегиды. Низкое значение удельной поверхности предотвратит полное окисление органических веществ за счет снижения времени контакта, а высокая теплопроводность носителя снимет локальные перегревы в ходе реакции.

Методом химического осаждения из раствора нитрата серебра с последующей прокалкой был получен образец, содержащий 5% мас. серебра, нанесенного на поверхность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$ .

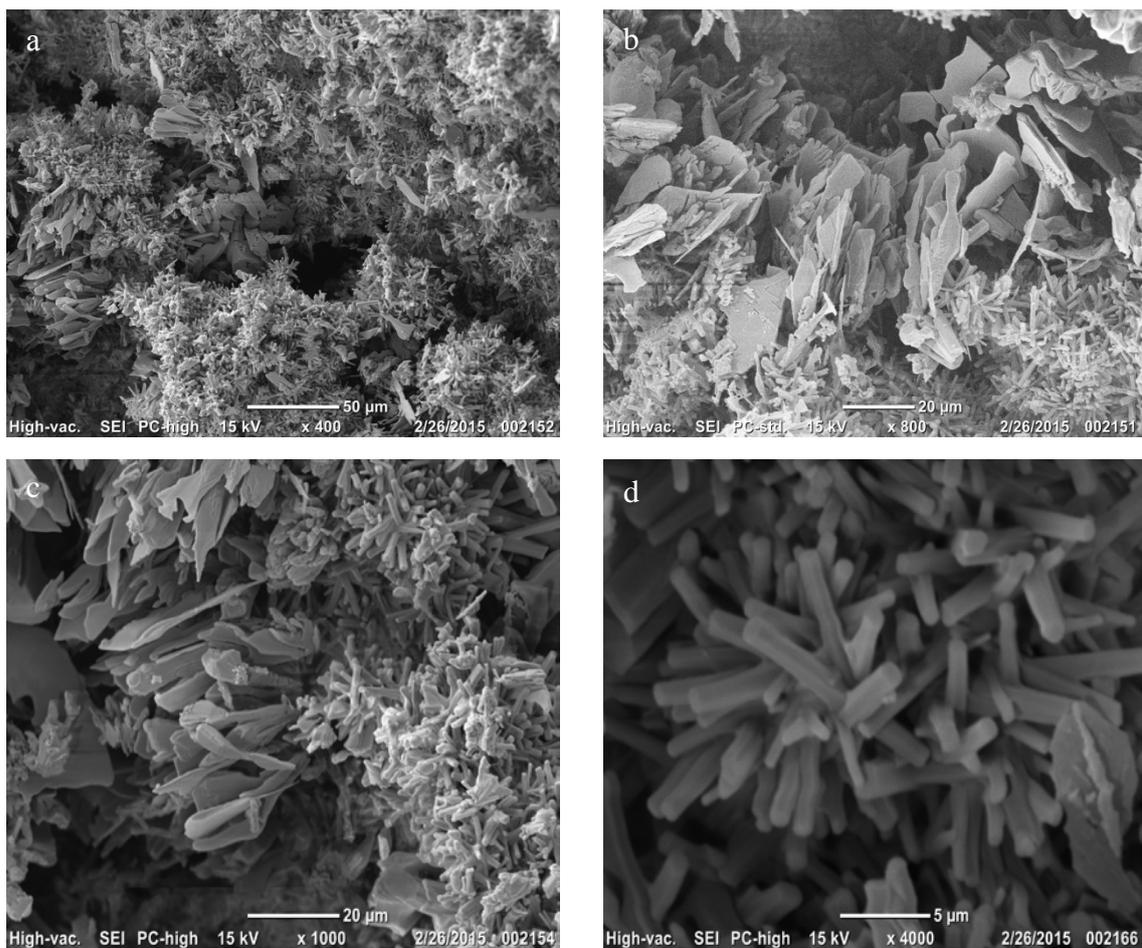


Рисунок 2 – Снимки образца оптимального состава полученные на СЭМ: а – увеличение x400; б – увеличение x800; в – увеличение x1000; д – увеличение x4000

Исследования каталитической активности Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC системы проведены в модельной реакции газофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль в Лаборатории каталитических исследований ТГУ. Система Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC проявляет активность в условиях, при которых испытываются промышленные катализаторы. Продукты реакции анализировались на содержание ЭГ, глиоксаля (ГО) – целевого продукта, формальдегида (ФА) и гликолевого альдегида (ГА).

Таблица 2 – Результаты исследования параметров процесса в модельной реакции газофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль

№ пробы	T <sub>гт</sub> /h	Состав оксидата, % мас.			
		[ЭГ]	[ГО]	[ФА]	[ГА]
1	555/7	0	0,72	3,63	0
2	607/28	0	0,11	4,81	0
3	580/23	0	0,10	3,77	0
4	553/23	0,23	0,43	2,79	0
5	566/24	0,27	0,50	2,63	0,16
6	560/24	1,32	2,20	9,31	0,22
7	585/25	1,64	2,74	12,58	0,20
8	604/8	0,24	2,34	13,25	0

Процесс проведен в течение 20 часов непрерывно, параметры системы не изменились, что свидетельствует о высокой термической устойчивости каталитической системы. Полученные данные приведены в таблице 2:

Как видно из приведенных данных, в изученных условиях селективность преобразования ЭГ в ГО низкая (наибольший выход – 2,74 % мас.), это свидетельствует, что прямое использование системы Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC в процессе нецелесообразно. Однако наблюдения показали, что процесс легко управляемый в широком диапазоне температур, температура и высота «горячей точки» (T<sub>гт</sub> и h в табл. 2) стабильны, что является преимуществом системы (по сравнению с используемыми промышленными катализаторами) и может быть использовано в комплексе с промышленным катализатором для разогрева реакционной смеси перед основной реакцией. Стабильность работы системы Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC дает возможность предложить ее использование в качестве «зажигающего» слоя над слоем промышленного катализатора. В дальнейшем планируется провести дополнительные испытания как для оптимизации предложенной двухслойной каталитической системы, так и для подбора условий работы системы как индивидуального катализатора.

### Выводы

Методом фильтрационного твердопламенного горения возможно получение композиционного материала Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC, с преимущественным содержанием β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

В качестве носителя металлического Ag катализатора в системе Ag/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC образцы показали высокую химическую стабильность в работе, а также обеспечили достаточный теплоотвод и термостабильность в реакции разложения этиленгликоля, что говорит о перспективности использования системы в качестве верхнего «зажигающего» слоя над слоем промышленного катализатора.

### Список литературы

1. Матренин С.В. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман // – Томск: Издательство ТПУ, 2004. – 75 с.
2. Properties and Applications of Silicon Carbide / R. Gerhardt. Ed. N.Y.: InTech, 2011.
3. Vodyankina O.V., Blokhina A.S., Kurzina I.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Chukhlomina L.N., Dvilis E.S. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> catalysts // Catalysis Today. – 2013. – p. 127-132.
4. Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Vereshcagin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon-nitride ceramic mix using ferro-silicon and ilmenite // Glass and ceramics/ - 2011. - № 67 (9-10). – p. 277-280.
5. Mukasyan A.S., Lin Ya-C., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. - № 96 (1). – p. 111-117.
6. Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2013. – Т. 449. – № 2. – с. 176-179

## КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

*В.В. БОЧКАРЕВ, Н.А. СМЕРНОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов

E-mail: [walery\\_w\\_b@mail.ru](mailto:walery_w_b@mail.ru)

## KINETICS OF THE REACTION OF ANILINE WITH NITROBENZENE IN THE PRESENCE OF THE TETRAALKYLAMMONIUM HYDROXIDES

*V.V. BOCHKAREV, N.A. SMIRNOVA*

National Research Tomsk Polytechnic University

Institute of Natural Resources

E-mail: [walery\\_w\\_b@mail.ru](mailto:walery_w_b@mail.ru)

**Annotation.** A study of the kinetics of the reaction of aniline with nitrobenzene in the presence of the catalyst system  $R_4NCl/NaOH$ . The nonlinear dependence of the observed rate constant of the concentrations of aniline and the alkali catalyst indicate a complex mechanism of the condensation reaction. It has been established that the relative activity of different catalytic systems in the reaction of interest is decreased in the row:  $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$  (1,02)  $\approx$   $(CH_3)_4NCl/NaOH$  (1,00)  $>$   $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$  (0,72)  $>$   $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$  (0,37).

**Введение.** 4-Аминодифениламин (4-АДФА), являющийся промежуточным продуктом при производстве различных стабилизаторов полимерных материалов, получают в промышленности различными методами, которые отличаются используемым исходным сырьем, стадийностью, технологией отдельных стадий процесса и т.д. В настоящее время наиболее перспективным с экономической и экологической точек зрения является разрабатываемый процесс получения 4-АДФА путем взаимодействия анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии солей тетраалкиламмония с получением смеси солей 4-нитродифениламина (4-нитроДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-нитрозоДФА), гидрирование которых, приводит к образованию 4-АДФА [1].

Многочисленные патентные данные свидетельствуют, что активность катализаторов  $R_4N^+OH^-$  и  $R_4N^+A^-/NaOH$ ,  $R_4N^+A^-/KOH$  определяется природой катиона и его кислотного остатка. Известные данные по каталитической активности гидроксидов и солей тетраалкиламмония в реакции анилина с нитробензолом значительно различаются друг от друга. Более достоверную информацию по каталитической активности различных катализаторов можно получить из данных по кинетике процесса. Выход целевых продуктов и селективность процесса зависит от многих факторов, и прежде всего от мольного соотношения исходных реагентов, катализатора и щелочного агента и к нитробензолу, природы катализатора и щелочного агента, присутствия в реакционной массе растворителей, воды. С целью выяснения особенностей катализа реакции анилина с нитробензолом в щелочной среде в настоящей работе была изучена кинетика этой реакции в присутствии солей тетраалкиламмония и сделана попытка оценить активность различных катализаторов по кинетическим данным.

**Результаты и их обсуждение.** Экспериментальные данные свидетельствуют что, наблюдаемая константа скорости сложным образом зависит от концентраций анилина, щелочи и катализатора. Это свидетельствует о сложном механизме протекания реакции конденсации. Увеличение концентраций анилина, щелочи и катали-

затора приводит к увеличению значений наблюдаемой константы скорости и при высоких значениях концентраций названных веществ достигается предельное значение  $k_{\text{набл}} - 0,350 \text{ ч}^{-1}, 0,366 \text{ ч}^{-1}, 0,381 \text{ ч}^{-1}$  соответственно. Следует отметить, что при мольных соотношениях NaOH/нитробензол и катализатор/нитробензол больше 1:1 величина  $k_{\text{набл}}$  меняется незначительно. Т. е. интенсификация процесса конденсации путем увеличения концентраций щелочи и катализатора, при превышении их мольного отношения к нитробензолу более 1:1, практически нецелесообразна. Это имеет практическое значение и нашло отражение во многих патентах [1,3,4].

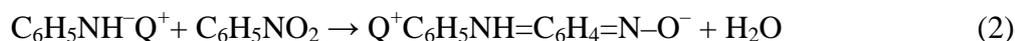
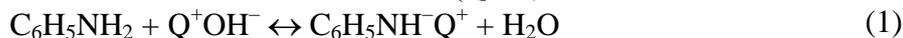
Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина имеет аналогичный характер что и зависимости  $k_{\text{набл}}$  от концентраций щелочи и катализатора. Однако рекомендовать эквимолярное соотношение реагентов при практической реализации процесса в данном случае нельзя. Многочисленные патентные и литературные данные [1-4,6] свидетельствуют о том, что соотношение анилин/нитробензол существенным образом влияет на селективность процесса по основным продуктам – 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА и их относительный выход. Для оценки активности различных катализаторов в исследуемой реакции была проведена серия экспериментов (в условиях базового опыта) со следующими каталитическими системами:  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl/NaOH}$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl/NaOH}$ ;  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl/NaOH}$ ;  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl/NaOH}$ . Относительная активность различных катализаторов процесса конденсации уменьшается в ряду:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl/NaOH}$  (1,02);  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl/NaOH}$  (1,00);  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl/NaOH}$  (0,72);  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl/NaOH}$  (0,37). Каталитические системы на основе сильноосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу  $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , сравнимы по своей активности с системой TMAX/NaOH: анионит АВ-17-8/NaOH (0,91) и анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (1,11) [2].

Полученный ряд активности различных каталитических систем однозначно указывает на то, что положительно заряженная четвертичная аммонийная группа принимает участие в скорость определяющей стадии процесса конденсации. Причем каталитическая активность четвертичных аммонийных соединений определяется, прежде всего, геометрическими размерами катиона  $\text{N}(\text{R})_4^+$ .

По зависимости  $\ln k_{\text{набл}}$  от  $1/T$  (коэффициент корреляции уравнения регрессии 0,984) определена наблюдаемая энергия активации процесса конденсации  $E_{\text{набл}} = 71,0 \text{ кДж/моль}$ . Значение этой энергии больше характерно для ассоциативных процессов и указывает на то, что в скорость определяющей стадии принимает участие несколько компонентов реагирующей системы.

Stern M.K. с сотрудниками [6], на основании проведенных исследований реакции нитробензола с анилином-d<sub>5</sub>, предложили механизм реакции конденсации нитробензола с анилином в сильноосновных средах. В высокополярных средах, под действием гидроксида тетраалкиламмония анилин может отдавать протон и при этом генерируется очень активный нуклеофильный реагент – аниlid-ион. Взаимодействие аниlid-иона с нитробензолом ведет к образованию анионного  $\sigma$ -комплекса. Дальнейшие превращения  $\sigma$ -комплекса связаны с протеканием окислительно-восстановительного процесса отрыва гидрид-иона по двум возможным направлениям. Внутримолекулярный механизм отщепления и переноса гидрид-иона с участием нитрогруппы  $\sigma$ -комплекса ведет к образованию соли 4-нитрозоДФА. Межмолекулярный механизм процесса с участием нитрогруппы нитробензола приводит к образованию соли 4-нитроДФА.

Принимая во внимание вышесказанное, мы можем предложить следующую упрощенную схему реакции анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии солей четвертичных аммонийных оснований ( $Q^+X^-$ ):



где  $Q^+C_6H_5NH=C_6H_4=N-O^-$ ,  $Na^+C_6H_5NH=C_6H_4=N-O^-$  – анион 4-нитрозоДФА в виде аммонийной, натриевой соли в растворе соответственно.

Согласно предложенной схемы процесса, выражение для наблюдаемой константы скорости накопления продуктов реакции в растворе будет следующее:

$$\frac{1}{k_{набл}} = \frac{1}{k_2K_3[Q^+OH^-]} + \frac{K_4}{k_2K_3[NaOH]} + \frac{K_1K_4[H_2O]}{k_2K_3[PhNH_2][NaOH]} \quad (7)$$

где  $Q^+OH^-$ ,  $PhNH_2$ ,  $NB$  – гидроксид тетраалкиламмония, анилин и нитробензол соответственно.

Наличие знаменателя в уравнении (6) определяет нелинейные зависимости величины  $k_{набл}$  от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализатора. Используя уравнение (7) были определены значения  $k_2 \cdot K_3 = 8,2 \pm 1,1$  л/(моль·ч);  $K_4 = 0,22 \pm 0,03$ ;  $K_1 = 0,57 \pm 0,07$ . Высокое значение коэффициента множественной регрессии  $R = 0,996$  и адекватность полученного регрессионного уравнения экспериментальным данным указывает на то, что принятая модель процесса правильно описывает влияние концентраций компонентов в реагирующей системе. Величина  $k_2 \cdot K_3$  определяет эффективную константу скорости стадии определяющей скорость процесса в целом и соответственно «истинную» активность каталитической системы.

Аналогичные кинетические исследования каталитической системы сильноосновный анионит в OH-форме/NaOH дали следующие результаты:  $k_2 \cdot K_3 = 2,7$  л/(моль·ч);  $K_4 = 1,94$ ;  $K_1 = 0,53$  для анионита АВ-17-8 и  $k_2 \cdot K_3 = 4,2$  л/(моль·ч) для анионита Dowex Marathon MSA [7]. Если использовать величину  $k_2 \cdot K_3$  в качестве меры активности каталитической системы, то получим TMAX/NaOH (1,00) > анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (0,51) > анионита АВ-17-8/NaOH (0,33). Т. е. TMAX превосходит по своей активности в 2 раза анионит Dowex Marathon MSA и в 3 раза анионит АВ-17-8. Эти результаты значительно отличаются от аналогичных данных по «наблюдаемой» активности каталитических систем, полученных при использовании величин  $k_{набл}$ . На величину «наблюдаемой» относительной активности катализаторов оказывает нивелирующее влияние (см. уравнение (7)) концентрации компонентов реагирующей системы – щелочи и анилина и эта величина должна меняться при изменении концентрационных условий проведения процесса.

### Выводы

1. Установлено, что реакция анилина с нитробензолом в присутствии каталитической системы  $(CH_3)_4NCl/NaOH$  имеет сложный механизм протекания, о чем сви-

детельствуют нелинейные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина, катализатора и щелочи.

2. В сравнимых условиях была определена относительная активность различных катализаторов в реакции анилина с нитробензолом:  $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$  (1,02);  $(CH_3)_4NCl/NaOH$  (1,00);  $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$  (0,72);  $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$  (0,37).

3. Определена наблюдаемая энергия активации процесса конденсации  $E_{набл} = 71,0$  кДж/моль, указывающая на то, что в скорость определяющей стадии принимает участие несколько компонентов реагирующей системы.

#### Список литературы

1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3. С. 146-152.
2. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 3. С. 96-101.
3. Stern M.K., Bashkin J.K. Patent USA № 5453541. 1995.
4. Triplett II R.D., Rains R.K. Patent USA № 6395933. 2002.
5. Бочкарев В.В., Тихонова А.С., Чайкина А.А., Пустовойтов А.В. Растворимость и кислотность 4-нитро- и 4-нитрозодифениламинов в водных растворах // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka: teoria i praktyka – 2012» V. 10. Fizyka. Chemia i chemiczne technologie.: Przemysł. Nauka i studia, S. 67-74.
6. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 23. P. 9237-9238.
7. Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В. // Фундаментальные исследования. 2013. №8. С. 731-735.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

*Т.М. БОТВИНА, Л.А. СЕЛЮНИНА*

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
E-mail: [shaldyata@mail.ru](mailto:shaldyata@mail.ru)

### INVESTIGATION OF CALCIUM ALUMINATE PHASE FORMATION AND DETERMINATION OF OPTIMAL SYNTHESIS CONDITIONS OF PHOSPOUROUS BASED ON IT

*T.M. BOTVINA, L.A. SELYUNINA*

National Research Tomsk State University  
E-mail: [shaldyata@mail.ru](mailto:shaldyata@mail.ru)

**Annotation.** This work is devoted to investigation of calcium aluminate phase formation during sol-gel synthesis. The processes of phase formation were studied by thermal analysis and X-ray diffraction. According to the data of experiments, the annealing of calcium aluminate should be carried out at the temperature 1000 °C for formation of final product with regular distribution of particles. Phosphorous was synthesized analogically to the synthesis of calcium aluminate with addition of  $Eu^{3+}$  ions as an activator. Prepared phosphorous exited at the range 616 nm that correspond to the red part of luminescent spectrum.

**Введение.** Известно, что алюминат кальция является многофункциональным веществом, поскольку широко применяется в качестве компонента в портландцементе, входит в состав глиноземистого цемента, проявляет каталитическую активность за счет большого количества активных центров на поверхности, а так же, при активации ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) обладает люминесцентными свойствами. В связи с многообразием сфер применения и масштабов использования данного вещества, актуальной задачей в настоящее время является поиск оптимальных условий и методов синтеза для получения вещества с заданными характеристиками.

Синтез материалов с целевыми свойствами базируется на химических, коллоидных процессах, лежащих в основе золь-гель технологии. Данный метод позволяет варьировать большое количество параметров синтеза, которые приводят к улучшению эксплуатационных свойств конечных продуктов, снижению времени синтеза и, как следствие, уменьшению энергозатрат. Кроме того, в настоящее время большое количество публикаций посвящено исследованию влияния микроволнового излучения при синтезе целевых продуктов, которое приводит к повышению скорости протекания реакции и модификации свойств конечного продукта [1].

Целью данной работы было исследование фазообразования алюмината кальция, синтезированного при различных температурах, и определение оптимальной температуры для синтеза люминесцентного материала на его основе.

**Экспериментальная часть.** При синтезе алюмината кальция в качестве исходных компонентов использовали тетрагидрат нитрата кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), наонагидрат нитрата алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ), в роли хелатообразующего агента использовали моногидрат лимонной кислоты ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ). Основываясь на данных фазовой диаграммы [2], для синтеза целевого продукта исходные компоненты смешивали в мольном соотношении  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$  равном 1 : 2 : 3.

Исходные компоненты растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Для протекания процессов комплексообразования и поликонденсации, растворы перемешивали в течение 1,5 часов на магнитной мешалке. Затем, для удаления жидкой фазы полученные гомогенные растворы подвергали микроволновому воздействию мощностью 360 Вт.

Для определения основных стадий формирования алюмината кальция для дальнейшего исследования влияния температуры отжига прекурсоров на его свойства применяли метод термического анализа (ТА) с использованием прибора NETZSCH STA 449C (скорость нагрева  $5^\circ/\text{мин}$ , атмосфера – воздух, интервал температур 298–1273 К). Изменение фазового состава и кристаллической структуры в процессе синтеза изучали с применением рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 ( $\text{CuK}\alpha$  – излучение, диапазон углов  $2\theta$  3...80°, скорость съемки  $2^\circ/\text{мин}$ ).

**Результаты и их обсуждение.** Анализ ТГ и ДСК кривых позволил выделить в интервале температур 25–1000°C четыре основные стадии формирования алюмината кальция, налагающиеся друг на друга, (рис.1) о чем свидетельствуют энергетические эффекты на кривой ДСК.

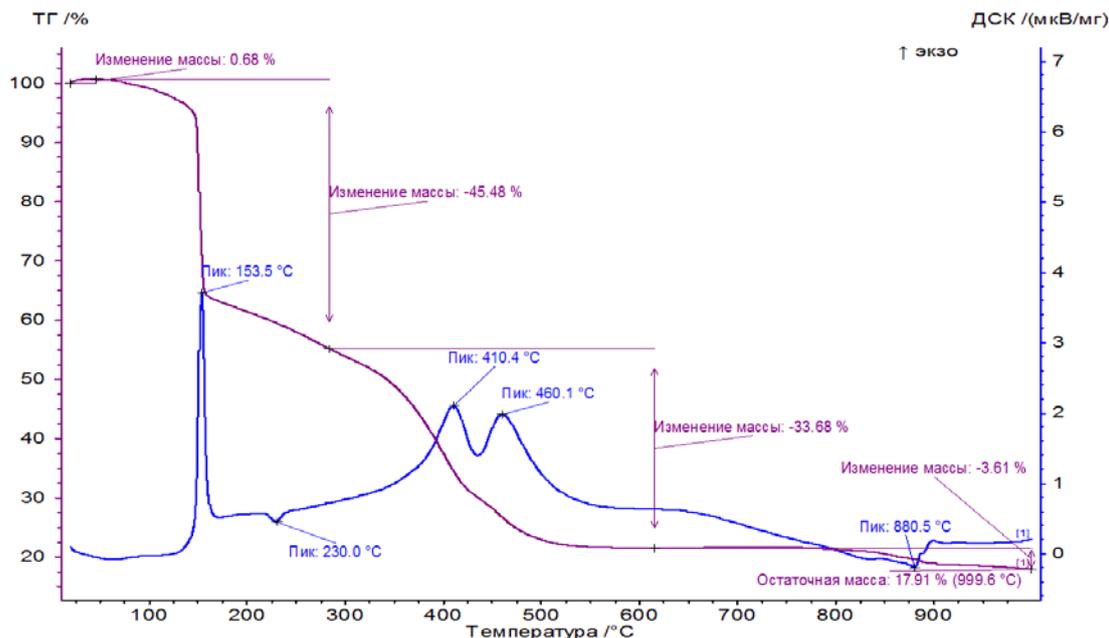


Рисунок 1 – Термограмма образца, полученного при мольном соотношении исходных компонентов  $\text{Ca}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$  равном 1 : 2 : 3 соответственно

В интервале температур 100–160°C происходит удаление кристаллизационной воды из объема образца, что сопровождается большим количеством выделяемого тепла и потерей массы. Затем, при увеличении температуры от 200°C до 480°C происходит разложение полимерного каркаса с последующим окислением продуктов разложения в кислороде воздуха, в результате чего, наблюдаем два экзотермических эффекта и уменьшение массы образца. При температуре 880,5°C происходит образование алюмината кальция, об этом свидетельствует эндотермический эффект при данной температуре на кривой ДСК.

На основании полученной термограммы для исследования фазообразования алюмината кальция методом РФА и выбора оптимальной температуры синтеза  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  были выбраны следующие температуры отжига прекурсора: 200°C, 300°C, 440°C, 660°C, 800°C, 900°C, 1000°C.

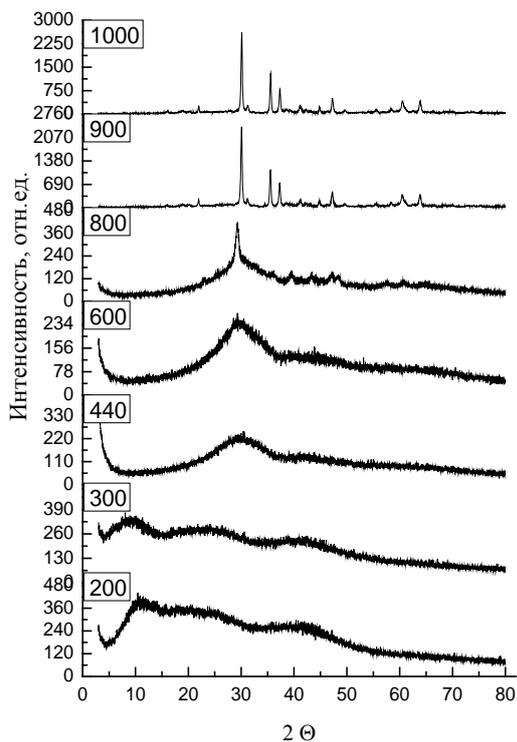


Рисунок 2 – Эволюция фазового состава при синтезе монооксида кальция при напряжении 15 кВ (рис. 3).

Анализ полученных дифрактограмм показал, что образцы, отожженные при температурах до 800 градусов являются аморфными (рис. 2).

Продукты, полученные при 900 и 1000°C представляют собой белые кристаллические порошки ромбической модификации монооксида кальция с параметрами ячейки  $a=8,73\text{Å}$   $b=8,08\text{Å}$   $c=15,15\text{Å}$  и  $a_1=8,73\text{Å}$   $b_1=8,07\text{Å}$   $c_1=15,18\text{Å}$  соответственно.

При активации оксида кальция ионами РЗЭ возникают структурные и примесные дефекты за счет внедрения редкоземельных элементов в структуру материала, обуславливающие появление люминесцентных свойств. Для получения люминофора с улучшенными характеристиками необходимо, чтобы основа кристаллофосфора была однородной и монофазной.

Влияние температуры синтеза оксида кальция на морфологию поверхности оценивали, используя растровую электронную микроскопию на приборе Hitachi TM-3000 при уско-

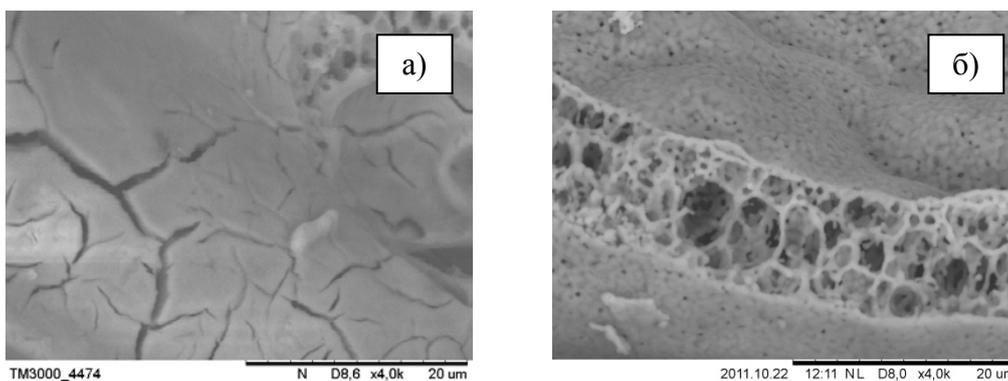


Рисунок 3 – Микрофотографии оксида кальция, отожженного при различных температурах а) 900°C , б) 1000°C

Из полученных микрофотографий видно, что отжиг прекурсора при 1000°C приводит к формированию округлых частиц с равномерным распределением их по поверхности образца. Отжиг при температуре 900°C способствует формированию дефектной, спекшейся структуры оксида кальция. Таким образом, наиболее

сформированную и равномерную структуру имеет алюминат кальция, отожженный при температуре 1000°C.

Для синтеза люминофора на основе алюмината кальция необходимую навеску оксида европия растворяли в течение 30 минут в концентрированной азотной кислоте при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Параллельно с этим готовили раствор с мольным соотношением исходных компонентов  $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit}$  равном 1 : 2 : 3. Затем растворы сливали, и снова интенсивно перемешивали в течение 1,5 часов. По истечении времени растворы высушивали с использованием микроволновой обработки при 360Вт и отжигали при 1000°C со скоростью нагрева 5 °C/мин.

На спектрофлуориметре исследовали люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектр люминесценции представлен на рис. 4. Из рисунка видно, что максимальная интенсивность излучения наблюдается при 616 нм, что соответствует красной части спектра.

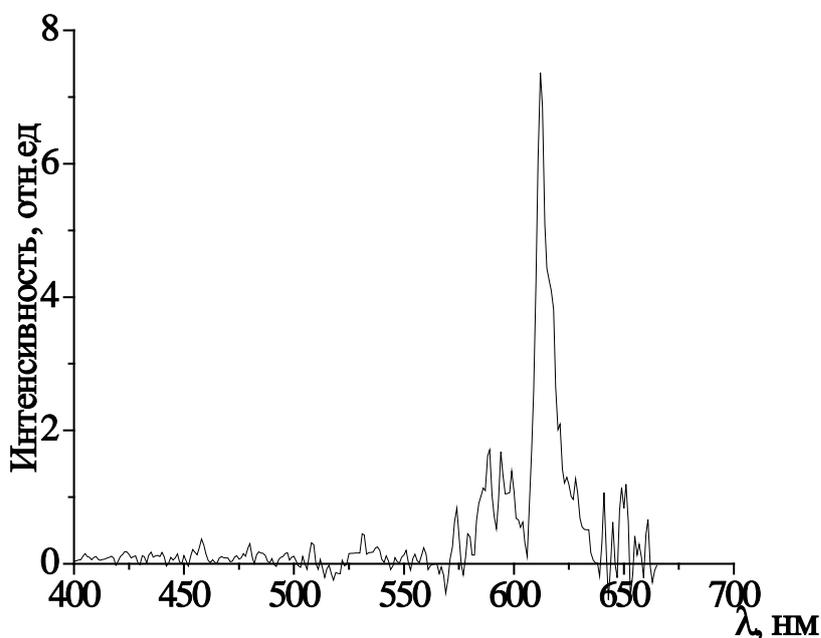


Рисунок 4 – Спектр люминесценции  $\text{Ca}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{Al}_2\text{O}_4$ , полученного при мольном соотношении  $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_4\text{Cit} = 1:2:3$

#### Список литературы

1. И.В. Кубракова, Н.М. Кузьмин. Микроволновая пробоподготовка в неорганическом элементном анализе (обзор) // Завод. лаб. 1992. Т.58. №8. С. 1-5.
2. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. V. 68. № 21. P. 4485-4503.

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

*С.М. ЛЕБЕДЕВ, О.С. ГЕФЛЕ, Е.Т. АМИТОВ*  
Томский политехнический университет  
E-mail: lsm70@mail.ru

## NEW ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER MATERIALS MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

*S.M. LEBEDEV, O.S. GEFLE, E.T. AMITOV*  
Tomsk Polytechnic University  
E-mail: lsm70@mail.ru

*Abstract. Conductive polymer composites (CPC) modified by single-walled carbon nanotubes were studied in this work. Loading single-walled carbon nanotubes into carbon black/polymer composites lowers both the percolation threshold and the volume resistivity of such composites. The application of a small quantity of single-walled carbon nanotubes in carbon black/polymer composites allows reducing the carbon black content and improving the rheological and processing properties.*

**Введение.** Электропроводящие полимерные композиции (ЭПК), наполненные техническим углеродом (ТУ), широко используются в промышленности благодаря их низкой стоимости. Однако перколяционный порог (критическое содержание ТУ) для таких ЭПК изменяется от 15 вес.% [1, 2] до 40 об.% [3, 4]. Высокое содержание ТУ приводит к повышению вязкости расплава и ухудшению механических и реологических свойств ЭПК. Поэтому уменьшение содержания ТУ, необходимого для обеспечения заданного уровня проводимости ЭПК, является актуальной практической задачей. В данной работе мы описываем новый подход для развития электропроводящих полимерных материалов, модифицированных небольшим количеством одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Данный подход обеспечивает возможность уменьшения содержания ТУ в ЭПК, и позволяет применить ОУНТ для крупнотоннажного производства ЭПК в электротехнике и силовой энергетике.

### Методика эксперимента

В качестве полимерной матрицы в данной работе использовался линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) с показателем текучести расплава 20 г/10мин и плотностью 0,924 г/см<sup>3</sup>. Для повышения совместимости полимерной матрицы и наполнителей в полимерную матрицу перед смешением был добавлен 1 вес.% ЛПЭНП, модифицированного малеиновым ангидридом. Электропроводящий технический углерод и одностенные углеродные нанотрубки (TUBALL<sup>TM</sup>, OCSiAl, Россия) применялись в качестве наполнителей.

Все ЭПК были изготовлены путем смешения в лабораторном смесителе 50 ЕНТ (Grabender, Германия). Время смешения изменялось от 10 до 25 мин.

Плоскопараллельные образцы для исследований с размерами 85×65×1 мм изготавливались методом горячего прессования из расплава.

Измерения действительной части проводимости на переменном токе  $\gamma_a = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot \tan \delta$  и фазового угла между током и напряжением  $\varphi$  производились на переменном напряжении 3 В в диапазоне частот 10<sup>-1</sup> до 10<sup>6</sup> Гц с помощью измерителя Solartron Instrument (Impedance/Gain-Phase Analyzer Solartron 1260 + Dielectric Inter-

face Solartron 1296). От пяти до десяти измерений на каждую декаду во всем диапазоне частот были проведены для всех образцов.

Измерения удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  для всех ЭПК проводились с помощью моста постоянного тока по четырехточечному методу на напряжении 3 В.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны частотные зависимости  $\gamma_a$  как для полимерной матрицы, так и для ЭПК, наполненных ТУ и ОУНТ. Видно, что добавление 5 вес.% ТУ в полимерную матрицу приводит к увеличению  $\gamma_a$  в низкочастотном диапазоне примерно на шесть порядков величины по сравнению с полимерной матрицей. Добавка 0,01 вес.% ОУНТ в композицию ЛПЭНП/ТУ с 5 вес.% ТУ приводит к увеличению  $\gamma_a$  на семь порядков величины. Введение 0,1 вес.% ОУНТ в ту же композицию приводит к увеличению  $\gamma_a$  более чем на девять порядков величины. Дальнейшее увеличение содержания УНТ может приводить к увеличению  $\gamma_a$  более чем на десять порядков по сравнению с полимерной матрицей. Кроме того, для композиций ЛПЭНП/ТУ/ОУНТ при содержании УНТ более чем 0,01 вес.% наблюдается так называемая квазистационарная проводимость постоянного тока.

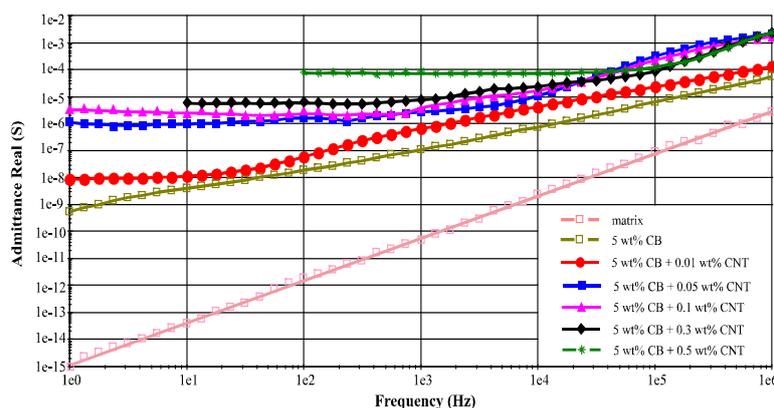


Рисунок 1 – частотные зависимости проводимости  $\gamma_a$  для ЛПЭНП/ТУ/УНТ композиций с 5 вес.% ТУ и различным содержанием УНТ

Для сравнения на рис. 2 приведены частотные зависимости  $\gamma_a$  для ЛПЭНП/ТУ композиций. Видно, что введение 0,3-0,5 вес.% УНТ в композицию ЛПЭНП/ТУ с 5 вес.% ТУ приводит к увеличению  $\gamma_a$  до  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  См, что соизмеримо с величиной  $\gamma_a$  для композиции ЛПЭНП/ТУ с 10 вес.% ТУ (см. рис. 1 и 2). То есть, небольшое количество УНТ позволяет существенно уменьшить содержание ТУ за счет так называемого эффекта формы УНТ и формирования разветвленной объемной проводящей сетки.

Рисунок 3 показывает частотные зависимости  $\varphi$  для полимерной матрицы и композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 5 вес.% ТУ при различном содержании УНТ. Можно отметить, что значение  $\varphi$  для полимерной матрицы близко к  $90^\circ$ , а угла  $\delta$  – к  $0^\circ$  ( $\delta = 90^\circ - \varphi \approx 0^\circ$ ) во всем исследованном диапазоне частот.

Значение  $\varphi$  для ЛПЭНП/ТУ композиций с 5 вес.% ТУ изменяется от  $70^\circ$  до

82° (угол  $\delta$  – от 20° to 8°). Таким образом, композиция с 5 вес.% ТУ еще обнаруживает квазидиэлектрические свойства. Все композиции ЛПЭНП/ТУ/УНТ являются электропроводящими материалами, особенно в низкочастотном диапазоне частот, где угол  $\varphi$  близок к 0° (а угол  $\delta$  – к 90°).

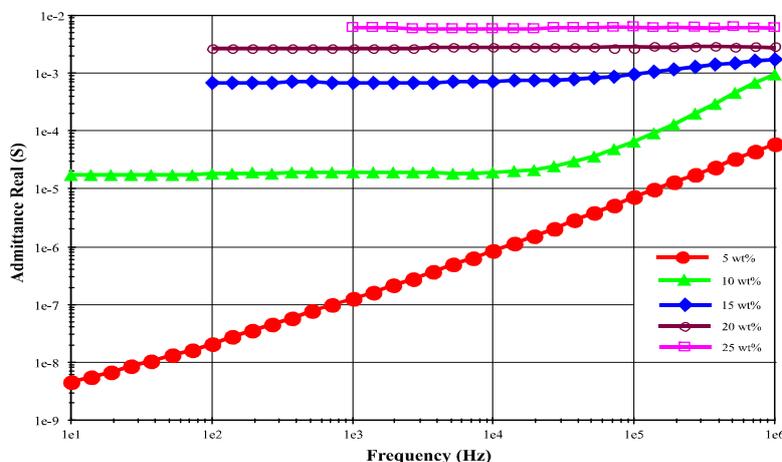


Рисунок 2 – частотные зависимости проводимости  $\gamma_a$  для композиций ЛПЭНП/ТУ.

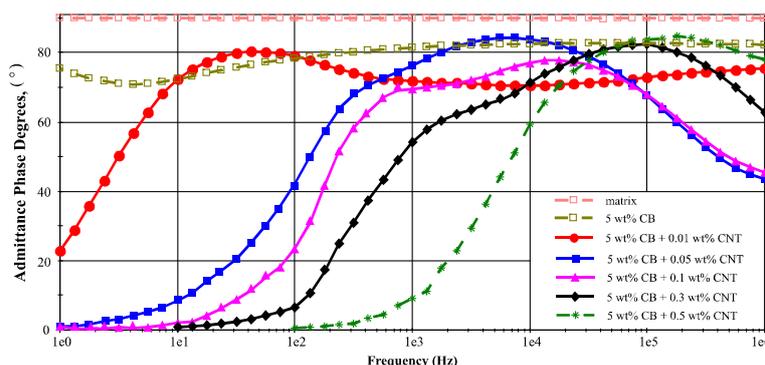


Рисунок 3 – частотные зависимости фазового угла  $\varphi$  для полимерной матрицы и ЛПЭНП/ТУ/УНТ композиций с 5 вес.% ТУ и различным содержанием УНТ.

Измерения значений  $\rho_v$  проводились для оценки эффективности применения УНТ в проводящих композициях ЛПЭНП/ТУ. Как показано на рис. 4, значение  $\rho_v$  резко уменьшается при увеличении содержания ТУ. Для сравнения на рис. 5 показано изменение  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при увеличении содержания УНТ.

Из рис. 5 видно, что значение  $\rho_v$  для этих композиций может быть уменьшено с 5700 Ом·м до 750 Ом·м – для композиции с 10 вес.% ТУ и с 530 Ом·м до 60 Ом·м для композиции с 15 вес.% ТУ за счет изменения содержания УНТ от 0,01 до 0,5 вес.%.

Сравнение рис. 4 и 5б показывает, что значения  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ с 20 вес.% ТУ и ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ + 0,3 вес.% УНТ практически равны друг другу и составляют 65 Ом·м.

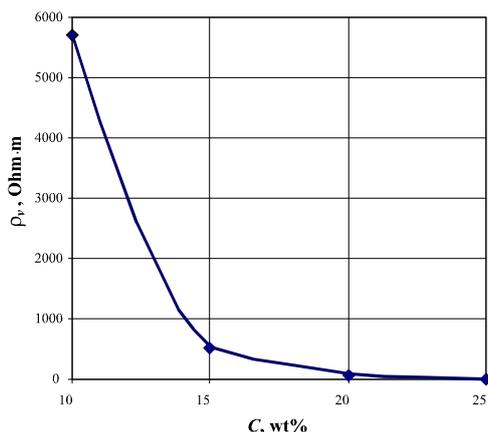


Рисунок 4 – зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ от содержания ТУ.

То есть, замена двойной композиции ЛПЭНП/ТУ с 20 вес.% ТУ на тройную композицию ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ и 0,3 вес.% УНТ позволяет снизить содержание ТУ на 5 вес.% при сохранении значения удельного сопротивления.

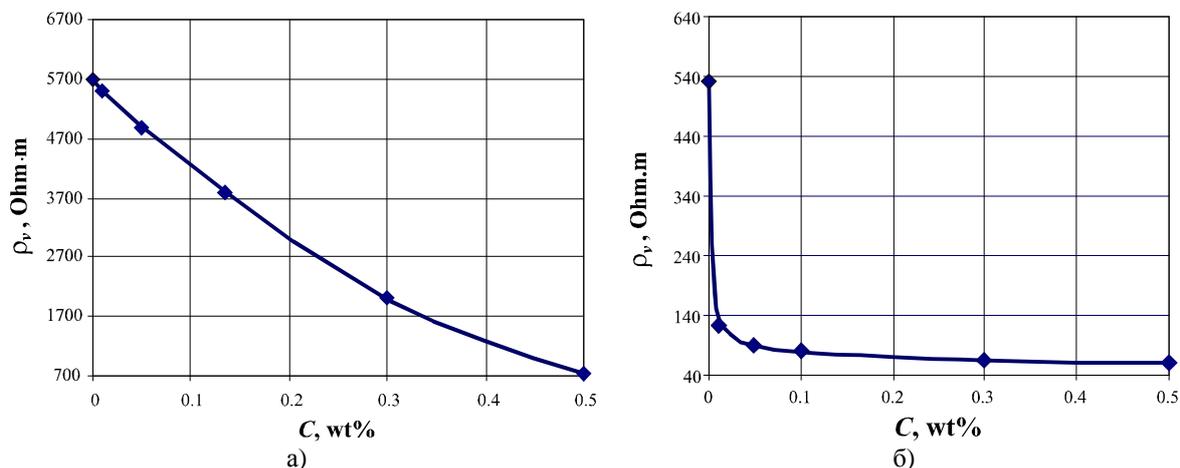


Рисунок 5 – а) зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ при 10 вес.% ТУ; б) зависимость  $\rho_v$  для композиций ЛПЭНП/ТУ/УНТ с 15 вес.% ТУ от содержания УНТ.

#### Список литературы

1. J.-F. Zou, Z.-Z. Yu, Y.-X. Pan, X.-P. Fang, Y.-C. Ou. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold. *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, 2002, Vol. 40, P. 954–963.
2. Y. Xi, A. Yamanaka, Y. Bin, M. Matsuo. Electrical properties of segregated ultra-high molecular weight polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, Vol.105, P. 2868–2876.
3. J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, G. Boiteux, G. Seytre, M. Pineri. Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept. *Polym. Eng. Sci.*, 2000, Vol. 40, P. 36–45.
4. J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 1999, Vol. 40, P. 5967–5971.

## О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*М.И. ГУКОВ, И.И. ШАНЕНКОВ, А.И. ЦИММЕРМАН*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Энергетический институт  
E-mail: [1q1@t-sk.ru](mailto:1q1@t-sk.ru)

## ON POSSIBILITY OF ULTRAFINE ALUMINUM NITRIDE SYNTHESIS BY PLASMA DYNAMIC METHOD

*M.I. GUKOV, I.I. SHANENKOV, A.I. TSIMMERMAN*

National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Power Engineering  
E-mail: [1q1@t-sk.ru](mailto:1q1@t-sk.ru)

*Annotation.* This paper presents the results on plasma dynamic synthesis of ultrafine aluminum nitride in system based on coaxial magnetoplasma accelerator. The synthesized product without additional preparation was studied by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy methods. It was found that the synthesized product has almost 50 mass percent of the necessary phase. The most of particles have hexagonal structure with average sizes equal to 100-150 nm, which were attributed to the phase of hexagonal AlN.

### Введение

Нитрид алюминия является перспективным материалом из-за его уникальных механических и физических свойств, таких как высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения (близкий к кремнию), малая диэлектрическая постоянная, высокое электрическое удельное сопротивление [1-2]. Благодаря этим свойствам, керамика на основе AlN уже привлекла значительное внимание, как компоненты производственного оборудования полупроводников, например, подложек и материалов для интегрированных схем высокой мощности.

Важной задачей является синтез ультрадисперсных порошков нитрида алюминия с достаточно высокой чистотой. Малый размер частиц облегчает процесс спекания порошка, а именно позволяет уменьшать температуру спекания. Широкому использованию нитрида алюминия, в значительной степени, мешают большие энергетические и временные затраты необходимые во многих методах его получения.

Данная работа посвящена вопросам синтеза ультрадисперсного порошка нитрида алюминия плазмодинамическим способом с использованием системы на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ), разработанного в лаборатории высокотемпературной сверхпроводимости ТПУ [3]. Получение AlN данным методом обладает рядом следующих преимуществ: высокая скорость протекания реакции (процесс занимает до 500 мкс), возможность варьирования энергетических параметров в широком диапазоне, высокая скорость охлаждения, низкие энергозатраты.

### Экспериментальная часть

Принципиально система для получения нитрида алюминия состоит из следующих элементов: емкостной накопитель энергии, КМПУ, рабочая камера, газовая система [4]. Емкостной накопитель энергии обладает следующими энергетическими параметрами: максимальное зарядное напряжения 5,0 кВ, а максимальная зарядная

емкость 28,8 мФ. КМПУ состоит из классического Z-пинч ускорителя с алюминиевыми электродами и внешней индуктивной системы, которая применяется для выравнивания электроэрозионного износа по длине ускорительного канала.

Динамический синтез происходит в скачке уплотнения головной ударной волны, в который поступает эродированный материал и встречно диффундирует газ окружающей атмосферы. Формирование кристаллической структуры и диспергирование синтезированного материала происходит при его распылении с границы ударной волны. Высокая скорость охлаждения, порядка  $10^6$  К/с, осуществляется за счет взаимодействия синтезированного материала с атмосферой.

Установлено, что использование твердого азотсодержащего прекурсора (меламин), закладываемого в канал формирования плазменной структуры (КФПС), позволяет увеличить выход необходимых фаз в различных системах, где необходимо синтезировать соединения на основе азота [5,6]. Исходными параметрами для реализации плазмодинамического синтеза ультрадисперсного порошка нитрида алюминия были: центральный электрод с наконечником из алюминия, в который засыпался порошковый меламин; ускорительный канал был выполнен из алюминия; в предварительно вакуумированную камеру-реактор был закачен азот под давлением 1 атм.; зарядное напряжение составило 1,8 кВ, а зарядная емкость 14.4 мФ. Вскрытие камеры-реактора и сбор порошка производился через час после выстрела при полном осаждении взвешенных частиц на стенки камеры. Это время является временем пассивации порошка в атмосфере азота.

Полученный описанным выше способом продукт без предварительной подготовки анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000) и просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM12).

### **Результаты и обсуждения**

Данные рентгеновской дифрактометрии (XRD-картина и результаты обработки) представлены на рисунке 1. Расшифровка полученной дифрактограммы осуществлялась с использованием программного обеспечения PowderCell 2.4 с использование баз структурных данных PDF4+. В составе продукта были идентифицированы следующие кристаллические фазы: AlN, Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. Наличие меламин C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub> полученном образце объясняется тем, что из-за его диэлектрических свойств произошло неполное разложение в процессе горения разряда и часть прекурсора осталась в КФПС и, вероятно, могла попасть в камеру-реактор «на хвосте» импульса. Также с помощью данного программного обеспечения было подсчитано процентное содержание всех кристаллических фаз в полученном порошке: AlN – 49,3 %, Al – 36,5 %, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> – 12,2 % и C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – 2 %.

Синтез гексагонального нитрида алюминия в данной системе подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены светлопольные и темнопольные снимки образца, а также дифракционная картина полученного порошка. Из рисунка видно, что размер частиц в порошке варьируется от 100 до 150 нм. Большинство частиц имеет гексагональную структуру. Расшифровка картины электронной дифракции позволила подтвердить результаты рентгеновского анализа, найдены следы рефлексов, отвечающих основным фазам, содержащимся в продукте. Смещением апертурной диафрагмы в область рефлекса нитрида алюминия в направлении [100] получены темнопольные изображения продукта синтеза. Отмечается яркое свечение гексагональных частиц, характерных для

нитрида алюминия, что также подтверждает возможность получения данной фазы предложенным плазодинамическим методом.

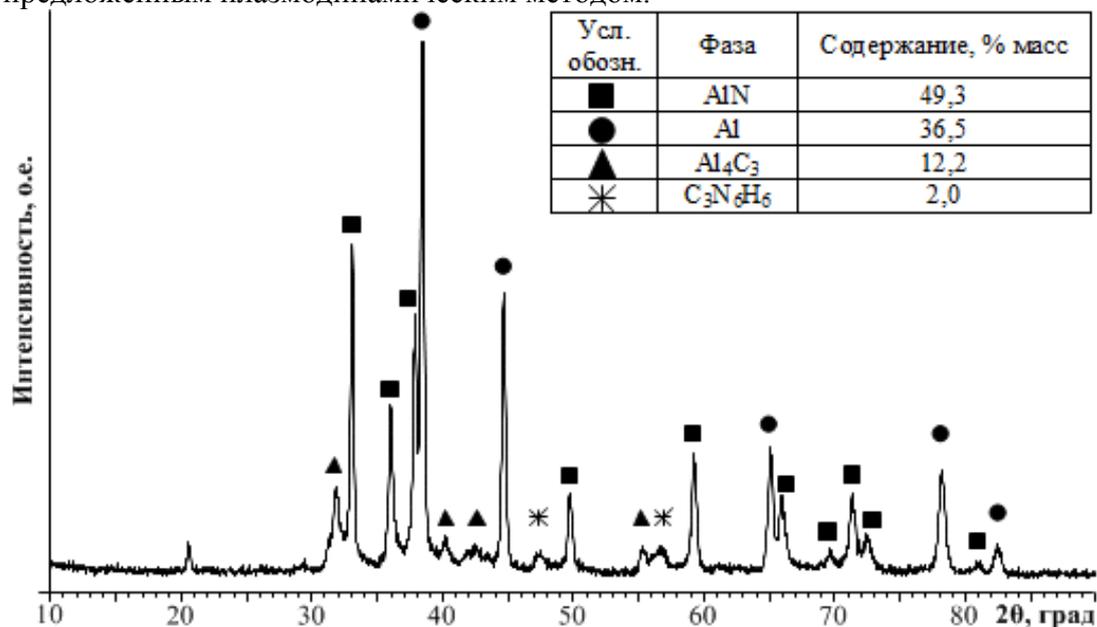


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма синтезированного порошка

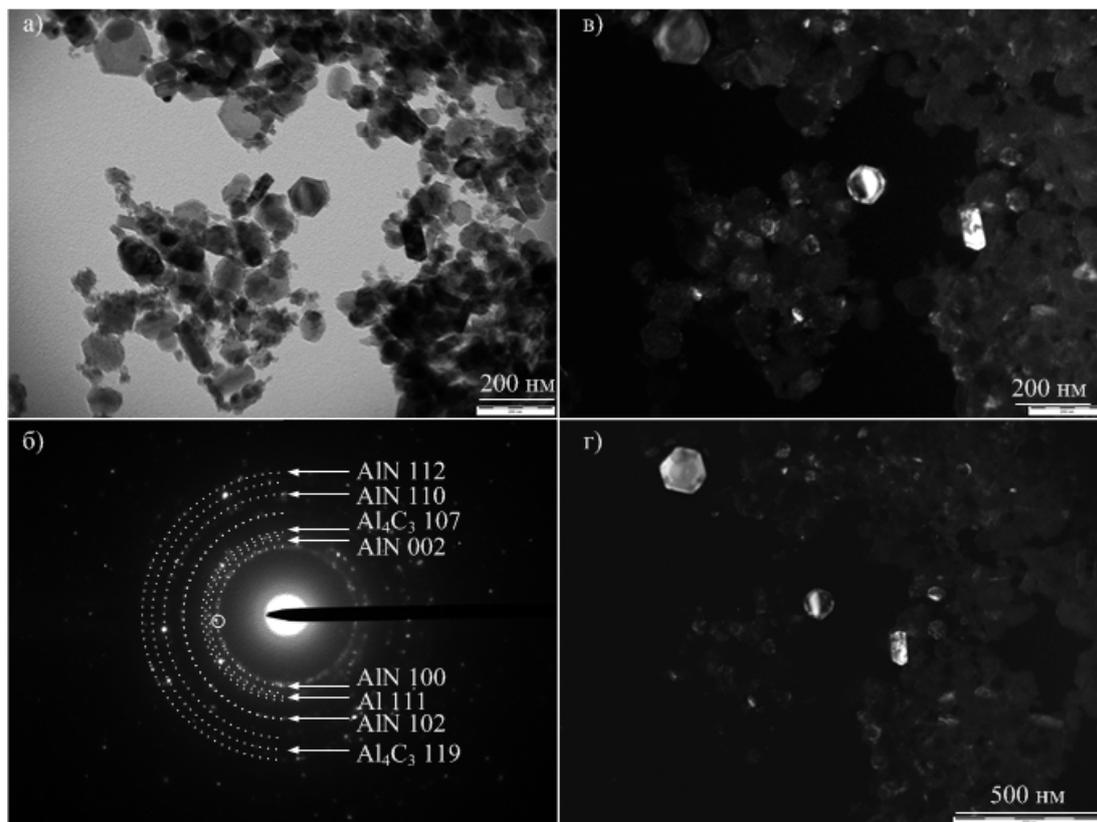


Рисунок 2 – ТЕМ-снимки продукта: а) светлопольный снимок; б) дифракционная картина; в) темнопольный снимок с масштабом 200 нм; г) темнопольный снимок с масштабом 500 нм

### **Заключение**

В работе была показана возможность получения ультрадисперсного порошка нитрида алюминия плазмодинамическим методом в системе, основанной на использовании КМПУ. Установлено, что процентное содержание кристаллической фазы AlN в конечном продукте составляет около 50 %, а частицы, характерные для данной фазы, в полученном порошке имеют гексагональное строение и средние размеры от 100 до 150 нм. В дальнейшем планируется оптимизировать режимные параметры процесса синтеза и, тем самым, повысить выход нитрида алюминия одновременно с уменьшением количества примесных фаз.

### **Список литературы**

1. Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R. O., Vandersande J. W. The intrinsic thermal conductivity of AlN // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – № 48. – P. 641–647.
2. L.M. Sheppard, Aluminum nitride: a versatile but challenging material, Am. Ceram. Bull. 69 (11) (1990) 1801–1803.
3. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Оpubл. [10.02.2014](#), Бюл. № 4. – 6 с.
4. Pak A. Y., Sivkov A. A., Shanenkov I. I., Rakhmatullin I. A., Shatrova K. N. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015 – Vol. 48. – p. 51-55.
5. Shanenkov I. I., Sivkov A. A., Pak A. Y., Kolganova Y. L. Effect of Gaseous Medium Pressure on Plasmadynamic Synthesis Product in the C-N System with Melamine // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 1040. - p. 813-818.
6. Sivkov A. A., Pak A. Y., Shanenkov I. I., Kolganova Y. L., Prosvirin I. V. Effect of Energy on Plasmodynamic Synthesis Product in the Carbon- Nitrogen System // Advanced Materials Research. - 2014 - №. 880. - p. 36-41.

## **NICKEL CONTAINING NANOPOWDERS AS HIGHLY DISPERSED PIGMENTS FOR CERAMIC DYES**

*A.I. CHEREPANOVA*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [ai\\_cherepanova@mail.ru](mailto:ai_cherepanova@mail.ru)

## **НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОРОШКИ В КАЧЕСТВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК**

*А.И. ЧЕРЕПАНОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

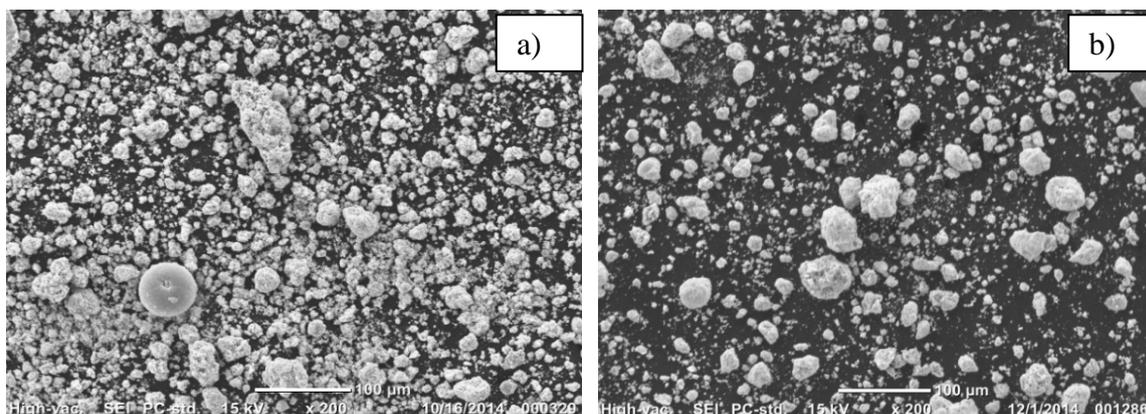
E-mail: [ai\\_cherepanova@mail.ru](mailto:ai_cherepanova@mail.ru)

*Аннотация.* В данной работе рассмотрены нанопорошков никеля и нихрома, полученные методом электрического взрыва проводника. Сравнены микрофотографии данных образцов, их энергодисперсионные спектры, по которым сделан вывод о составе данных порошков и размере ча-

стиц. После смешивания данных порошков с бессвинцовой фриттой в различных соотношениях и обжига в различных средах были проанализированы цветовые характеристики и равномерность окраски полученных образцов.

**Introduction.** The prospective of using highly dispersed metal nanopowders as raw materials for ceramics production was already described in some scientific papers [1,2], although no investigation concerning the application of metallic nanopowders obtained via electric explosion of the conductor had been carried out because of the lack of studies carried out for this kind of material. In the current work the properties of metal nanopowders have been studied in case of their interaction with silicon glass-like materials. A comparable analysis of the products' properties has been made for the samples obtained via calcination in vacuum and open air.

While studying SEM pictures of Ni nanopowder with scaling in 200-300 times, it is possible to see the agglomerates of different shape and size. With more scaling up to 5500 times, the flocculent condition of the particles becomes obvious, that shows their tendency to agglomeration. While scaling the pictures up to 25000 times it has been shown that the size of some nanoparticles was less than 100 nm.



Picture 1 - SEM a) Ni b) NiCr

The energy-dispersive analysis had been used for determination of the element mass ratio in the nanopowder. For Ni nanopowder these numbers were described as follows: 85,26 % Ni 14,74% Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. XRD analysis also showed pure Ni and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the structure of the nanopowder.

The agglomerates in NiCr nanopowder are bigger than in Ni nanopowder. The average size of those equals is less than 100 nm, also the spherical shape of NiCr particles has been determined. The XRD has shown pure Cr, Ni and Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the structure of the nanomaterial. ZAF Method Standardless Quantitative Analysis determined element ratio, which is the following: O – 10,57%, Cr – 20,38 %, Ni – 69, 06 %.

While studying the interaction between the silicon melt and the nanopowders, the last ones were mixed with the frit in 5:95 ratio, molded by pressing into the tablets and cal-

minated at the temperature 940°C. The calcination speed was about 135°C/h. After reaching the target temperature, nanomaterial was to stay at 940°C for 2 minutes. During the calcination the both samples were melted.

Table 1 - The results of firing

Cipher and conditions of firing	The composition of the glaze	Character color	Firing temperature	$\lambda$ , nm	A sample of the painted surface
C16,vacuum	NiCr 5% + lead-free frit	Dark-grey RGB 30.8-43.3-25.9	920	551	
H9,vacuum	Ni 5% + lead-free frit	Grey RGB 31.9-38.2-29.9	920	561	
HB9,air	Ni 5% + lead-free frit	Brownish yellow RGB-44,7-39,5-15,8	940	586	
CB16,air	NiCr 5% + lead-free frit	Greyish brown RGB-44,4-43,8-11,8	940	580	

**Conclusion.** These samples depending on a type calcination had various coloring. For example, the tablets calcinated in an open air had more light and level dyeing of sand and swamp color. The dyeing of the material calcinated in vacuum was grey with black point inclusions. Thus we can conclude that this temperature (920 ° C) of calcination in vacuum promotes preservation of a part of powder, which looks like metal creating unusual shades of dyeing.

#### References

1. François Henry, Jacques Bouillard, Philippe Marchal, Alexis Vignes, Olivier Dufaud, Laurent Perrin. Exploring a new method to study the agglomeration of powders: Application to nanopowders Powder Technology 250 (2013) 13–20
2. Khabas T.A. Nanoporoshki metallov v tehnologii keramiki: uchebnoe posobie/ T.A. Khabas; Tomskii politehnicheskii universitet. – 2-e izd. – Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2009. – 230 s.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО АДсорбЕНТА В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

А.Ю. МОСОЛКОВ<sup>1</sup>, Т.П. ТОЛМАЧЁВА<sup>1</sup>, Д.В. МАРТЕМЬЯНОВ<sup>1</sup>,  
Е.А. ДЕНИСЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Томский государственный университет

E-mail: ornitolog99@gmail.com

## APPLICATION OF NANOSTRUCTURED ADSORBENT IN WATER PURIFICATION SYSTEMS

A.YU. MOSOLKOV, T.P. TOLMACHEVA, D.V. MARTEMIANOV, E.A. DENISENKO

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Tomsk State University

E-mail: ornitolog99@gmail.com

***Annotation.** It's Known that mineral sorbents are widely used in water purification from heavy-metal ions. Work has great relevance to find new methods which can help to remove heavy-metal ions from aqueous media. The aim of our work is to modify the surface of the slate stone by nanoparticles of aluminium oxyhydroxide using method of sol-gel process. Basing on conducted researches it was obtained physico-chemical and sorption characteristics of modified sorption material. It is concluded about increasing sorption capacity of the modified sample relative to the original sample.*

**Введение.** Одними из серьёзных химических загрязнителей гидросферы являются тяжёлые металлы, которые присутствуют в воде в ионной форме [1]. Содержащиеся в воде ионы тяжёлых металлов при попадании в организм человека могут неблагоприятным образом сказаться на его жизни и здоровье. Существуют различные способы очистки воды от ионов тяжёлых металлов, такие как: мембранный метод, химическая нейтрализация, ионный обмен, сорбция. Однако у каждого из представленных методов очистки имеются те, или иные недостатки. Подробнее остановимся на сорбционном способе очистки воды. Существующие сегодня сорбционные материалы, делятся на различные виды: минеральные, синтетические, комбинированные, модифицированные, наноструктурные и т. д. В силу низкой себестоимости особый интерес представляют природные минеральные сорбенты и технологии очистки воды с их использованием. Известно, что минеральные сорбенты имеют широкое применение при извлечении ионов тяжёлых металлов из водных сред. Имеет актуальность поиск новых минералов способных очищать воду от данных загрязнений и при том иметь низкую себестоимость. В различных работах для увеличения сорбционных свойств природных минералов используют модификацию их поверхности нановолокнами оксигидроксида алюминия [2]. Поэтому получение новых модифицированных сорбентов на минеральной основе, имеющих улучшенные сорбционные свойства и низкую себестоимость, с дальнейшим исследованием свойств данных материалов представляет большой интерес.

Целью работы является исследование физико-химических и сорбционных свойств сорбента на основе сланца модифицированного нановолокнами оксигидроксида алюминия (AlOOH), а также исходного минерала.

**Материалы и методы.** Исследования проводили по образцам минерала сланец (река Томь, г. Томск) с размером фракций менее 0,1 мм и 0,5-1 мм. Кроме этого осуществляли тестирование модифицированных образцов минерала сланец, с иммо-

билизованными на его поверхности нановолокнами оксигидроксида алюминия (образцы с размером зёрен менее 0,1 мкм и 0,5-1 мкм). Модификацию минерального носителя проводили с использованием золь-гель технологии, применяя алюминий пищевых марок.

С целью оценки морфологии модифицированной поверхности у исследуемых образцов сорбентов применяли метод просвечивающей электронной микроскопии. Для проведения исследований использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Япония) с системой пробоподготовки EM-09100IS Ion Slicer.

Величину площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) и значения удельного объема пор ( $P$ ) исследуемых образцов, определяли с использованием метода БЭТ, на анализаторе «СОРБТОМЕТР М».

Сорбционные исследования анализируемых образцов материалов проводили в статических условиях при перемешивании на магнитной мешалке, с извлечением из модельных растворов ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . Приготовление модельных растворов осуществляли на дистиллированной воде с применением государственных стандартных образцов состава растворов ионов железа и меди. В процессе эксперимента брали 0,5 г исследуемого сорбента, помещали его в стеклянный стакан объемом 100 см<sup>3</sup> и наливали в него 50 см<sup>3</sup> модельного раствора. Далее устанавливали стакан с содержимым на магнитную мешалку и проводили процесс перемешивания. Время перемешивания: 0,5, 1, 5, 15, 30, 60 и 150 минут. Начальные концентрации модельных растворов составляли:  $Fe^{3+}$  – 11,23 мг/дм<sup>3</sup>;  $Cu^{2+}$  – 5,1 мг/дм<sup>3</sup>. pH исходных растворов составляла:  $Fe^{3+}$  – 3,5;  $Cu^{2+}$  – 5. После процесса статической сорбции отделяли сорбент от раствора на бумажном фильтре «синяя лента», с дальнейшим определением фильтрата на содержание в нём ионов  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$ . Концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в модельном растворе определяли фотоколориметрически. Содержание ионов  $Cu^{2+}$  в растворах определяли с использованием метода инверсионной вольтамперометрии [3]. Объектами исследований являлись четыре образца: 1). Сланец (менее 0,1 мкм); 2). Сланец (0,5-1 мкм); 3). Сорбент, содержащий AlOOH в количестве 10,32 % масс. (менее 0,1 мкм); 4). Сорбент, содержащий AlOOH в количестве 10,32 % масс. (0,5-1 мкм).

**Результаты и их обсуждение.** Для изучения поверхности исследуемого образца модифицированного сорбционного материала применяли метод просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 1 представлен образец материала на основе минерала сланец, модифицированного нановолокнами оксигидроксида алюминия, при увеличении в 10 тысяч раз. На поверхности минерального носителя видны иммобилизованные нановолокна оксигидроксида алюминия с размером волокон 50-200 нм в длину и в ширину 2 нм.

1039460



Рисунок 1 – Электронная микрофотография образца сорбционного материала на основе минерала сланец с нановолокнами оксигидроксида алюминия (увеличение в 10 тысяч раз)

В таблице представлены некоторые физико-химические параметры исследуемого образца микробиологического адсорбента: содержание  $AlOOH$ , величина удельной поверхности и удельный объем пор.

Таблица – Количество активного компонента, величина удельной поверхности, значение удельного объема пор

Образец	Содержание $AlOOH$ , % масс.	$S_{уд}$ , $m^2/g$	$P$ , $cm^3/g$
Сланец (менее 0,1 мм)	0	10,44	0,003
Сланец (0,5-1 мм)		4,52	0,002
Сорбент (менее 0,1 мм)	10,32	37,2	0,005
Сорбент (0,5-1 мм)		23,14	0,003

Из таблицы видно, что исследуемые материалы с наибольшим фракционным составом имеют более низкие значения по удельной поверхности и удельному объёму пор. Модификация минеральных сорбентов оксигидроксидом алюминия в количестве 10,32 % масс., приводит к увеличению значений по удельной поверхности и удельному объёму пор.

На рисунке 2 представлены сорбционные свойства исследуемых образцов материалов в условиях статики, при извлечении из модельного раствора ионов  $Fe^{3+}$ .

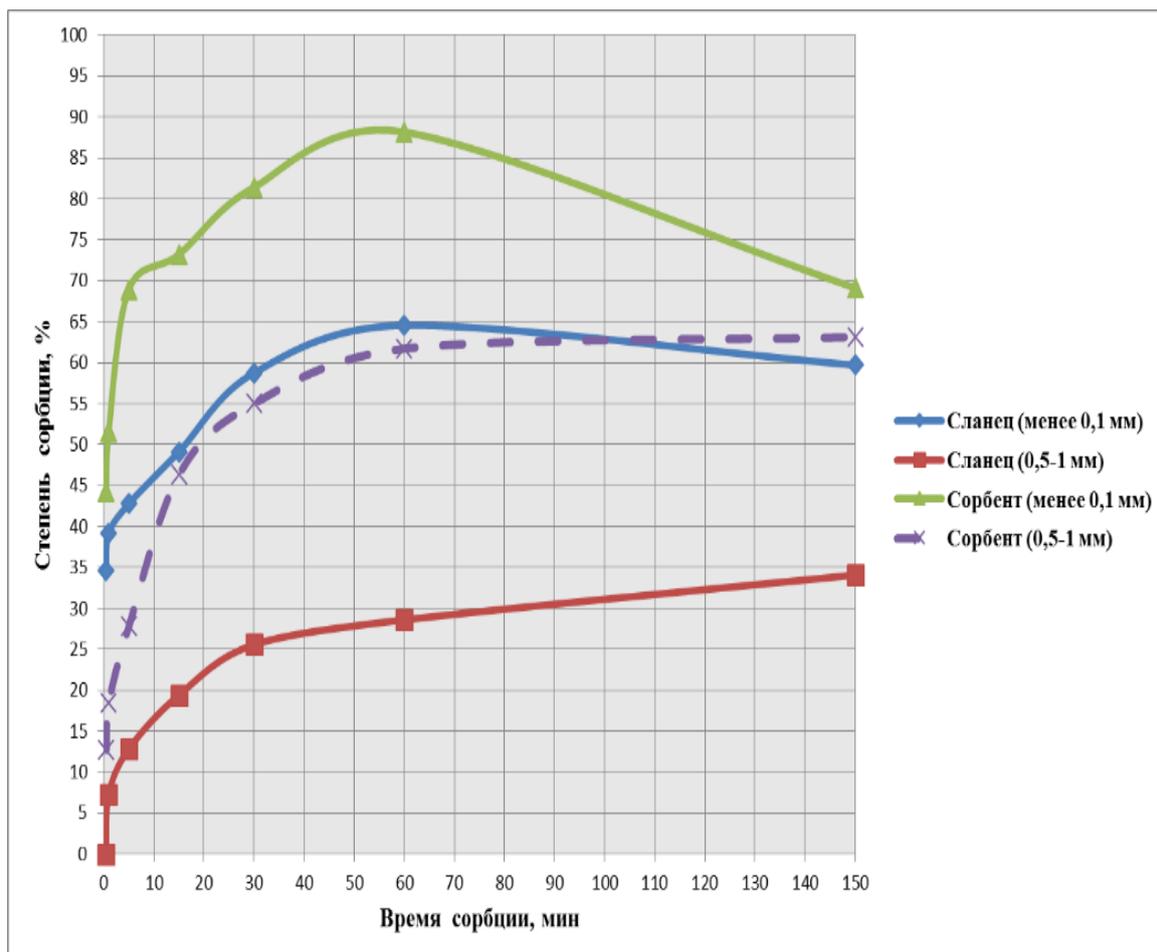


Рисунок 2 – Сорбционные свойства образцов минерала сланец и образцов модифицированного сорбента на его основе при извлечении ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора

Из рисунка 2 видно, что у модифицированных образцов материалов наблюдается лучшая сорбционная способность при извлечении ионов  $Fe^{3+}$  из модельного раствора, по сравнению с исходными образцами. У материалов с меньшим размером гранул сорбционные свойства выше, чем у крупной фракции сорбентов. У исследуемых образцов с размером частиц менее 0,1 мм, после 60 минут процесса перемешивания наблюдается небольшое понижение сорбционных свойств. Это можно объяснить кислотной средой исходного раствора (рН – 3,5), так как государственный стандартный образец состава ионов железа готовится на азотной кислоте. При длительном времени контакта с кислотной средой, железо, содержащееся в образце сланца, растворяется с выделением в раствор, что влечёт понижение степени очистки воды.

На рисунке 3 представлены сорбционные свойства исследуемых образцов материалов в условиях процесса статической сорбции, при извлечении из модельного раствора ионов  $Cu^{2+}$ .

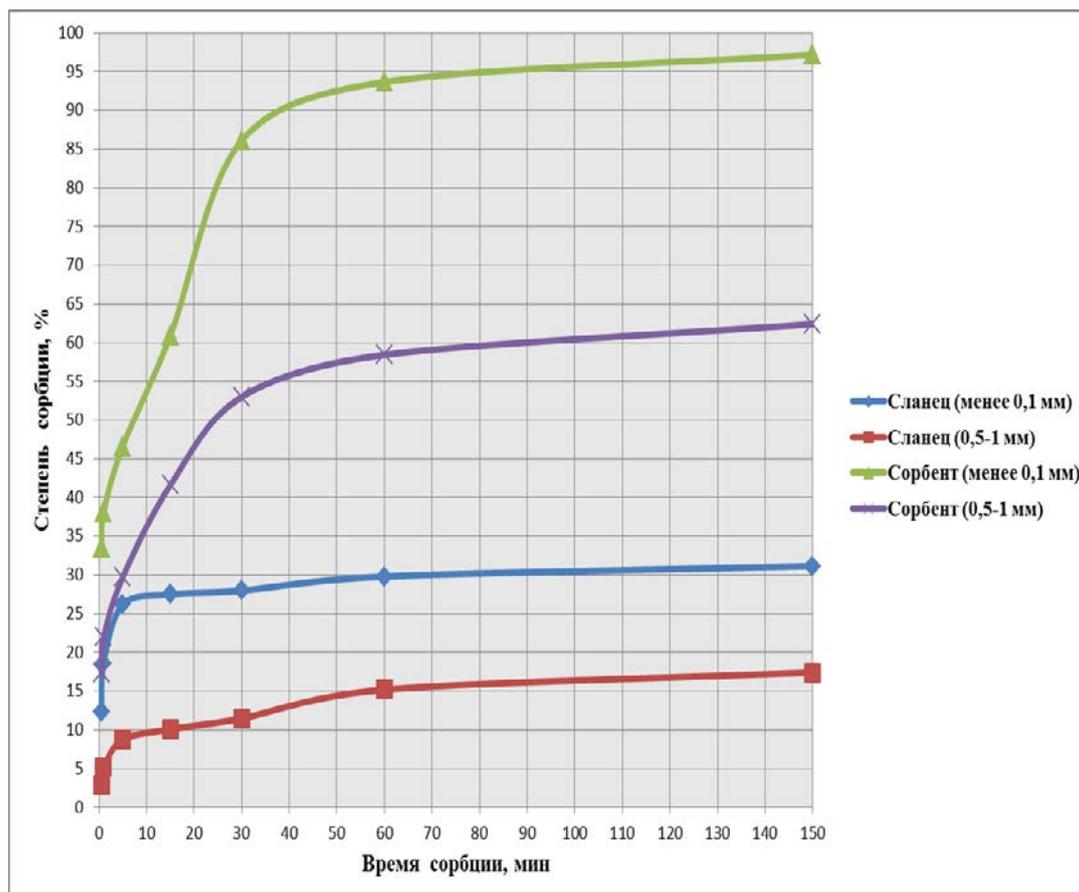


Рисунок 3 – Сорбционные свойства образцов минерала сланец и образцов модифицированного сорбента на его основе при извлечении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из модельного раствора

Из рисунка 3 видно, что образцы модифицированных сорбентов значительно эффективнее очищают модельный раствор от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . А крупная фракция материалов (0,5-1 мм) показывает более низкие сорбционные свойства.

**Выводы.** На основании проведённых исследований определены размеры нановолокон оксигидроксида алюминия иммобилизованных на поверхности минерального носителя: длина – 50-200 нм; ширина – 2 нм. После процесса модификации образцов минерала сланец, у него увеличиваются значения удельной поверхности и удельного объёма пор. В процессе сорбционных исследований определены улучшенные свойства образцов модифицированного сорбента, по отношению к исходным материалам, при извлечении из модельных растворов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . По проведённым исследованиям сделан вывод о возможности эффективного использования полученного модифицированного сорбционного материала на минеральной основе в различных системах очистки воды.

### Список литературы

1. Бугаев А. М., Гуруев М. А., Магомедбеков У. Г., Осипова Н. Ф., Магомедрасулова Х. М., Магомедова А. Д., Мухучев А. А. Тяжёлые металлы в речных водах Дагестана // Вестник ДНЦ РАН. - 2006. - № 26. - С. 43-50.

2. Мартемьянов Д. В., Галанов А. И., Юрмазова Т. А. Определение сорбционных характеристик различных минералов при извлечении ионов  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Ni^{2+}$  из водных сред // Фундаментальные исследования. - 2013. - № 8 (часть 3). - С. 666-670.
3. Измерение массовой концентрации химических веществ методом инверсионной вольтамперометрии: Сборник методических указаний / Под ред. В. Б. Скачкова. - М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. - 271 с.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННОГО АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ FE-TI**

*Р.Ш. ХИСАМУТДИНОВ, Ю.В. МЯЧИН*

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет  
email: rien@mail.ru

### **RESEARCH STRUCTURE, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED ANTI-FRICTION MATERIAL OF FE-TI SYSTEM**

*R.S. KHISAMUTDINOV, Y.V. MYACHIN*

National Research Tomsk Polytechnic University  
email: rien@mail.ru

*Annatation. In this article are presented results of research of structure and physicomechanical properties of the sintered material of Fe-Ti system. It is shown that this material possesses high tribotechnical characteristic on comparisons with sintered iron free. In the conclusion are offered parameters of receiving this material with high physicomechanical properties.*

#### **Введение**

Основные требования, предъявляемые к материалам антифрикционного назначения – это достаточно низкий коэффициент трения, достаточная высокая износостойкость и нагрузочная способность [1]. В наши дни ведется множество разработок антифрикционных материалов, и каждая отрасль машиностроения задает все новые требования к этим материалам. На данный момент не существует материала, который подошел бы для всех областей машиностроения, конкретный уровень механических и триботехнических характеристик материала определяет сферу его применения.

Целью данной работы является изучение структуры и физико-механических характеристик нового спеченного антифрикционного материала из смеси железа и титана и предложение рекомендаций по выбору наиболее оптимальных параметров его изготовления.

#### **Материалы и методики исследований**

В работе использовали спеченный материал состава Fe:Ti = 95:5 % (масс.), Для приготовления шихты использовали железный порошок ПЖ 4.160.26 ГОСТ 9849-86. Титан вводился в шихту в виде ферротитана [2] марки FeTi70-3 ГОСТ

4761-91, после размола и классификации. Формование производили методом холодного двухстороннего прессования на разрывной машине Р-20 при давлении 400, 600 и 800 МПа. Спекание проводили в вакуумной электрической печи сопротивления. Температура спекания составляла 1250°C, 1300°C, 1400°C, 1450°C, время выдержки – 1, 2 и 4 часа. Измерения микротвердости и модуля упругости проводили на полированной поверхности образца с помощью системы Nano Indenter G200/XP (ISO 14577).

Триботехнические характеристики измерялись на двух приборах: высокотемпературном трибометре ТНТ-S-AX0000, методика тестирования соответствует ASTM G99 и DIN 50324 и трехмерном бесконтактном профилометре.

### Обсуждение результатов

Изменение микротвердости и модуля упругости от давления прессования. На рисунке 1 представлены зависимости модуля упругости (а) и микротвердости (б) от давления прессования образца. При значениях давления 400-600 МПа виден небольшой рост модуля упругости, при дальнейшем увеличении давления прессования его значение практически не меняется, поэтому, мы можем уменьшить потери связанные с затратами на прессование и использовать меньшее давление, без потери механических характеристик.

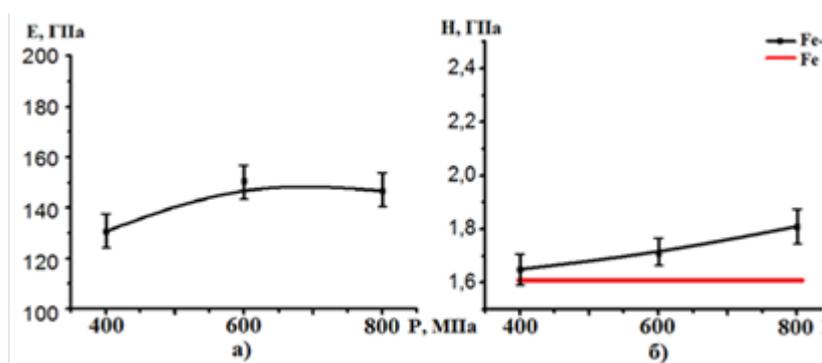


Рисунок 1 - Зависимость а - модуля упругости; б - микротвердости от давления прессования

Изменение микротвердости и модуля упругости от температуры спекания. На рисунках 2 представлены зависимости модуля упругости (а) и микротвердости (б) от температуры спекания образца. Из данных рисунков видно, что при увеличении

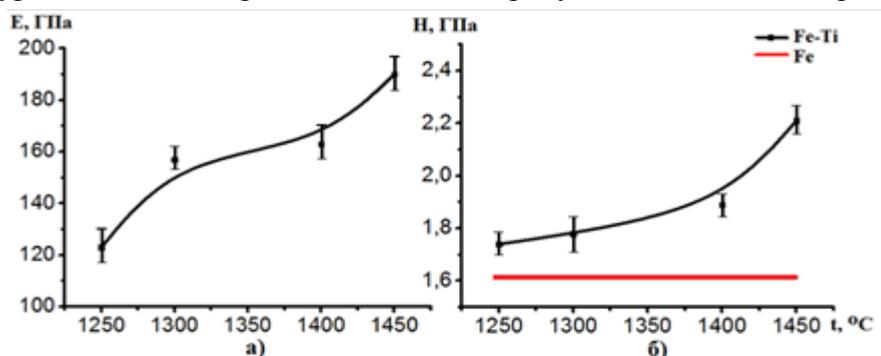


Рисунок 2 - Зависимость модуля упругости (а), микротвердости (б) от температуры спекания

температуры спекания модуль упругости и микротвердость возрастают. При температурах 1300-1400<sup>0</sup>С (Рисунок 2, а) модуль упругости изменяется слабо. В этом интервале начинают протекать процессы диффузии и рекристаллизации, однако при данной температуре эти процессы малоактивны. При температуре выше 1400<sup>0</sup>С процесс спекания вступает в активную стадию.

На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента трения (а) и величина износа (б) материала от температуры спекания при разных скоростях вращения, при этом нагрузка была постоянной ( $P = const = 10\text{Н}$ ). Во всех случаях можно заметить понижения коэффициента трения при температуре спекания 1250<sup>0</sup>С.

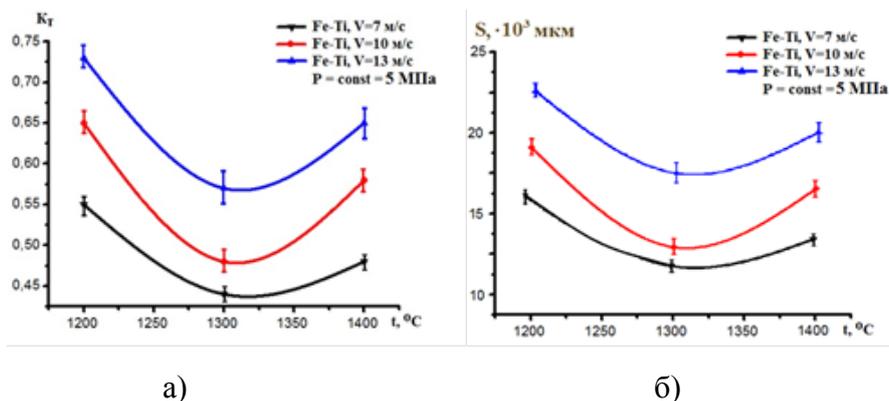


Рисунок 3 - Графики зависимостей коэффициента трения (а) и величины износа (б) от температуры спекания при разных скоростях трения

При температуре спекания 1200<sup>0</sup>С, частицы ферротитана находятся в материале в твердом виде (Рисунок 4,а), при повышении температуры до 1300 °С (Рисунок 4,б) частицы ферротитана начинают частично растворяться. Согласно [3] при данной температуре растекание жидкой фазы тормозится, а на границах титан-ферротитан появляются множество интерметаллидных соединений  $\text{TiFe}$  и  $\text{TiFe}_2$ . В материале возникают множество элементов с повышенной твердостью, образуется структура соответствующая принципу Шарпи, которая увеличивает триботехнические характеристики материала [4]. При температуре 1400<sup>0</sup>С (Рисунок 4, в) ферротитан полностью растворяется, концентрация интерметаллидов уменьшается, как следствие, растет коэффициент трения.



Рисунок 4 - Структуры спеченных образцов из смеси железа и титана, изготовленных при следующих температурах: а) 1200 °С; б) 1300 °С, в) 1400 °С

Сравнивая триботехнические характеристики полученного образца и пористого железа, изготовленного при таких же условиях, при разных скоростях скольжения и нагрузках (Рисунок 5 и 6), можно сказать, что смесь железо-титан с увели-

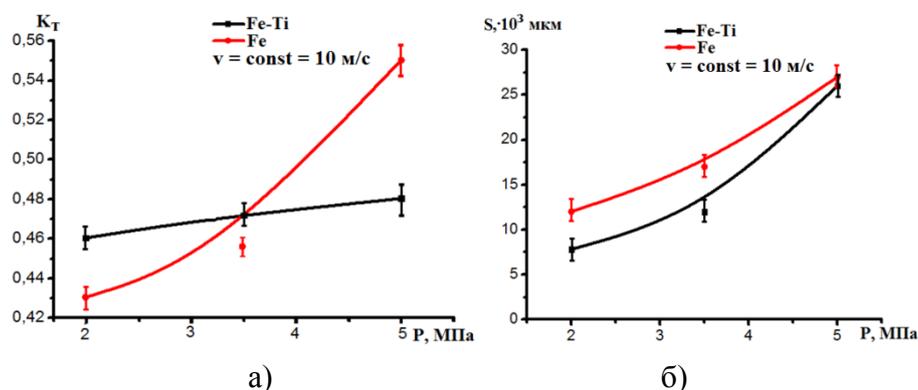


Рисунок 5 – Зависимости коэффициента трения (а), величины износа (б) от нагрузки при постоянной скорости и зависимости для композиции железо-титан и пористого железа

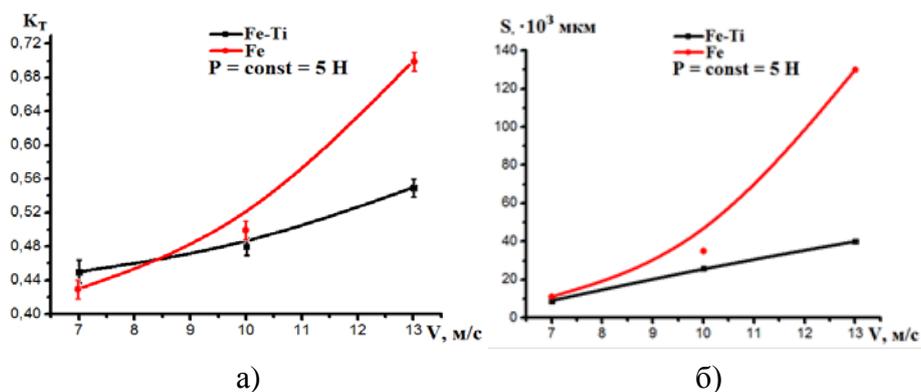


Рисунок 6 – Зависимости коэффициента трения (а), величины износа (б) от нагрузки при постоянной скорости и зависимости для композиции железо-титан и пористого железа

чением нагрузки сохраняет коэффициент трения по сравнению с пористым железом. Также данная композиция имеет больше сопротивление износу.

#### Выводы:

1. Давление прессования является наиболее значимым параметром при формировании пористости. Меняя давление прессования от 400 до 800 МПа пористость уменьшается с 32 до 24%;
2. Наибольшее влияние на механические и триботехнические характеристики оказывает температура спекания. Изменение температуры от 1250 до 1450°C приводит к увеличению микротвердости от 1,7 до 2,2 ГПа, а модуль упругости увеличивается от 120 до 190 ГПа;
3. На всех графиках по триботехническим испытаниям получены кривые с экстремумом, таким образом можно выбрать наиболее оптимальную температуру спекания для получения высоких значений коэффициента трения и износостойкости, которая соответствует 1300°C;

4. Продолжительность спекания незначительно влияет на физико-механические свойства материала, в связи с этим экономически целесообразно выбирать время от 1 до 2 часов;

Таким образом, мы можем выбрать наиболее оптимальный режим изготовления материала, при котором материал будет обладать высокими механическими и триботехническими свойствами при сохранении достаточного уровня остаточной пористости: давление прессования = 600 МПа; температура спекания = 1300°C; время спекания = 1-2 ч;

При данных условиях изготовления материал обладает следующими физико-механическими характеристиками: пористость = 26%; плотность = 5.9 г/см<sup>3</sup>; модуль упругости = 150 ГПа; микротвердость = 1,7 ГПа. В исследованных интервалах нагрузок и скоростей скольжения коэффициент трения данного материала находится в пределах от 0,43 до 0,55. По сравнению с пористым железом данная композиция из смеси железа и титана может эффективно работать при более высоких скоростях скольжения и нагрузках.

#### Список литературы

1. Металлы и сплавы : справочник / В. К. Афонин, Б. С. Ермаков, Е. Л. Лебедев и др; под ред. Ю. П. Солнцева. - СПб. : Проффессионал, 2006. -с.779;
2. Матренин С.В., Слосман А.И., Мячин Ю.В. Электроразрядное спекание железо-титанового антифрикционного сплава. //Известия Томского политехнического университета, 2005. - т.308 - № 4. - с. 74-77;
3. Кивало Л.И., Григоренко Н.Ф., Скороход В.В. Контактное взаимодействие между жидкой и твердой фазами в дисперсной системе титан-железо // Пор. мет. 1988.-№9.- с. 25-28;
4. Бабец Н. В. Композиционные пористые материалы на основе железа и их применение в узлах трения / Н. В. Бабец, Б. Н. Васильев, М. А. Исламов //Молодой ученный. -2011. - №5. Т.1. - с.54-56.

### ВЛИЯНИЕ MgO НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO

*С.П. БУЯКОВА<sup>1</sup>, А.А. ГЕРБЕР<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [nastya.gerber91@mail.ru](mailto:nastya.gerber91@mail.ru)

### INFLUENCE OF MGO ON A STRUCTURAL AND PHASE CONDITION OF CERAMIC COMPOSITES OF MEDICAL PURPOSE OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*S.P. BUYKOVA<sup>1</sup>, A.A. GERBER<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Tomsk polytechnic university; <sup>2</sup>Institute of strength physics and material science SB RAS

E-mail: [nastya.gerber91@mail.ru](mailto:nastya.gerber91@mail.ru)

**Annatation.** It have been studied properties of the ceramics with different contents MgO. Is studied influence of an additive of MGO on porosity and mechanical properties of composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO. It

was show that the increase in quantity of MgO is followed by increase in volume of a pore space in composites.

**Keywords:** corundum, porosity, microstructure, compression strength.

**Введение.** В настоящее время среди биологически инертных материалов наибольшее распространение благодаря высокой химической стабильности, механической прочности, твердости и износостойкости получила керамика на основе оксида алюминия. Такие материалы в условиях длительного пребывания в организме человека сохраняют биохимические свойства, что способствует безреакционному вживлению и длительной эксплуатации, а также делает ее наиболее перспективной для применения в качестве костных имплантатов [1].

Цель работы – изучение влияния концентрации вводимого в спекаемую смесь оксида магния в количестве до 10 вес.% на пористость, усадку, характеристики микроструктуры и механические свойства спеченного материала.

**Материалы и методика исследований.** В качестве материалов для исследований был взят порошок окиси алюминия – глинозем марки ГОО, полученный методом кальцинацией гидроксида алюминия, и высокодисперсный порошок оксида магния, полученный методом обжига магнезита.

На основе исходных порошков были получены образцы керамики системы  $Al_2O_3$ –MgO с соотношением компонентов (до 10 вес.% MgO) соответственно.

Смеси готовили при механической обработке в барабанной мельнице в течение 25 часов.

Получение образцов керамики производилось методом порошковой технологии и заключалось в прессовании порошков и последующем спекании прессовок. Исходные порошки указанных оксидов прессовали в стальной пресс форме при давлении 13 Мпа. Образцы изготавливали в виде цилиндров. Спекание прессовок осуществлялось на воздухе при температуре 1600°C с продолжительностью изотермической выдержки в течение часа.

Измерения среднего размера пор оценивались по микрофотографиям методом случайных секущих. По полученным данным строились распределения пор по размерам в виде гистограмм, зависимости среднего размера пор от пористости, определялись средние размеры пор.

Механические испытания на сжатие образцов керамики осуществляли на испытательной установке «DEVOTRANS» с постоянной скоростью нагружения 10 мм/сек. На основании полученных данных строилась зависимость предела прочности на сжатие от пористости.

**Результаты и обсуждение.** На рис.1 представлены снимки структуры порошка  $Al_2O_3$  (а), снимок структуры порошка MgO (б) и распределение частиц по размерам в порошке (в, г) соответственно. Исходные порошки оксида алюминия и оксида магния состоят из агломератов пенообразной формы. Частицы порошка  $Al_2O_3$  имеют широкое распределение по размерам (0-320 мкм), частицы порошка MgO – узкое распределение (0-40 мкм).

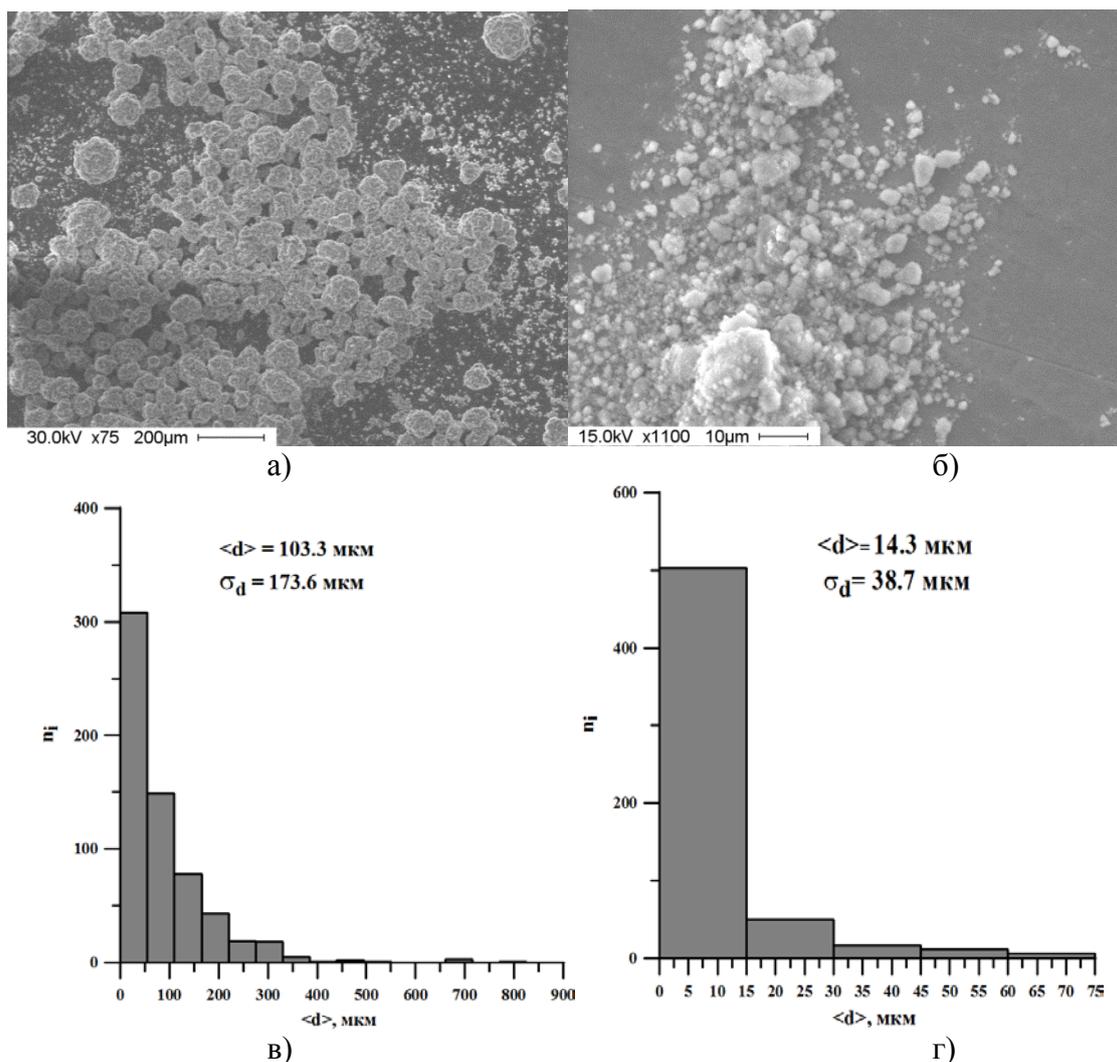


Рисунок 1 - РЭМ изображения структуры порошка: а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б)  $\text{MgO}$ ; в) распределение частиц по размерам в порошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; г) распределение частиц по размерам в порошке  $\text{MgO}$

Исследования показали, что для распределения частиц по размерам в порошках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  характерна унимодальность, при этом средний размер частиц составляет для оксида алюминия 103,3 мкм, для оксида магния 14,3 мкм.

На рис. 2 представлены снимки структуры спеченной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  при минимальном содержании  $\text{MgO}$  (а), максимальном содержании  $\text{MgO}$  (б), распределение пор по размерам (в, г) соответственно.

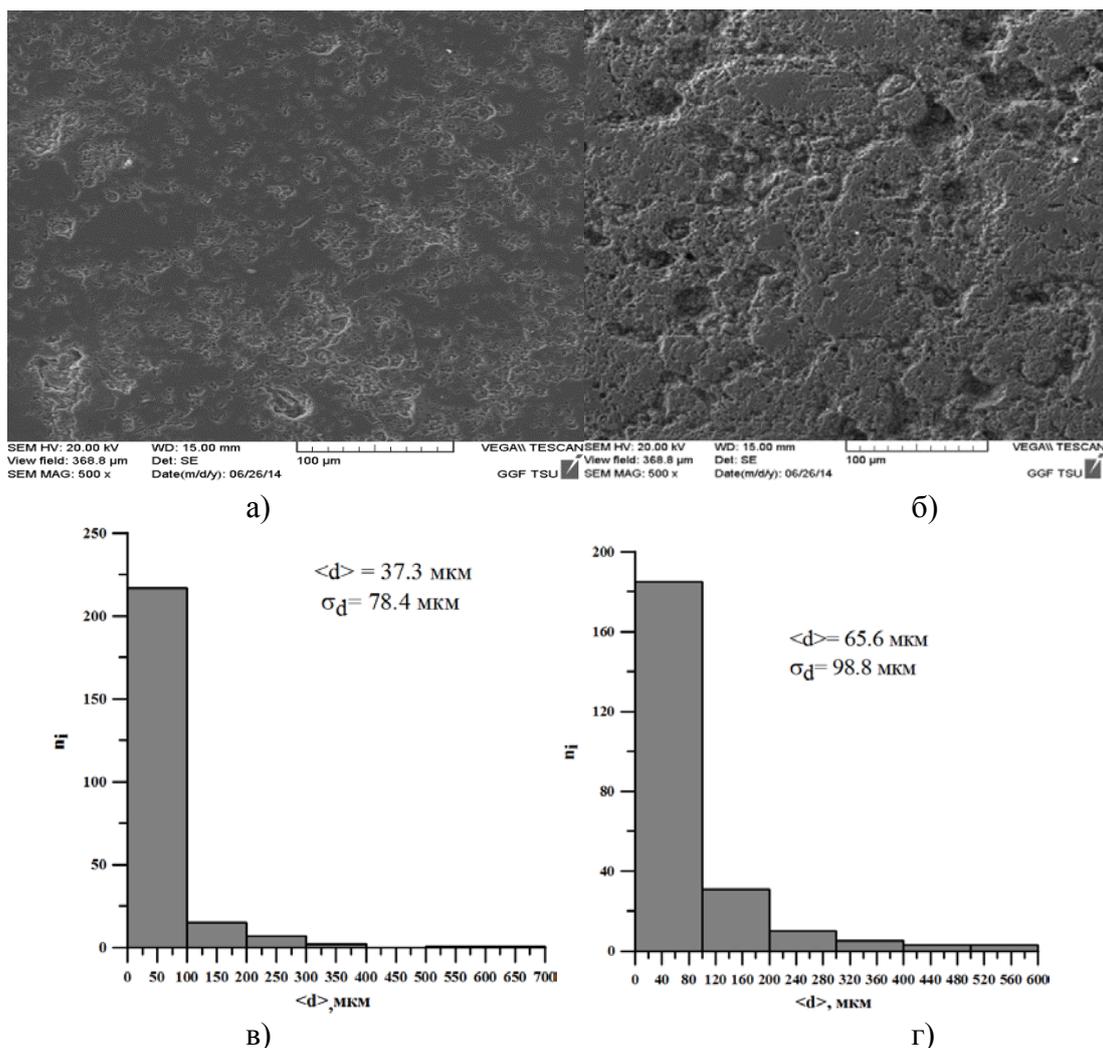


Рисунок 2 – РЭМ изображения структуры полированной поверхности керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ : а) с добавкой 0.5%  $\text{MgO}$ ; б) с добавкой 10%  $\text{MgO}$ ; в) распределение пор по размерам в керамике  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  (0.5%  $\text{MgO}$ ); распределение пор по размерам в керамике  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  (10%  $\text{MgO}$ )

Поровая структура образца с содержанием 10%  $\text{MgO}$  представляет собой систему непрерывных каналообразующих пор неупорядоченной формы (рис. 2 б).

В отличие от керамики с 10%  $\text{MgO}$ , поровая структура образцов керамики с 0.5 %  $\text{MgO}$  представлена, в основном, изолированными порами случайной формы и совокупностями сообщающихся пор (рис. 2 а).

Из рис. 2 (в, г) видно, что в обоих типах керамики присутствует унимодалное распределение пор по размерам.

На рис. 3 представлена зависимость значений пористости от содержания оксида магния. Видно, что поровое пространство в керамике увеличивается с увеличением количества порошка оксида магния. По-видимому, это связано с тем, что добавка  $\text{MgO}$  до 10% способствует созданию наиболее равномерно спрессованной заготовке.

На рис. 4 представлена зависимость среднего размера пор от концентрации порошка оксида магния. При увеличении содержания  $\text{MgO}$  возрастает средний раз-

мер пор от 37,3 мкм до 65,6 мкм. С повышением температуры спекания возрастает давление паров (в результате спекания или диссоциации спекающегося материала), поэтому может возрастать пористость керамики.

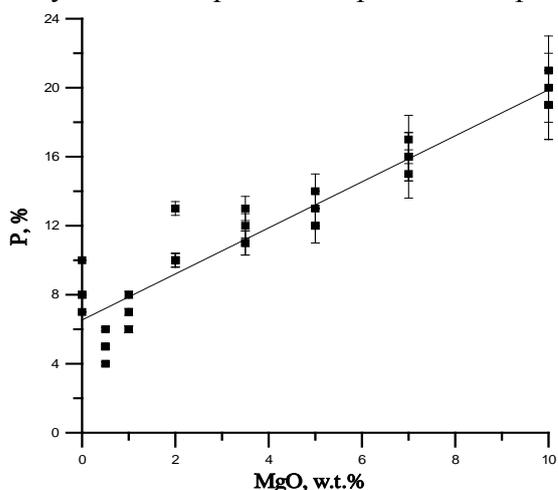


Рисунок 3 – Зависимость пористости от содержания MgO

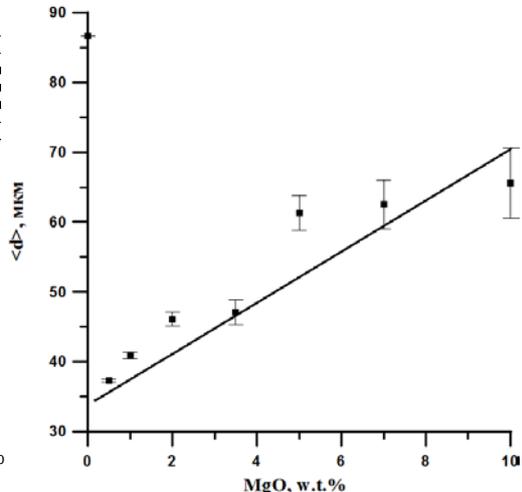


Рисунок 4 – Зависимость среднего размера пор от содержания MgO

Из рис. 4 наблюдаем увеличение среднего размера пор, это свидетельствует о том, что в процессе спекания происходит достаточная усадка материала, приводящая к уплотнению и достижению максимальной плотности.

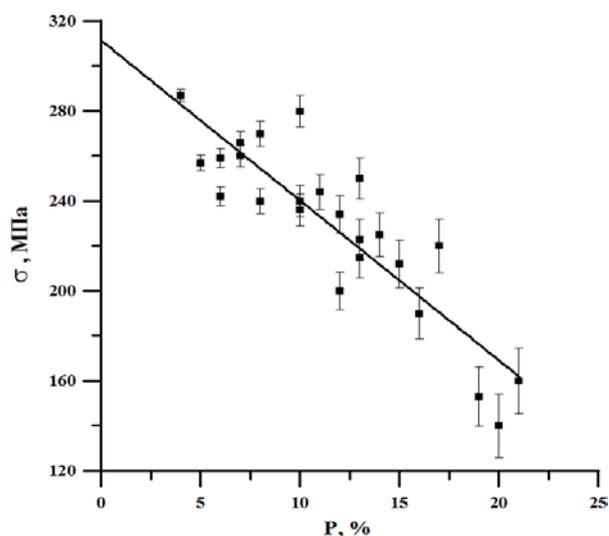


Рисунок 5 – Зависимость предела прочности на сжатие от пористости.

### Выводы

1. Изучено влияние добавок MgO на открытую пористость и механические свойства композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ . Показано, что увеличение количества MgO сопровождается увеличением объема порового пространства в композитах.

2. В исследованной керамике распределение пор имеет унимодальное распределение пор по размерам. При добавлении 0.5% MgO средний размер пор составляет  $\langle d \rangle = 37.3$  мкм, а при добавлении 10% MgO -  $\langle d \rangle = 65.6$  мкм.
3. Обнаружено, что при увеличении концентрации MgO в смеси наблюдается резкое изменение прочностных характеристик, которые тем меньше, чем больше пористость.
4. Установлено, что наиболее приемлемым с точки зрения изготовления керамики для зубных имплантатов с высоким уровнем свойств является добавление 0.5% MgO, где прочность на сжатие  $\delta = 262$  МПа, а пористость  $P = 5\%$ .

#### **Список литературы**

1. Лашнева В. В., Крючков Ю. Н., Сохань С. В. Биокерамика на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 1998. - № 11. - С. 26 - 28.
2. Материаловедение в стоматологии. – М., Медицина, 1984. – 424 с.
3. О проблемах получения оксидной керамики с регулируемой структурой / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов, Н. Б. Мамаева и др. // Огнеупоры. 1993. - № 5. – С. 11-15.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНАЛОГА ИМПОРТНОЙ ДЕТАЛИ**

*А.А. СОСНОВСКАЯ, Е.А. ДАРЕНСКАЯ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

### **RESEARCH OF STRUCTURE AND MATERIAL PROPERTIES FOR CREATION ANALOG OF IMPORT DETAIL**

*A.A. SOSNOVSKAYA, E.A. DARENSKAYA*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: [darenskaya@tpu.ru](mailto:darenskaya@tpu.ru)

**Annotation.** The article describes the research of the seal material of the recombinant apparatus for creation a quality analog of import detail. The phase composition and properties of the material are determined. It is found that the material part is the pseudo- $\alpha$ -titanium alloy VT-4.

С началом украинского кризиса страны Запада ввели против России санкции, направленные на определенные сектора российской экономики. В ответ на это Россия взяла курс на импортозамещение. В Томске проблемы импорта из стран, поддерживающих санкции, актуальны. Закупки комплектующих для ремонта оборудования зарубежного производства, которым оснащены научно-исследовательские институты и лаборатории вузов Томска, в современных условиях затруднительны.

Самым важным при решении этой проблемы является подбор материала для изготовления детали. При этом необходимо учитывать условия её работы, а также характеристики оригинального материала. Проблема заключается в том, что в паспорте оборудования обычно не указаны марки материалов, из которых изготовлены компоненты.

В связи с этим целью работы является исследование материала детали и установление его марки для создания качественного аналога импортного изделия из доступного сырья.

Структуру материала исследовали на металлографическом микроскопе ЛабоМет-И с системой визуализации. Фазовый состав материала определяли на дифрактометре ДРОН-4М по стандартным методикам [1], съемкой дифрактограмм в  $\text{Co-K}_\alpha$  излучении. Измерение твердости проводили с помощью прессы Бринелля, нагрузка  $P=750$  кгс и диаметр шарика  $D=5$  мм. Определение модуля упругости и нанотвердости проводил на приборе Nano Indenter G 200.

Предварительный осмотр показал (рисунок 1), что деталь представляет собой металлическое кольцо бело-серебристого цвета. Это позволило сделать предположение, что деталь может быть изготовлена из одного из следующих материалов: нержавеющей стали, титанового или алюминиевого сплава.

Первым шагом идентификации материала было определение плотности образца. Расчёт плотности образца проводили по формуле

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

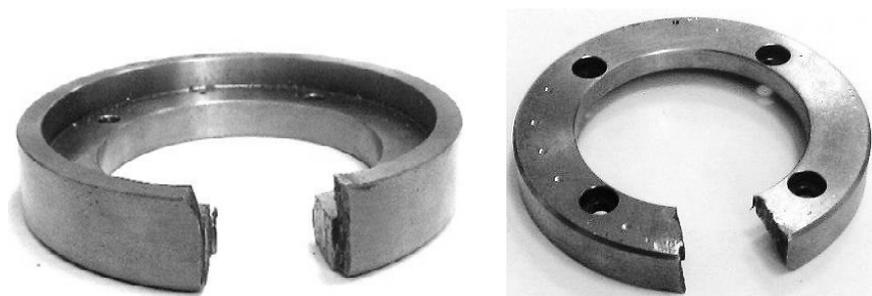


Рисунок 1 – Исследуемая деталь

Сравнение значений плотности материала образца ( $\rho=4,83$  г/см<sup>3</sup>) и плотностей железа, титана и алюминия (таблица 1) показало, что исследуемый материал имеет плотность, близкую плотности титана ( $\rho=4,54$  г/см<sup>3</sup>).

Таблица 1 – Плотность исследуемого образца и металлов

$\rho, \text{ г/см}^3$			
исследуемый образец	железо	титан	алюминий
<b>4,83</b>	7,8	<b>4,5</b>	2,71

Фазовый состав устанавливали, сравнивая параметры рефлексов от исследуемого образца с параметрами рефлексов известных веществ, уделяя особое внимание титану, железу, алюминию и их сплавам. Результаты рентгеноструктурного анализа позволяют утверждать, что основной фазой исследуемого материала является  $\alpha$ -титан, а также есть небольшие рефлексы  $\beta$ -титана (рисунок 2).

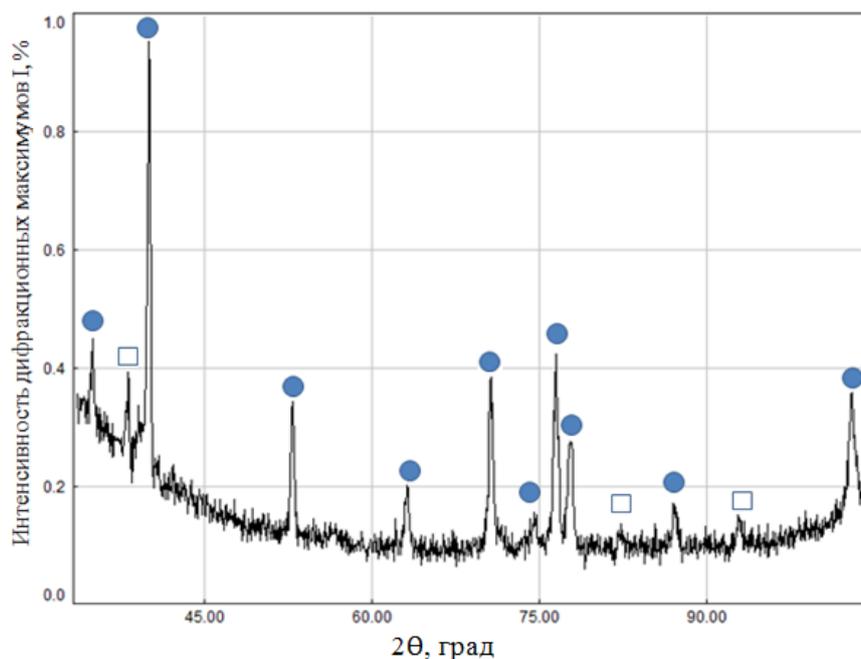


Рисунок 2 – Дифрактограмма исследуемого образца (● -  $\alpha$ -Ti, □ -  $\beta$ -Ti)

Исследуя микроструктуру образца (рисунок 3 а), удалось установить значительное сходство структуры материала детали со структурами типичных представителей псевдо  $\alpha$ -сплавов титана. Внутренняя структура деформированной  $\alpha$ -фазы образца довольно сложна и неоднородна. Согласно данным [2], значительная локальная неоднородность обусловлена небольшой степенью  $\alpha+\beta$ -деформации (<50 %), она увеличивается при увеличении температурного интервала  $\alpha+\beta$ -деформации, и выражается в чередовании участков с  $\alpha$ -пластинами, деформированными в резко различной степени. Средний размер зерна  $d_{ср}=16,9$  мкм. В деформированных  $\alpha$ -пластинах исследуемого образца наблюдаются двойники деформации (рисунок 3 б). Крупные двойники в виде узких длинных полос пересекают  $\alpha$ -зерна и целые пачки  $\alpha$ -пластин. Толщина двойников составляет 0,9–1,5 мкм, длина 5–20 мкм.

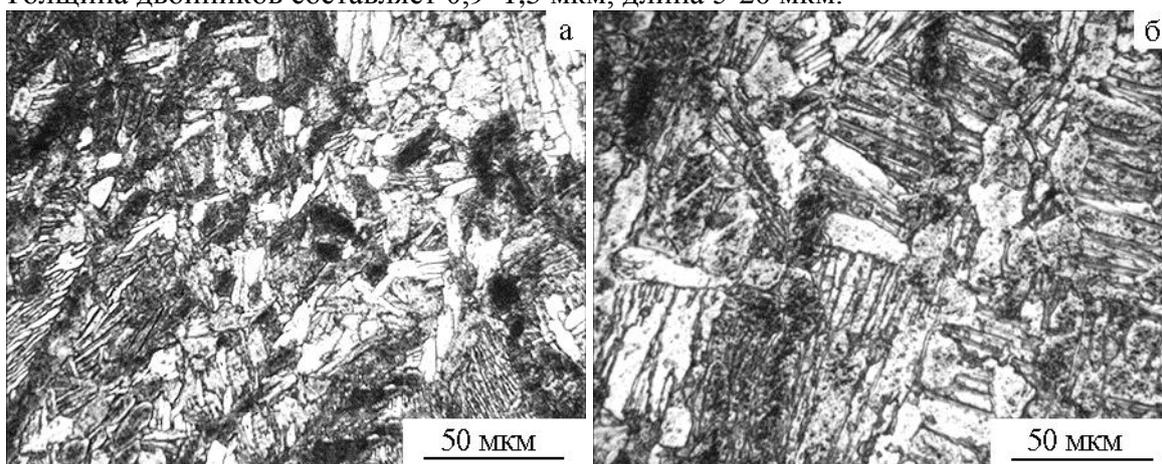


Рисунок 3 – Микроструктура: а) исследуемого образца, б) псевдо  $\alpha$ - сплава титана

Рентгеноструктурный и металлографический анализы позволили установить, что исследуемый материал – псевдо  $\alpha$ -сплав титана. Для уточнения марки определяли свойства исследуемого материала.

Полученные экспериментальные данные твердости по Бринеллю образца  $HV=273,6 \text{ кг/мм}^2$  близки по значениям твердости  $HV$  деформируемых титановых сплавов: ВТ-4 – 207-285  $\text{кг/мм}^2$ , ВТ20 – 255-341  $\text{кг/мм}^2$ .

Характер деформации поверхности при наноиндентировании – упруго-пластический, так как происходит частичное восстановление поверхности после снятия нагрузки. Среднее значение модуля упругости составило 137 ГПа, что превышает модуль упругости титана на 25 ГПа. Повышенное значение модуля Юнга, вероятно, обусловлено содержанием в сплаве 5-7 % алюминия. Согласно [3], алюминий является  $\alpha$ -стабилизатором, его наличие в сплаве способствует повышению жаропрочности, прочности, а также модуля упругости.

Сопоставив все полученные данные (таблица 2), можно идентифицировать материал исследуемой детали как титановый сплав ВТ-20.

Таблица 2

Критерии сравнения	Исследуемый материал	ВТ-20
Класс по структуре	псевдо $\alpha$ -сплав титана	псевдо $\alpha$ -сплав титана
$HV$	271	255-341
$E$ , ГПа	137	112

#### Выводы

1. Определены структура и свойства исследуемого материала.
2. Материал идентифицирован как псевдо  $\alpha$ -сплав титана ВТ-20.
3. Результаты работы позволят изготовить в Томске идентичную оригиналу деталь.

#### Список литературы

1. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002, 360 с.
2. Борисова Е.А., Бочвар Г.А., Брун М.Я, Глазунов С.Г. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. М., Металлургия, 1980. 464с.
3. Шипша В.Г. Титан и титановые сплавы /Металлы и сплавы: справочник / В. К. Афонин, Б. С. Ермаков, Е. Л. Лебедев, др., Ю. П. Солнцев. – СПб.: Профессional: Мир и Семья, 2003 .

## ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ CU-O

*А.И. ЦИММЕРМАН, Ю.Л. ШАНЕНКОВА, М.И. ГУКОВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Энергетический институт  
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

## INFLUENCE OF GASEOUS ATMOSPHERE ON PLASMA DYNAMIC SYNTHESIS PRODUCT IN CU-O SYSTEM

*A.I. TSIMMERMAN, YU.L. SHANENKOVA, M.I. GUKOV*

National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of Power Engineering  
E-mail: [alextsimmer@yandex.ru](mailto:alextsimmer@yandex.ru)

*Annotation.* High-temperature superconductive material are widely investigated due to a large number of application areas. Copper oxide is one of the most important component in these products. This paper shows the results in synthesis of ultradispersed copper oxide in the system based on coaxial magnetoplasma accelerator. The influence of gaseous atmosphere on phase content of the final product was investigated to find the best one for copper oxide yield. Using the pure 100 % volume oxygen atmosphere increase the yield of copper oxide (II) up to 94 %.

Сверхпроводники – это материалы, в которых при охлаждении до некоторой критической температуры резко уменьшается удельное сопротивление до нуля. В 1911 году Каммерлинг-Оннес впервые наблюдал резкое падение электрического сопротивления ртути при температуре ниже 4,1 К, это явление получило название сверхпроводимости [1]. В 1986 году Карл Мюллер и Георг Беднорц совершили грандиозный прорыв, открыв новый тип сверхпроводников, получивших название высокотемпературных [2,3]. Главной заслугой данного открытия было доказательство того, что соединения на основе оксидов меди являются высокотемпературными сверхпроводниками, причем в зависимости от структуры, процентного содержания и фазы связи Cu-O можно повысить критическую температуру перехода материала в сверхпроводящее состояние. Известно, что критическую температуру перехода материала в сверхпроводящее можно увеличить до 165 К [4]. Оксид меди (II) – один из основных компонентов, благодаря которому достигаются высокие значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

CuO является полупроводником p-типа с узкой запрещенной зоной (1,2 эВ) [5]. Он используется в газовых датчиках, биосенсорах, фотодетекторах, магнитных носителях, фотокатализе и др. [5]. Проблема синтеза нанодисперсного оксида меди CuO с высоким процентным содержанием (до 95 %) хорошо известна [6]. Применяемые на сегодняшний день методы в основном базируются на использовании сложных химических процессов. При этом синтез оксидов меди, получаемых данными способами, с наноразмерной структурой является актуальной проблемой.

В данной работе была рассмотрена возможность получения ультрадисперсного порошка CuO с помощью плазмодинамического метода и исследованы его характеристики. Данный способ синтеза основан на использовании импульсного сильно-точного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) эрозийного типа [7]. Благодаря данной установке, возможно получение нанодисперсных порошков различного химического состава [8]. Достоинствами данного метода являются: быстрое действие, экологичность и простота. Дисперсность получаемых продуктов

является достаточно низкой, а чистота выхода продукта, полученного данным методом, может достигать 99% [9].

Синтезированный продукт плазмодинамического метода анализировался следующими современными методами: методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM 3000), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000), а также с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (Philips CM 12).

На рисунке 1 представлены SEM-снимки дисперсного продукта плазмодинамического синтеза при помощи сканирующей электронной микроскопии. Данные снимки получены при увеличении  $\times 5000$ . По данным снимкам видно, что синтезированный порошок сильно агломерирован и средний размер данных агломератов составляет около 20 мкм. Стоит отметить, что данный вид анализа не дает полной визуализации и данных о размерах и фазовом составе полученного продукта, поэтому дальнейшее изучение производилось методом рентгеновской дифрактометрии.

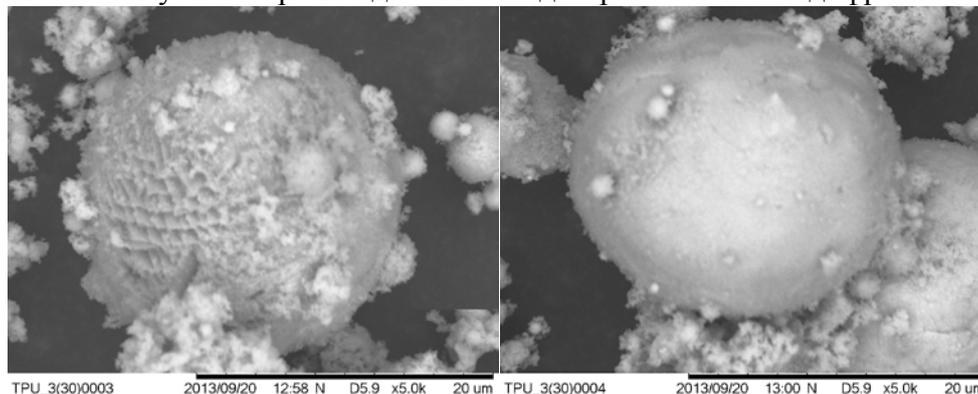


Рисунок 1. SEM-снимки синтезированного материала

Данные рентгеновской дифрактометрии (XRD-картины) полученного продукта плазмодинамического синтеза представлены на рисунке 2. Идентификация фаз осуществлялась с использованием программной среды PowderCell 2.4 и баз структурных данных PDF2+ и PDF4. С целью проведения сравнительного анализа, рентгеновские дифрактограммы взяты с трех экспериментов, которые проводились в различных атмосферах (воздух с кислородом, азот с кислородом, чистый кислород). В полученных результатах анализа были идентифицированы следующие кристаллические фазы: Cu (SPGR Fm3m, cubic), CuO (SPGR Cc, monoclinic), Cu<sub>2</sub>O (SPGR Pn-3m, cubic), CuO<sub>19</sub> (SPGR P 2\_1 2\_1 2\_1, rhombic) и Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (SPGR P1, triclinic).

Эксперимент, дифрактограмма которого представлена на рисунке 2а, проводился в атмосфере кислород-воздух (50%/50%) (продукт № 1). По полученным данным видно, что в продукте преобладает кристаллическая фаза CuO, однако в фазовом составе также присутствует фаза гидратированного гидроксида меди Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, образование которой является следствием проведения эксперимента в воздухе.

Во втором эксперименте (продукт № 2) атмосфера состояла на 80% из кислорода и 20% из азота. По дифрактограмме заметно, что в данном эксперименте отсутствует ненужная фаза в продукте плазмодинамического синтеза – Cu(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, однако оксид меди идентифицировался двумя фазами: CuO<sub>19</sub> (ромбоэдрическая

структура) и CuO (моноклинная структура). Также стоит отметить, что, сравнивая дифрактограммы второго опыта с первым и третьим, можно заметить рост интенсивности рефлексов фазы оксида меди (I), а рефлексы фазы оксида меди (II), наоборот, уменьшаются. Возможно это связано с присутствием азота в рабочей камере-реакторе при проведение эксперимента.

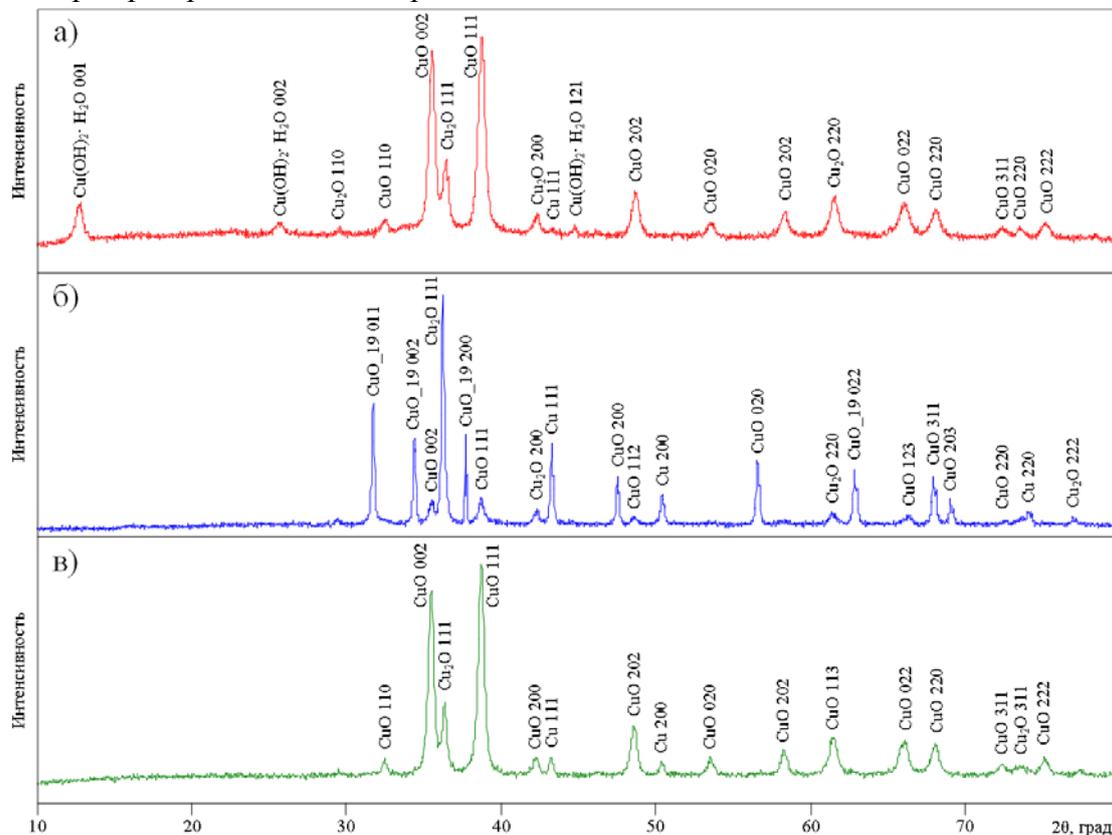


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных материалов

В третьем эксперименте, дифрактограмма которого изображена на рисунке 2в (продукт № 3), атмосфера состояла из чистого кислорода. Заметно значительное уменьшение фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и увеличение фазы  $\text{CuO}$ , а также полное отсутствие гидратированного гидроксида меди и других лишних примесей. С помощью программы PowderCell 2.4 было подсчитано процентное содержание всех кристаллических фаз в продукте № 3. Таким образом, процентное содержание идентифицируемых фаз распределилось следующим образом:  $\text{CuO}$  – 94 %,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – 4,5 % и  $\text{Cu}$  – 1,5 %.

Для подтверждения рентгеноструктурного анализа полученный продукт исследовался на просвечивающем электронном микроскопе. На рисунке 3 представлены светлопольные и темнопольные рисунки, а также дифракционная картина синтезированного продукта № 3. Размер частиц полученного материала варьируется от ~50 нм до ~200 нм. Большинство частиц-кристаллитов имеют геометрически правильные формы с прямолинейными ребрами и плоскими гранями. Электронная дифракция с выделенной области (SAED) имеет точечный характер. Подавляющее большинство рефлексов относится к отражениям на плоскостях кристаллитов  $\text{CuO}$ . Данный анализ является полным подтверждением XRD-картины.

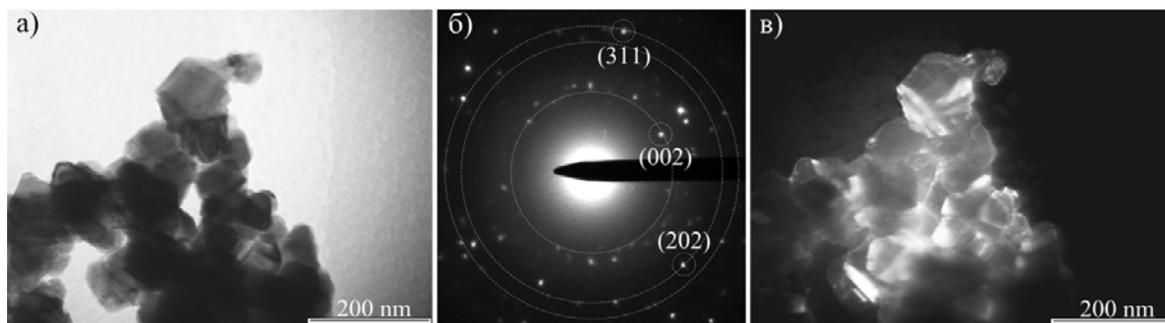


Рисунок 3. ТЕМ-снимки продукта № 3. а) светлопольный снимок; б) дифракционная картина; в) темнопольный снимок

### Заключение

В работе была экспериментально показана возможность получения нанодисперсного оксида меди (II) в системе, основанной на использовании коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами. Установлено, что для получения продукта с наибольшим содержанием данной кристаллической фазы, синтез необходимо осуществлять в чисто кислородной среде, это позволяет повысить выход CuO до ~94 %, при этом размер частиц варьируется от ~50 нм до ~200 нм.

### Список литературы

1. Храмов Ю. А. Камерлинг-Оннес Гейке // Физики: Биографический справочник / Под ред. А. И. Ахиезера. – Изд. 2-е, испр. и дополн. – М.: Наука, 1983. – 400 с.
2. Гинзбург В.Л., Андрюшин Е.А. Сверхпроводимость. – М.: Альфа-М, 2006. – 112 с.
3. Беднорц И.Г., Мюллер К.А. // Успехи физ. наук. – 1988. – Т. 156, вып. 2. – С. 323-346
4. Monteverde M., Acha C., Núñez-Regueiro M., Pavlov D.A., Lokshin K.A., Putilin S.A. and Antipov E.V. High-pressure effects in fluorinated  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  // IOPScience – 2005. № 72 (3). – P. 458-464
5. Qiaobao Zhang, Kaili Zhang, Daguo Xu, Guangcheng Yang, Hui Huang, Fude Nie, Chenmin Liu, Shihe Yang. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // Progress in Materials Science. – 2014. № 60. – P. 208–337
6. Ananth A., Dharaneedharan S., Neo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance // Chemical Engineering journal. – 2015. № 262. – P. 179–188
7. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубликовано 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6 с.
8. Pak, A., Sivkov, A., Shanenkov, I., Rahmatullin, I., Shatrova, K. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 48, pp. 51-55
9. Sivkov, A.A., Rakhmatullin, I.A., Makarova, A.F. Plasmadynamic synthesis of boron carbide upon the interaction of counter jets of boron carbon electrodischarged plasma Nanotechnologies in Russia 9 (11-12), pp. 674-681

# ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\gamma$ – $Al_2O_3$ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВАКУУМНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*ХРУСТАЛЕВА К.А.*

Томский политехнический университет, г. Томск, 635050, пр. Ленина, 30

*E-mail:* [k.khrustaleva@gmail.com](mailto:k.khrustaleva@gmail.com)

## INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF $\gamma$ – $Al_2O_3$ PRODUCED BY VACUUM SPRAY METHOD

*KHRUSTALEVA K.A.*

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

*E-mail:* [k.khrustaleva@gmail.com](mailto:k.khrustaleva@gmail.com)

**Abstract.**  $\gamma$  –  $Al_2O_3$  powders obtained by vacuum spray method were studied. The influence of temperature treatment on phase composition, surface morphology and specific surface were studied. Adsorptive properties of these powders were determined. It has been found that the powders obtained by vacuum spray method have significant capacity to adsorb anionic dye eosin.

### **Введение**

Порошки оксида алюминия и систем на его основе нашли применение во многих сферах, таких как производство керамики с добавками нанопорошков, сорбентов и катализаторов [1-3]. Структура и свойства данных порошков обуславливают их необычные свойства: механические, физико-химические, проявляющиеся как индивидуально, так и при взаимодействии с другими веществами.

В настоящее время очень перспективно направление поиска и разработки новых сорбентов с электроположительным зарядом поверхности для сорбции микроорганизмов и вирусов [4]. Активный оксид алюминия ( $\gamma$  –  $Al_2O_3$ ) является перспективным материалом для использования его в качестве сорбента. Целью данной работы является изучение адсорбционных свойств оксида алюминия, полученного методом вакуумного распыления.

### **Экспериментальные методики**

#### *1. Получение $\gamma$ – $Al_2O_3$*

Получение активного оксида алюминия проводили методом распылительной сушки с помощью аппарата NanoSprayDryerB-90 (Швейцария) и параллельно химическим осаждением (для сравнения). Получившийся продукт подвергали термообработке 4 ч при температурах 550 °С, 600 °С, 700 °С.

Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра XRD - 7000S Shimadzu (Япония). Исследование морфологии полученных образцов проводилось на растровом микроскопе «NeoScoreJCM-6000», просвечивающем микроскопе «JEM-2100F». Определение удельной поверхности образцов проводилось методом тепловой десорбции газов с помощью прибора «Sorbi®-M». Распределение частиц по размерам изучено методом лазерной дифракции на анализаторе SALD-7101 в дистиллированной воде и изопропиловом спирте.

#### *2. Изучение сорбционных свойств*

При изучении адсорбционных свойств оксида алюминия использовался статический метод сорбции из растворов. Адсорбцию проводили при комнатной тем-

пературе. В качестве модельного адсорбата был выбран анионный краситель эозин ( $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$ ). Исходную и равновесную концентрации адсорбатов определяли фотометрически с использованием спектрофотометра (Pd Spectrophotometer, Япония) при длине волны 490 нм, соответствующей максимуму поглощения [5].

### Обсуждение результатов

В работе была получена серия образцов в виде порошков, данные о фазовом составе которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Параметры и характеристики полученных образцов

№ образца	Метод получения	Т отжига, °С	Размер ОКР, нм	Фазовый состав
1	Распылительная сушка	550	9,48	$\gamma - Al_2O_3$
2	Химическое осаждение	550	9,49	
3	Распылительная сушка	600	9,49	
4	Химическое осаждение	600	9,49	
5	Распылительная сушка	700	9,19	
6	Химическое осаждение	700	9,46	

Из данных таблицы 1 очевидно, что все образцы представляют собой  $\gamma - Al_2O_3$ , а размер ОКР примерно равен для порошков, полученных разными методами.

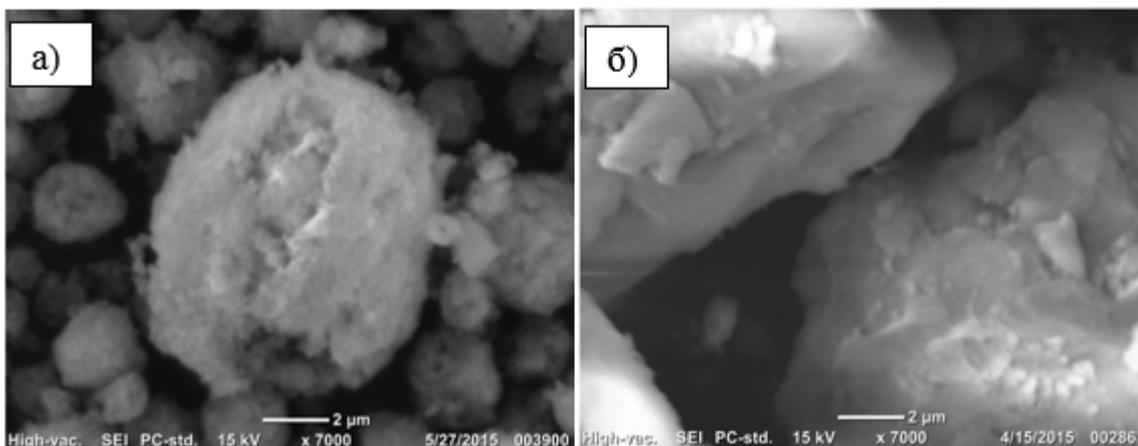


Рисунок 1 – СЭМ - изображения частиц порошка: а - полученного методом вакуумного распыления (термообработка при 550 °С); б - полученного методом химического осаждения (термообработка при 550 °С)

На рисунке 1, а изображены частицы порошка, полученного на распылительной сушке. Частицы имеют форму близкую к сферической и рыхлую поверхность, частицы агломерированы, размер агломератов находится в интервале 0,5 – 3 мкм. Частицы, полученные методом химического осаждения (рис.1, б) характеризуются неправильной геометрической формой и выглядят более плотными по сравнению с частицами, полученными вакуумным распылением, частицы значительно агломерированы, размер агломератов выше по сравнению с частицами, полученными на распылительной сушке.

В таблице 2 приведено значение удельной поверхности полученных образцов.

Таблица 2 - Величина удельной поверхности образцов

Вакуумная распылительная сушка			Химическое осаждение		
№	T, °C	S, м <sup>2</sup> /г	№	T, °C	S, м <sup>2</sup> /г
1	550	216	2	550	204
3	600	177	4	600	200
5	700	161	6	700	158

Образцы, полученные как распылительной сушкой, так и химическим осаждением характеризуются значительной удельной поверхностью. С ростом температуры прокаливания величина удельной поверхности убывает вследствие кристаллизации порошков.

На рисунке 2 приведено распределения частиц по размерам для порошка, полученного на распылительной сушке (рис.2, а) и химическим осаждением (рис.2, б). Распределения носят мономодальный характер. Из данного распределения был определен средний диаметр частиц порошка, а также модальный диаметр (диаметр преобладающей фракции), данные приведены в таблице 3.

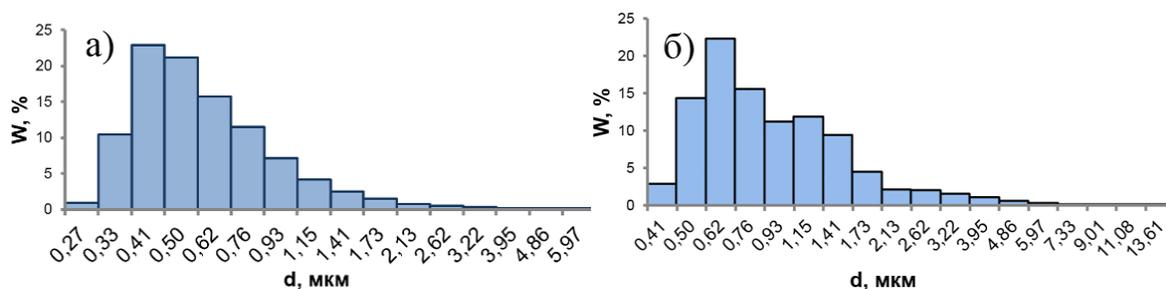


Рисунок 2 - Гистограммы распределения частиц по размерам: а – образец, полученный на распылительной сушке (термообработка при 600 °C); б – образец, полученный методом химического осаждения (термообработка при 600 °C)

Таблица 3 – Результаты гранулометрического анализа

Распылительная сушка		Химическое осаждение	
d <sub>ср</sub> , мкм	3,96	d <sub>ср</sub> , мкм	2,60
d <sub>мод</sub> , мкм	0,63	d <sub>мод</sub> , мкм	0,41

Метод лазерной дифракции определяет размер агломератов, модальный размер частиц может быть преувеличен. Даже использование ультразвуковой обработки не позволяет добиться полной деагломерации частиц.

Все синтезированные образцы оксида алюминия адсорбируют краситель эозин из водного раствора.

Из рисунка 3, а видно, что образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 700 °C, адсорбируют большее количество эозина (C<sub>0</sub>=4мг/л), чем аналогичные образцы, полученные химическим осаждением. Наибольшую величину адсорбции показывает образец, полученный на распылительной сушке с термообработкой 700°C.

При C<sub>0</sub> = 8 мг/л образцы, полученные на распылительной сушке и прокаленные при температуре 550 и 600 °C, адсорбируют большее количество эозина, чем аналогичные образцы, полученные химическим осаждением (рис.3, б). Наибольшую

величину адсорбции показывает образец, полученный химическим осаждением с термообработкой 700°C.

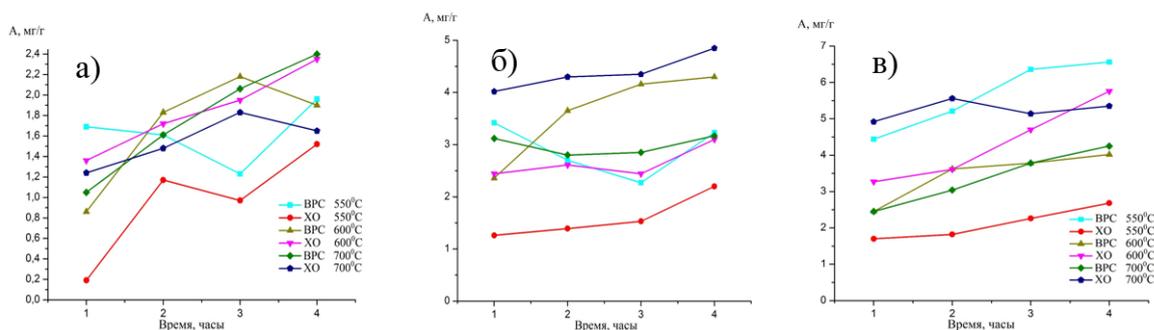


Рисунок 3 – зависимость величины адсорбции озона от времени: а –  $C_0$  озона 4 мг/л; б –  $C_0$  озона 8 мг/л; в –  $C_0$  озона 12 мг/л

Образцы, полученные химическим осаждением имеют большое значение адсорбции при  $C_0 = 12$  мг/л. Однако, образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550 °C показывает наибольшее значение адсорбции из всех исследованных образцов.

Образец, полученный распылительной сушкой и прошедший термообработку при 550 °C характеризуется наибольшим значением адсорбции из всех исследованных образцов. Этот образец (№ 1) имеет и самое большое значение величины удельной поверхности – 216 м<sup>2</sup>/г.

### Выводы

1. Методом вакуумного распыления получены образцы порошков  $\gamma - Al_2O_3$  с удельной поверхностью от 161 до 216 м<sup>2</sup>/г.
2. С увеличением температуры прокалики от 550-700 °C происходит укрупнение частиц порошка, и как следствие, уменьшение удельной поверхности образцов.
3. Образцы обладают значительной способностью к адсорбции анионного красителя озона, что говорит о положительном заряде поверхности частиц порошка.
4. Образец № 1 характеризуется наибольшим значением адсорбции.

### Список литературы

1. Способ получения активного оксида алюминия: патент Рос. Федерации № 2259232; опубл. 27.08.2005, Бюл №3.
2. Способ получения пористого оксида алюминия: патент США №3664970 B01J 23/50, B01J 23/66; опубл. 05.23.1972.
3. Способ получения активного оксида алюминия: патент Рос. Федерации № 2473468; заявл. 31.05.2011; опубл. 27.01.2013, Бюл №3.
4. The adsorption of microorganisms on fibrous sorbent with pseudoboehmite particles. Lozhkomoev A.S., Glazkova E.A., O, Svarovskaya N. // Modern problem of science and education, №2, 2013
5. Галанов А.И. Юрмазова Т.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах // Известия Томского политехнического. - 2010. - №3. - С. 29-33.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СВЕТОДИОДОВ НА ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

Е.А. МАЛАЕВА, А.Е. ЦЕЛОВАЛЬНИКОВА,  
г. Томск, ТУСУР, 8 913 110 7837,

Научный руководитель: С. В. Смирнов, д.т.н., г. Томск, ТУСУР  
[katrina.malaeva@bk.ru](mailto:katrina.malaeva@bk.ru)

The results of the study of the electrical characteristics of the LED heterostructure with the forced-test, at long current supply. Changes of parameters. CVC and CV characteristics are sensitive to degradation of the semiconductor light source during the forced testing and can be recommended for use for the evaluation of the quality of products.

Светодиоды уже стали источниками света, которые производятся в промышленных масштабах. Они отличаются миниатюрностью, прочностью, надежностью, хорошими оптическими характеристиками и высоким квантовым выходом излучения.

Важной особенностью полупроводниковых источников света является то, что, в отличие от традиционных ламп, через 50-100 тысяч часов не выходят из строя. Наблюдается лишь постепенное снижение их светового потока. Переход на светодиодное освещение поможет решить проблему энергосбережения, связанную с экономикой и охраной окружающей среды. Это перспективное решение по созданию и разработке твердотельных источников света является одной из самых горячих тем во всем мире, что объясняется огромными средствами, которые вкладываются в эту область.

Для определения срока службы полупроводниковых источников света применяют форсированные испытания при повышенных режимах эксплуатации, например повышенных токах. Для оценки происходящих при этом процессов деградации используется анализ вольт-фарадных и вольт-амперных характеристик, что и является основной задачей данной работы.

Исследования проводились с помощью измерителя импеданса Е7-20, компьютерная обработка результатов проводилась с помощью программы написанной для этого прибора «Измеритель ВАХ, ВФХ. Анализатор Rs».

Для исследования были выбраны сверхяркие светодиоды фирмы ОАО НИИПП типа КИПД – 154А белого свечения.

В таблице 1 приведены характеристики светодиодов при  $T = 25^\circ \text{C}$  и  $I = 20 \text{ mA}$ .

Таблица 1 - Характеристики светодиодов

№	U <sub>прям</sub> , В			I <sub>обрат</sub> , mA
	min	T <sub>вр</sub>	max	max
C470EZ290-Sxx00	2.7	3.2	3.7	2
C505EZ290-S8500	2.7	3.2	3.7	2
C527EZ290-S7000	2.7	3.2	3.7	2

Измерения проводились на частоте 1 кГц. На рисунке 1 представлена ВАХ испытуемых источников света.

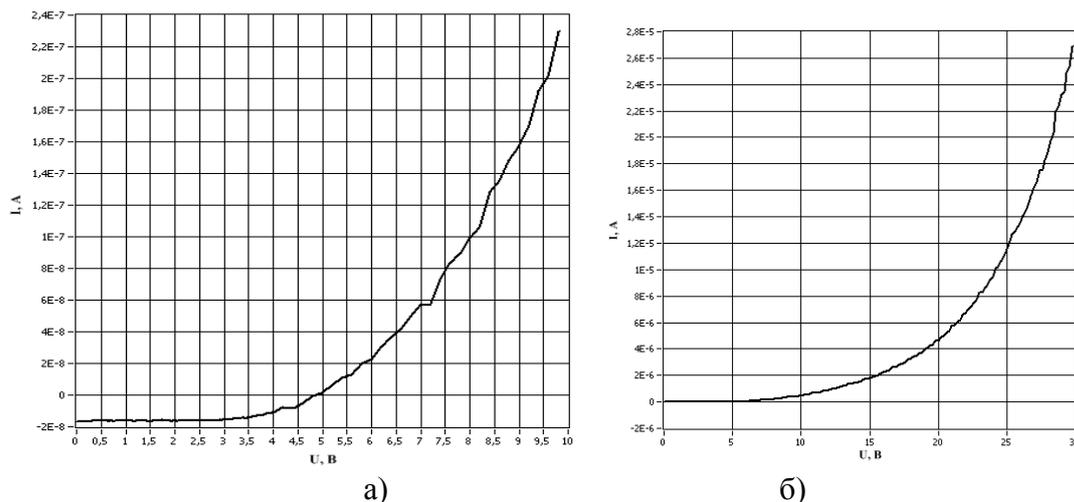


Рисунок 1 - ВАХ при обратном смещении (а), ВАХ светодиодов после 2-х часов подачи тока 100 мА (б)

На рисунке 2 представлена ВФХ светодиодов после 2-х часовых испытаний при прямом токе 100 мА.

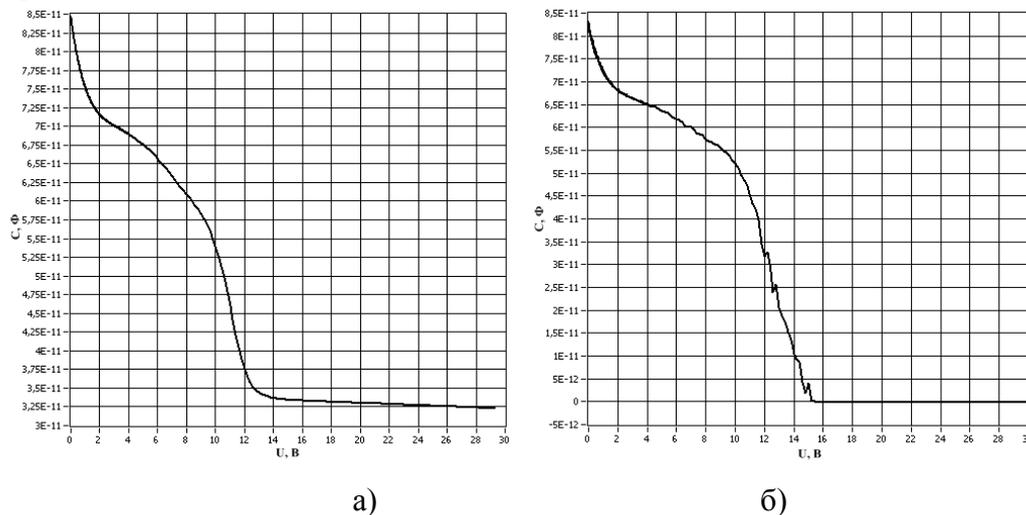


Рисунок 2 - ВФХ при обратном смещении (а), ВФХ светодиодов после 2-х часов подачи тока 100 мА (б)

Из ВАХ видно, что после испытаний светодиод начинает изменять свои параметры, наиболее сильные отличия наблюдаются в промежутке от 12 В до 22 В.

Измеряя ВФХ, вычислили профиль концентрации свободных носителей  $N(x)$ , который для неоднородного полупроводника зависит от глубины  $x$ , на которую проникает объемный заряд.

$$N(x) = C^2 2U / \epsilon \epsilon_0 S^2 q;$$

где  $C$  – емкость,  $U$ -напряжение,  $\epsilon = 5,28$  (для GaInN),  $\epsilon_0$ - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $S$  – площадь барьера ( $S = 0,0784 \text{ м}^2$ ) $q$ -заряд электрона.

$$x = \epsilon \epsilon_0 S / C;$$

где  $x$ - глубина на которую проникает объемный заряд.

На рисунке 3 представлен профиль концентрации.

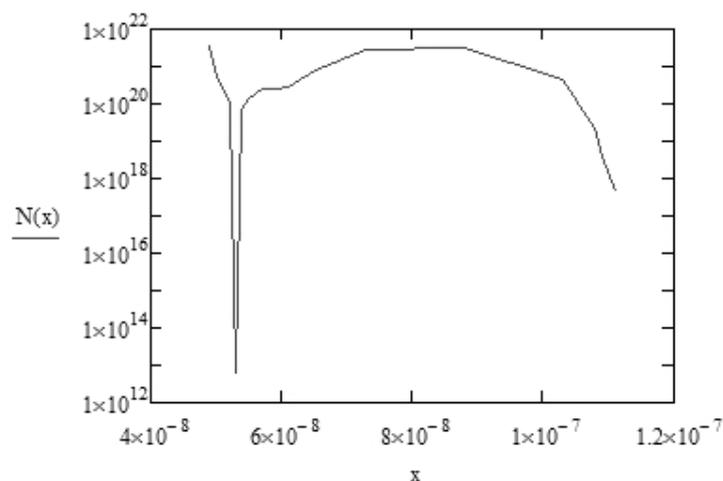


Рисунок 3 - Зависимость профиля концентрации от глубины

В результате испытаний при повышенном токе происходят физико-химические изменения. ВАХ и ВФХ проявляют чувствительность к деградации полупроводниковых источников света при форсированных испытаниях и могут быть рекомендованы к использованию для оценки качества изделий.

#### Список литературы

1. Шуберт Ф.Е. Светодиоды/ пер.с англ. под редакцией А.Э. Юновича - 2-е изд.- М.:ФИЗМАТЛИТ, 2008, - 496с.
2. Никифоров С. Почему светодиоды не всегда работают так, как хотят их производители. Статья // Компоненты и технология 7.-2005.

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
НОВЫХ ПОКОЛЕНИЙ  
В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

Сборник научных трудов  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ  
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ

Компьютерная верстка И.Э.Васильева

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета**